

N° 456-457-458 - NOVEMBRE-DÉCEMBRE-JANVIER 2020-2021

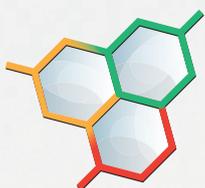
l'actualité chimique

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

**100 ANS DE
POLYMÈRES**

ÉCONOMIE
CIRCULAIRE

PRIX
PIERRE POTIER
DES LYCÉENS



SEIRICH

Évaluer le risque chimique



“L’outil de référence
pour **évaluer**
et **prévenir les**
risques chimiques
dans mon
entreprise”

Anura B.
Chef d’entreprise

Télécharger librement sur
www.seirich.fr



FRANCE
CHIMIE



EN PARTENARIAT AVEC
santé
famille
retraite
services



l'actualité chimique

Édité par la Société Chimique de France
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01 40 46 71 60 – scf@societechimiquedefrance.fr
www.societechimiquedefrance.fr
Directeur de la publication : Marc Taillefer
Partenariats : CNRS, Fondation de la Maison de la Chimie

RÉDACTION

28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris
Tél. : 01 40 46 71 64 – redaction@lactualitechimique.org
www.lactualitechimique.org

Rédactrice en chef : Patricia Pineau
Rédactrice en chef adjointe : Séverine Bléneau-Serdel
Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal
Responsable de L'Actualité Chimique Découverte :
Minh-Thu Dinh-Audouin
Rubrique Livres : Yves Dubosc
Abonnements : Martine Maman
Webmestre : Pierre Miquel

COMITÉ DE RÉDACTION

J. Barrault, X. Bataille, C. Bresson, J.-M. Campagne, P. Colombar, P. Dauban, C. de Novion, K. Fajerwerg, D. Fauque, J.-P. Foulon, J. Fourmier, N. Grifette, T. Hamaide, C. Houée-Levin, F. Launay, J. Livage, E. Marceau, V. Marvaud, M.-T. Ménager, C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, A.-V. Ruzette, S. Tencé, H. This, H. Toulhoat, L. Valade, P. Walter, S. Younes

Publication analysée ou indexée par :
Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ABONNEMENT

SCF, Martine Maman
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01 40 46 71 60
abonnement@lactualitechimique.org

FABRICATION

MAQUETTE : Redouane Sahih, sahih.redouane@gmail.com
Mag Design, www.magdesign.fr, mag.design@me.com
IMPRESSION, ROUTAGE : N. Fortin & ses fils imprimeurs
94800 Villejuif, fortimprimerie@wanadoo.fr

PUBLICITÉ

FFE, 15 rue des Sablons, 75116 Paris
Tél. : 01 53 36 20 40 – www.ffe.fr
aurelie.vuillemin@ffe.fr

ISSN version papier 0151 9093
ISSN version électronique 2105 2409

© SCF 2020 – Tous droits de reproduction réservés
Dépôt légal : novembre 2020

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans le but d'exemple ou d'illustration.



Une plongée dans un siècle de polymères

Le GFP, Groupe français d'études et d'applications des polymères, fête ses 50 ans et partage avec les lecteurs de *L'Actualité Chimique* l'histoire, les succès, les échecs, les promesses de ces matériaux que le grand public rassemble sous le vocable « plastiques », pas toujours justifié.

L'heure n'est pas à la critique mais à la célébration des avancées rendues possibles grâce aux travaux de chercheuses et chercheurs du monde entier, et il faut reconnaître l'influence de la chimie française dans cette épopée qui n'est pas finie.

Sous le nom générique de polymères se cachent une myriade de molécules, substances, matériaux, produits, applications, succès et... quelques critiques. Il ne s'agit pas de les éluder, mais d'apporter des solutions à leurs défauts ; les chercheurs s'y attellent avec intelligence et responsabilité.

Les polymères sont indispensables au quotidien pour la santé, le bien-être, les performances sportives, les moyens de transport, l'électronique... la liste est infinie.

Plus que jamais dépendants des chimistes

Dans la période que nous vivons, sous l'emprise de la pandémie Covid-19, les polymères sont omniprésents, et nous vous laissons jouer à en faire la liste et identifier leurs bienfaits. Plus sérieusement, le chaos sanitaire actuel remet les chimistes, et plus généralement les chercheurs et les enseignants, au cœur des solutions. Ce contexte devrait inciter à revoir les budgets alloués à l'enseignement et la recherche, vaste sujet d'actualité.

Que 2021 soit une belle année !

Vous recevez ce numéro quelques jours avant la fin de l'année ; alors toute l'équipe de *L'Actualité Chimique* et le Bureau de la Société Chimique de France vous souhaitent une lecture enrichissante, de joyeuses fêtes, une bonne santé, et une nouvelle année sereine et porteuse de grandes innovations nées dans des laboratoires de chimie – un vaccin par exemple, grâce à la créativité des scientifiques du monde entier.

Patricia Pineau
Rédactrice en chef

ÉDITORIAL	1
Une plongée dans un siècle de polymères, par P. Pineau	1
CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE	5
À propos de la sérine, par P. Avenas	5
LE GRAIN DE SEL DU RJ-SCF	6
Les prix Pierre Potier et Pierre Potier des lycéens 2020, par F. Le Floch et N. Griffete	6
À PROPOS DE	8
Comment les chimistes contribuent-ils à l'économie circulaire ?, par G. Chatel	8
Driving to green with various approaches to sustainability, par J. C. Warner	11
LE JUBILÉ DU GROUPE FRANÇAIS D'ÉTUDES & D'APPLICATIONS DES POLYMÈRES	13-191
<i>Coordinateurs : Sophie Guillaume, Vincent Ladmiral, Jean-François Gérard, Frédéric Peruch, Michel Bouquey, François Lequeux et Delphine Chan-Seng</i>	
100 ans de science des polymères, 50 ans du Groupe Français des Polymères, et les enjeux du siècle à venir, par J.-F. Gérard et S. Guillaume	13
Préambule à l'histoire des polymères, par D. Fauque	14
De l'aube des polymères au cinquantenaire du GFP, par M. Fontanille et J.-P. Vairon	17
Les polymères en 2020 : chiffres, challenges et innovations pour une économie circulaire, par T. Hamaide , G. Sudre et J.-M. Pujol	22
Quelques grandes familles de polymères	
Les polymères, aujourd'hui et demain, par M. Destarac et H. Cramail	30
Vers des polyesters biosourcés et recyclables, par F. Bonnet et P. Zinck	31
Les polyéthers, des polymères aux multiples applications industrielles, par N. Illy et V. Puchelle	37
Les polyamides : 80 ans et de plus en plus « verts », par F. Burel et J.-J. Flat	46
Les polyuréthanes, « couteau suisse » des matériaux polymères, par F. Méchin	53
Les polyoléfinés, « what else ? », par V. Monteil et C. Boisson	64
Les caoutchoucs : vers plus de performance, par C. Janin et F. Peruch	69
Les élastomères silicone thermoplastiques : un éternel recommencement, par F. Ganachaud	74
Les élastomères thermoplastiques : enjeux et perspectives, par J.-J. Flat , B. Testud et Q. Pineau	82
Les polymères thermodurcissables de structure : hier, aujourd'hui et demain, par J.-F. Gérard	88
Polymères et environnement, polymères écoresponsables, recyclage des polymères	
Les polymères biosourcés, vecteurs d'innovations et acteurs d'un développement durable, par L. Avérous et S. Caillol	95
Polymères éco-respectueux pour formulations cosmétiques, par M. Philippe , J. L'Haridon , J. Portal , S. Chodorowski et G.S. Luengo	101
Les membranes polymères, une réponse efficace aux problématiques environnementales présentes et à venir, par J.-F. Lahitte et J.-C. Remigny	108
Pollution des environnements terrestres et marins par les plastiques : sources, impacts et solutions, par S. Bruzard , M. Kedzierski , L. Soccalingame et M. Palazot	115
Les polymères dégradables sont-ils une solution pour l'environnement ?, par G. Camino et M. Negre	121
Le recyclage des matériaux plastiques : techniques, enjeux et avenir, par S. Duquesne	126
Le recyclage des plastiques et composites : une opportunité de croissance ?, par N. Logié , F. Pelascini et F. Ruch	133



Polymères : enjeux actuels et futurs

Les polymères de précision : du laboratoire à l'industrie, par J.-F. Lutz	138
Les polymères supramoléculaires : bilan et perspectives, par L. Bouteiller	141
De nouveaux procédés de préparation de photopolymères, par J. Lalevée, C. Dietlin, B. Graff, F. Morlet-Savary, G. Noirbent, F. Dumur et D. Gignes	145
Des polymères pour la production d'énergies, par G. Hadziioannou et E. Cloutet	151
Des polymères dans les batteries Li-ion aux batteries à électrolytes polymères, par L. Bernard, C. Liotard, R. Panariello, S. Lyonnard et L. Picard	155
L'électronique organique imprimée et flexible : l'apport des polymères, par W. Smaal, E. Cloutet et G. Hadziioannou	163
L'intelligence artificielle appliquée à la rhéologie et à la mise en œuvre réactive des polymères, par F. Castéran, K. Delage, P. Cassagnau, F. Chinesta, E. Cueto, A. Ammar et N. Garois	167
Les polymères et composites hautes performances : des matériaux extrêmes pour des applications extrêmes, par M. Glotin	173
Les polymères dans la santé : approches diagnostiques, thérapeutiques et théranostiques, par A. Favier, C. Ladavière et M.-T. Charreyre	180
Polymères bioactifs et implants biodégradables, par V. Migonney et C. Falentin-Daudré	186

RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT

192

Principes et substances actifs

Nouveaux principes actifs pharmaceutiques et nouvelles substances actives phytopharmaceutiques, par J. Fournier et J.-M. Paris	192
---	-----

EN BREF

196

LIVRES ET MÉDIAS

202

AGENDA

204

ACTUALITÉS DE LA SCF

205

UN POINT SUR

211

Fiche n° 81 : Les talents méconnus des bandes adhésives, par V. Leon	211
---	-----

INDEX 2020

site*

*L'index est disponible uniquement en format pdf, téléchargeable librement sur le site de la revue (lien dans le sommaire en ligne de ce numéro).



Couverture :

Tubes multicouches pour ligne essence automobile en Rilperm®, © Arkema.

Vous êtes nombreux à suivre fidèlement dans L'Actualité Chimique les « Clins d'œil étymologiques » de Pierre Avenas, qui nous conte chaque mois depuis près de sept ans les origines des mots de la chimie et leurs histoires, comme en témoignent les nombreux messages reçus.

*Après le succès de son livre **La prodigieuse histoire du nom des éléments**, voici la version anglaise de l'ouvrage !*

The amazing history of element names

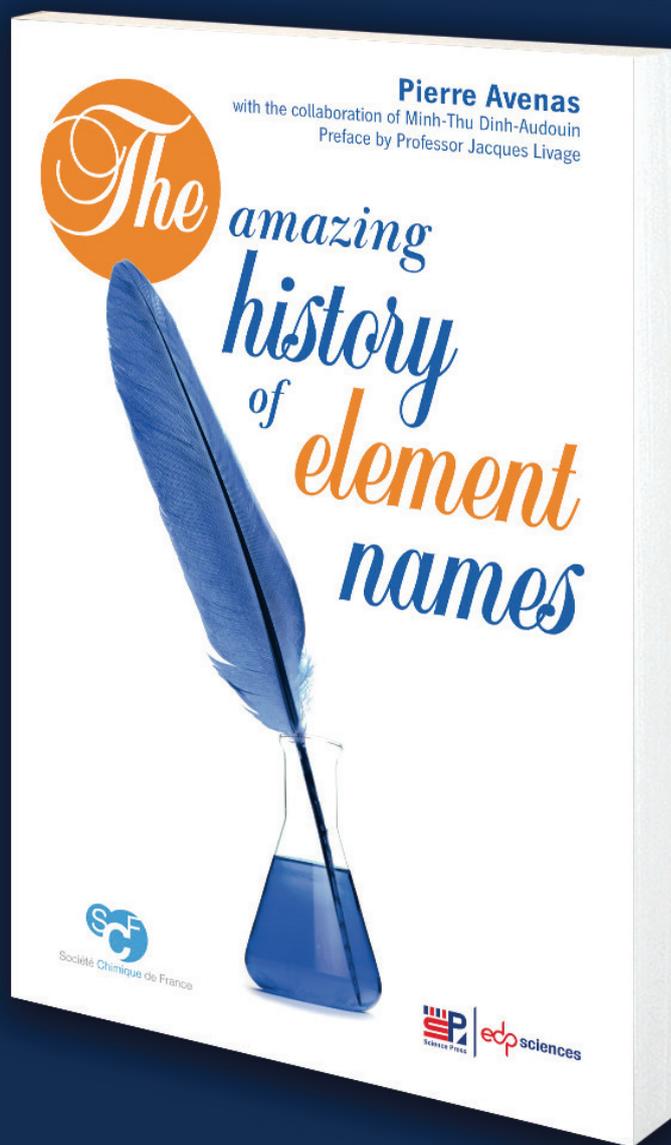
**Published on
26 October 2020**

A book by Pierre Avenas

*with the collaboration of Minh-Thu Dinh-Audouin
Preface by Jacques Livage*

ISBN: 978-2-7598-2464-9
272 colour pages
19 € incl. VAT public price

**Exclusively on
laboutique.edpsciences.fr**



What is the connection between planet Mars and Iron Man, nickel and the Seven Dwarves, or DNA, walnuts and Jupiter, fuchsine, the fox and Zorro, or even ammoniac and the god Amun?

This book tells the stories behind the naming of the elements, whether they are chemical elements of the Periodic Table, first published by Mendeleev in 1869, or organic elements which are components of DNA and RNA, as well as proteins, themselves elements of living kingdom, plants and animals. The book goes further, into materials and products which became essential elements of modern life.

Readers will learn that the names often refer to (or reveal) dreams and aspirations of men and women of their time. This truly amazing history of the names guides us through an incredible set of worlds: nature, astronomy, history, literature, journeys, and even takes in contributions from legends and mythology.



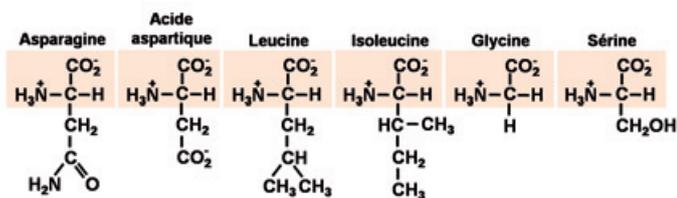
Société Chimique de France

edpsciences

laboutique.edpsciences.fr

À propos de la sérine

Les protéines sont des polymères omniprésents dans le monde du vivant. Ce sont des polycondensats d'acides aminés, dont les vingt principaux ont été découverts sur une période de 130 ans, de l'asparagine en 1805 à la thréonine en 1935. Mais sur la première moitié de cette période, seulement cinq acides aminés ont été découverts : l'asparagine, la leucine, la glycine, la tyrosine, dont les noms sont assez transparents, et la sérine, dont le nom a une étymologie plus compliquée.



L'asparagine, découverte dans l'asperge

En 1806, Vauquelin et son assistant Robiquet publient la « découverte d'un nouveau principe végétal dans les asperges », principe nommé l'année suivante par le chimiste anglais Thomas Thomson *asparagine*, du nom latin de l'asperge, *asparagus*, lui-même du grec *asp(h)aragos*, lié sans doute au verbe *spharageomai*, « se gonfler », à cause des bourgeons caractéristiques de ce végétal.

En 1827, un autre acide aminé, dérivé de l'asparagine, sera nommé *acide aspartique*, d'où viendra dans les années 1970 le nom d'un édulcorant, *aspartame*, de :

aspart(ic acid) (phenyl)al(anine) m(ethyl) e(ster).

La leucine blanche et la glycine sucrée

En 1820, le chimiste français Braconnot publiait une vaste étude des effets de l'acide sulfurique sur les « matières animales ». Il obtenait d'une part, avec « la fibre musculaire » de bœuf, « une matière blanche particulière, que [dit-il] je désignerai provisoirement par le nom leucine (λευκος, blanc) ». Ce nom *leucine* perdurera, d'où le nom de son isomère, *isoleucine*, acide aminé découvert et nommé en 1905 par le chimiste allemand Ehrlich. Braconnot obtenait d'autre part, avec la gélatine, une substance qu'il nommait à cause de sa saveur *sucré de gélatine*, substance renommée ensuite *glycocolle* et finalement *glycine* en 1846 par Berzelius, l'inventeur du mot *protéine* (en 1838, cf. *L'Act. Chim.* n° 453, juil.-août 2020).

Les découvertes suivantes furent celles de la tyrosine (du grec *turos*, « fromage », cf. *L'Act. Chim.* n° 450, avril 2020) et de la sérine, dont le nom pourrait faire penser à *sérum*, mais est en fait en rapport avec la soie.

La soie, une invention chinoise



La Chine est réputée pour sa production ancestrale de la soie sécrétée par le ver à soie, chenille du *bombyx du mûrier*. Le nom latin de la soie était *sericum*, dérivé de *Seres*, désignant « les Chinois » (déjà en grec, *Seres*). C'est de *sericum* que

vient en français, la consonne [k] s'étant adoucie en [j], le nom, *serge*, de l'étoffe de soie à l'origine, puis aussi de laine, d'un tissage particulier (le sergé).

Le fil de soie comporte une partie fibreuse constituée d'une protéine, la fibroïne, entourée d'une sorte de « colle » constituée d'une autre protéine, identifiée et nommée *Sericin* (d'où *séricine*), du latin *sericum*, « soie », en 1858 par le chimiste allemand Schlossberger (d'ailleurs à partir de fils d'araignées, de structure analogue à celle des fils des chenilles). De *sericum* vient le radical *séric(i)-* servant à former les mots comme *sériciculture*, ou les glandes *séricigènes* des insectes et araignées. En 1864, un autre chimiste allemand, E. Cramer, obtient par décomposition de la sérine « une très petite quantité de leucine, environ 5 % de tyrosine ; 10 % d'un corps cristallisable qu'il nomme sérine [en allemand *Serin*], mais pas de trace de glycocolle ». Le nom *sér-ine* est déduit de *séric(i)-ine* par une sorte d'apocope du radical, de même que *séricigraphie* sera abrégé à partir des années 1960 en *sérigraphie*.

Enfin, le nom de la soie en anglais, *silk*, provient du latin *sericum*, avec le glissement habituel du [r] au [l], tout comme dans les langues scandinaves (cf. danois *silke*) ou slaves (cf. russe *šilk*). Mais alors, d'où vient le mot français *soie* ?

Ne pas confondre la soie du ver à soie et la soie... de porc

Une *soie*, c'est aussi le poil long et raide d'un cochon ou d'un sanglier, qui se nommait en latin *saeta*, en bas latin *seta*, d'où vient *soie* (de porc). Ce mot s'est appliqué aussi au fil du ver à soie, alors qu'un objet en soie de porc n'a pourtant rien de soyeux. Ce transfert d'appellation se retrouve dans la plupart des langues romanes ainsi qu'en allemand, mais il n'y a guère qu'en français que c'est exactement le même mot, *soie*, dans les deux cas (cf. *tableau*).

latin	italien	français	allemand	anglais	latin
	→ seta	soie (du mûrier)	Seide		silk ← sericum
saeta	→ setola	soie (de porc)	Borste	bristle	

Épilogue

Pour la petite histoire, un médecin français avait proposé en 1846 de nommer l'albumine du sérum sanguin *sérine*, nom finalement abandonné pour *sérumalbumine*, ce qui a permis d'éviter une homonymie gênante. Et c'est aussi du sérum sanguin qu'a été isolée en 1948 la *sérotonine*, dont le nom a été dérivé de *sérum* et de *tonique* du fait de son action sur les vaisseaux sanguins. Aucun rapport donc entre *sérine* et *sérotonine*.

Pierre AVENAS*,
ex directeur de la R & D dans l'industrie chimique.

*pier.avenas@orange.fr

Les prix Pierre Potier et Pierre Potier des lycéens 2020

Un prix récompensant les innovations écoresponsables dans le secteur de la chimie

Mis en place en 2006 par le Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie et aujourd'hui porté par la Fondation de la Maison de la Chimie et France Chimie, le prix Pierre Potier a pour objectif d'encourager les initiatives en faveur du développement durable et de favoriser les démarches écoresponsables dans le secteur de l'industrie chimique (voir encadré). Les innovations des lauréats sont sélectionnées au travers de trois catégories :

- Conception, fabrication et commercialisation de produits en faveur de l'environnement et/ou du développement durable pour un progrès notable au profit de la société humaine ;
- Utilisation d'un procédé, processus ou système respectueux de l'environnement ;
- Création d'une entreprise ou d'une startup dont les technologies relèvent de la chimie verte.

En 2019, à l'occasion de l'Année de la chimie de l'école à l'université, le Ministère de l'Éducation nationale et de la Jeunesse et France Chimie ont décliné le prix en une nouvelle version, le prix Potier des lycéens. Il est remis par un panel de lycéens à l'entreprise qui propose, selon eux, l'innovation de rupture ayant le plus fort impact. Soutenu par la Fondation de la Maison de la Chimie et le Réseau des Jeunes chimistes de la Société Chimique de France (RJ-SCF), ce prix vise à initier les élèves à la démarche scientifique, à l'entrepreneuriat et aux métiers scientifiques.

Le jury du prix Pierre Potier est quant à lui composé de chercheurs reconnus de la recherche académique, de l'industrie et de ministères, ce qui en fait une distinction de référence pour les entreprises engagées dans l'innovation pour répondre au défi de la transition écologique.

Les prix Pierre Potier et Pierre Potier des lycéens 2020 ont été remis le 26 octobre dernier à Bercy en présence d'Agnès Pannier-Runacher, ministre déléguée auprès du ministre

de l'Économie, des Finances et de la Relance, chargée de l'Industrie, de Bernard Meunier, président du jury et ancien président de l'Académie des sciences, et d'une trentaine de lycéens.

Les lauréats 2020

Sept entreprises (grands groupes comme startups) ont été récompensées par le prix Pierre Potier pour leurs innovations* : produits durables, voies de revalorisation de déchets issus d'autres secteurs industriels, procédés plus écoresponsables.

Vers de nouveaux matériaux durables

Parmi les lauréats, trois projets proposent des alternatives dans le recyclage de matériaux.

Le groupe **Total** s'est intéressé au cas du **polystyrène**. À l'instar de filières existantes qui traitent uniquement les déchets d'une même provenance (par ex. barquettes alimentaires), cette innovation rend possible son recyclage quelle que soit son origine.

Le second projet récompense **Dow** pour l'élaboration d'un **papier thermique durable et biodégradable**, ROPAQUE™ NT-2900, destiné à l'impression des tickets de caisse et étiquettes. Sans révélateur chimique et recyclable, il est approuvé pour le contact alimentaire et adapté aux imprimantes thermiques actuelles.

Enfin, **Arkema** obtient un prix pour la **résine Elium®**, une **alternative aux composites thermodurcissables non recyclables** traditionnellement employés pour la fabrication des pales d'éoliennes. L'innovation de ce matériau réside dans son caractère thermoplastique et sa polymérisation à température ambiante réduisant les coûts énergétiques de la mise en œuvre.

Des procédés alternatifs pour la conception de matières premières

Deux projets lauréats sont retenus pour la synthèse des matières premières via des procédés plus verts. Ainsi, **Minakem** a été félicité pour le développement du procédé « Flow Chemistry » permettant la **production du 2-méthyltétrahydrofurane à partir de déchets végétaux agricoles** normalement enfouis ou incinérés. Ce solvant trouve des applications en tant qu'additif de carburant automobile et peut être utilisé pour la synthèse chimique en tant qu'alternative au tétrahydrofurane (THF) et au toluène.

Le second projet récompensé, porté par **Sequens**, est un **procédé sans solvant et biodégradable**, Green Estolides, qui permet la synthèse de polyesters dérivés d'acides gras, les estolides, notamment utilisés comme lubrifiants et plastifiants dans les secteurs de l'automobile et de la cosmétique. Il réduit la consommation d'énergie et la production de sous-produits grâce à l'emploi de catalyseurs enzymatiques.

Pierre Potier (1934-2006)

Pierre Potier est un chimiste biologiste dont les travaux ont été majeurs pour la conception de nouvelles molécules thérapeutiques issues de végétaux. Ses découvertes sont à l'origine de deux médicaments, le Taxotère® et la Navelbine®, aujourd'hui utilisés à travers le monde entier pour le traitement de cancers. Ces réalisations font de lui l'un des chercheurs les plus renommés du monde académique. Depuis 2006, un prix portant son nom lui rend hommage et est décerné chaque année pour récompenser les contributions des entreprises innovant pour une chimie durable en France.

Des peintures écoresponsables

Le dernier prix du jury a été attribué à une startup bordelaise créée en 2017, **Circouleur**, et à sa fondatrice et actuelle présidente, Maïlys Grau, docteure et physico-chimiste, pour la création de la **première filière de recyclage des peintures en France**. Contenant au moins 70 % de matières recyclées, des peintures haut de gamme sont élaborées à partir de restes de pots de peintures acryliques.

Le prix Pierre Potier des lycéens, une communication privilégiée entre lycéens et acteurs scientifiques

Pour cette deuxième édition du prix des lycéens, l'entreprise **Allios** a été mise à l'honneur pour le développement de sa gamme de **peintures biosourcées**, Biomat (devenue BIOPUR MAT), rivalisant en qualité avec les peintures acryliques traditionnelles. Issu de ressources végétales non destinées aux usages alimentaires, le biopolymère acrylique pour la formulation permet leur revalorisation sans entrer en compétition avec le secteur agroalimentaire.

Plus de 5 000 lycéens de 200 classes ont pris part à ce prix inspiré du « Goncourt des lycéens ». Tout au long de l'année scolaire, ils ont travaillé sur des projets proposant une innovation dans le secteur de la chimie en faveur du développement durable, en étudiant tout d'abord les présentations des entreprises candidates. Après une première sélection par votes, six projets ont été retenus. Afin de départager les finalistes, des acteurs de l'industrie chimique et des chercheurs, incluant de nombreux membres du RJ-SCF, sont allés à la rencontre des lycéens pour échanger et débattre. Plus d'une centaine de rencontres ont ainsi été organisées dans toute la France. Ces échanges entre scientifiques et lycéens sont l'opportunité d'initier les élèves à la démarche scientifique et de les sensibiliser à la culture de l'innovation ainsi qu'à l'entrepreneuriat. À l'issue de cette phase, les classes ont constitué un dossier désignant, selon elles, l'innovation de rupture à l'impact le plus fort. Par ailleurs, les élèves ont proposé une problématique dont il leur semble important que la filière de la chimie se préoccupe dans un avenir proche. Les meilleurs dossiers ont été récompensés et une délégation d'élèves de ces classes a participé à la cérémonie de remise des prix à Paris, où ils ont pu remettre sur scène le prix à Allios.

Cette année, Anne Szymczak, inspectrice générale de l'Éducation nationale, Luc Benoit-Cattin, président de France Chimie, et Jérémy Dhainaut, vice-président du RJ-SCF, ont été invités pour une séance de questions/réponses concernant ce prix des lycéens. Comme l'a souligné Jérémy Dhainaut, « *L'augmentation de l'attractivité de la chimie auprès des jeunes, dont les lycéens sont aux premiers rangs, figure parmi les missions du RJ-SCF* ». En effet, il y a de moins en moins d'étudiants en sciences fondamentales, et en chimie en particulier, alors même qu'une grande partie des évolutions de demain sont intimement liées à ces sciences, comme cela a été très justement illustré au travers des innovations présentées lors de la cérémonie.

Ainsi, le RJ-SCF soutient pleinement cette opération et est fier d'y être associé depuis deux années. Nous conseillons aux lycéens de s'engager en chimie, une discipline aux multiples facettes toutes aussi passionnantes les unes que les autres, et de se renseigner sur ses aspects afin de trouver une voie qui les passionne et leur donne envie de participer aux innovations de demain. Les profils interdisciplinaires sont attractifs, permettant de voir le problème dans sa globalité et d'apporter



Quelques membres du RJ-SCF ont pu assister à la remise des prix et remercier à ce titre France Chimie pour leur invitation et l'organisation. De gauche à droite : Jérémy Dhainaut (vice-président), Roselyne Jeanne-Brou (responsable réseaux/emploi), Benjamin Poggi (responsable secteur privé et sponsoring) et Nébéwia Griffete (responsable relations L'Act. Chim./SCF).

des solutions plus facilement ; à titre d'exemple, le prix Nobel de chimie de cette année décernée à deux femmes dont le profil était plutôt « bio ». Aussi mesdemoiselles, puisque le dernier prix Nobel a été attribué à des femmes, il est certain que la chimie est un domaine fait pour vous ! Vous pourrez y trouver l'emploi qui vous fera rêver et que vous apprécierez. Suite à la discussion montrant l'importance du prix des lycéens, les lycéens ont répondu à leur tour à des questions sur la façon dont s'est déroulé le choix du lauréat ainsi que sur leur ressenti. Un moment de partage avec leurs enseignants s'est également déroulé lors du déjeuner précédent la remise du prix. Le bilan est très positif pour ces lycéens qui ont beaucoup apprécié découvrir, via de courtes vidéos, les applications concrètes de la chimie, ce qui leur a permis de sortir des traditionnels travaux pratiques. Bien qu'encore jeunes, ils sont sensibles à l'écoresponsabilité et se sont découvert un réel engouement pour la chimie, ce à quoi finalement aspire ce prix. Nous-mêmes, jeunes chimistes du RJ-SCF, qui venons d'horizons très variés, les vidéos grand public des différents lauréats nous ont épatés, d'une part par l'originalité des sujets, mais aussi par la passion avec laquelle ils effectuent et présentent leurs travaux de recherche.

Prochain prix Pierre Potier des lycéens : c'est dans les tuyaux !

La troisième édition est déjà lancée. Les lycéens ont déjà sélectionné les six projets finalistes et ils voteront pour l'entreprise présentant selon eux une innovation forte entre janvier et février 2021. Un nouveau rendez-vous les attend en mai prochain pour la remise du prix.

Une chose est sûre : cette nouvelle génération de chercheurs en devenir se sent très impliquée par l'innovation et la chimie durable.

* Retrouver les lauréats et leurs projets en vidéo sur www.francechimie.fr/des-innovations-de-la-chimie-en-faveur-du-developpement-durable-recompensees

Fannie LE FLOCH,
Doctorante à l'Institut de Chimie
et Matériaux Paris-Est, Université Paris XII.
Nébéwia GRIFFETE,
Maître de conférences au laboratoire PHENIX,
Sorbonne Université, Paris.

*lefloch@icmpe.cnrs.fr ; nebewia.griffete@sorbonne-universite.fr

Comment les chimistes contribuent-ils à l'économie circulaire ?

Les cinq niveaux de contribution de la chimie à l'économie circulaire

Le concept d'économie circulaire est beaucoup plus large que l'unique contribution de la chimie, même si les chimistes ont un rôle clé à jouer dans le développement de cette économie. En effet, l'économie circulaire constitue une opportunité réelle de durabilité pour notre système économique, sociétal et environnemental actuel, mais également une source d'innovation pour les chercheurs académiques et industriels. Une échelle de cinq niveaux de contribution de la chimie à l'économie circulaire a ainsi été définie [1] :

- Niveau 1 : chimie verte et synthèses/procédés éco-compatibles pour limiter l'impact environnemental négatif de la chimie ;
- Niveau 2 : simplification des synthèses et limitation de la complexité des produits, efficacité optimisée de la consommation des ressources ;
- Niveau 3 : innovations, nouvelles technologies, nouvelles voies de valorisation et nouveaux concepts ;
- Niveau 4 : bilans environnementaux et économiques plus systématiques et généralisés, en particulier les analyses de cycle de vie à l'échelle laboratoire ;
- Niveau 5 : considération des problématiques et opportunités avec une vision locale et globale, associée à une approche multi-partenaire et pluridisciplinaire.

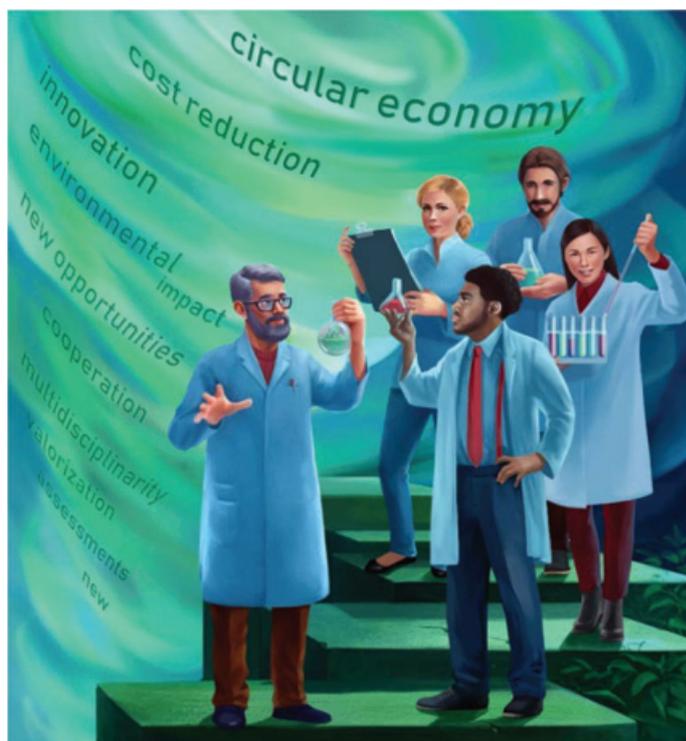
La chimie peut contribuer à chacun de ces niveaux, mais plus le niveau atteint est élevé, et plus les projets associés intégreront une dynamique d'économie circulaire.

Niveau 1 - Une chimie toujours plus verte !

Le concept de chimie verte proposé par Anastas et Warner à la fin des années 1990 est fondamentalement basé sur la prévention de la pollution par la réduction des déchets et la suppression des substances dangereuses [2]. La prise en compte de l'économie d'atomes et du facteur E dans les synthèses, le rôle de la catalyse pour éviter la manipulation de quantités stœchiométriques de réactifs et l'utilisation de ressources renouvelables peuvent constituer un premier niveau de contribution de la chimie à une économie plus circulaire. Les douze principes de l'ingénierie verte d'Anastas et Zimmerman sont venus compléter ces aspects au niveau industriel, *via* un ensemble de méthodologies visant à prévenir le gaspillage, économiser l'énergie, réduire l'impact environnemental des procédés développés et promouvoir des systèmes conçus en prenant en compte la fin de vie des produits [3].

Niveau 2 - Simplification générale !

Il est essentiel de réduire au minimum la complexité des produits dès leur conception pour permettre leur recyclage, en assurer la traçabilité et développer des indicateurs



d'économie circulaire dédiés. Dans cette optique, les produits multi-composants ou multi-matériaux difficiles à séparer (exemple des mélanges de métaux ou de solvants) sont à éviter. Il faut donc concevoir de nouveaux produits acceptés par les consommateurs ou modifier les préparations de ces produits.

Niveau 3 - Les innovations de la chimie en première ligne !

Les innovations en synthèse et préparation de molécules, matériaux et polymères, ainsi que les avancées en chimie analytique sont au cœur des procédés chimiques pouvant participer à une économie plus circulaire. Ainsi, les récents progrès de la catalyse et de la nanocatalyse, les nouveaux outils d'intensification des procédés, le développement d'applications dans des milieux réactionnels plus éco-compatibles (eau, eutectiques profonds, liquides ioniques, fluides supercritiques, etc.) ou en combinaison avec des méthodes physiques d'activation (microondes, photochimie, mécanochimie, sonochimie, plasmas, etc.) sont et seront à l'origine de nouvelles contributions à l'économie circulaire, par leurs approches vertueuses et innovantes.

Par exemple, nous avons développé au laboratoire un procédé sonochimique en continu pour valoriser les plantes exotiques envahissantes telles que la renouée du Japon dont les déchets d'arrachage ne trouvent aujourd'hui plus d'exutoire [4-5]. Ce travail de recherche a conduit à la création d'une startup en 2018 dont l'objectif était de mettre en place une nouvelle filière de récupération et de valorisation

chimique des rhizomes, partie souterraine de la plante (figure 1).

En effet, les ultrasons de puissance fournissent des conditions énergétiques et un environnement physico-chimique favorables pour traiter cette biomasse et permettre l'extraction et la transformation *in situ* de molécules d'intérêt industriel, en particulier des polyphénols utilisés en cosmétique et en nutraceutique (figure 2). Le résidu d'extraction pourra quant à lui conduire à une valorisation agronomique permettant d'utiliser 100 % du rhizome de départ, afin de boucler la boucle.

Plus globalement, la valorisation des rhizomes de renouée du Japon a un impact positif sur la préservation de la biodiversité en contribuant à la multiplication de nouveaux sites d'arrachage comme levier dans la lutte contre la prolifération de cette plante envahissante.

Niveau 4 - On fait le bilan !

L'analyse de flux de matières (et d'énergie) est un outil d'aide à la compréhension des systèmes qui se base sur une approche comptable des flux et sur les principes de conservation de la masse (et de l'énergie). Cet outil a joué un grand rôle dans le développement industriel, mais a connu un regain d'intérêt avec l'émergence des problématiques environnementales.



Figure 1 - Le projet RENOUEUR a permis de travailler du site d'arrachage jusqu'au laboratoire sur une grande quantité de rhizomes, permettant ainsi de mieux appréhender des problématiques concrètes d'exploitation, comme la nécessité de nettoyer, stocker et broyer le matériel végétal avant son utilisation.



Figure 2 - Différentes étapes de la transformation du rhizome jusqu'à l'obtention de la molécule de resvératrol, polyphénol utilisé en cosmétique et nutraceutique.

Un autre concept intéressant est la symbiose industrielle (appelée aussi écologie industrielle et territoriale, EIT), où les déchets des uns deviennent les matières premières des autres. Elle peut résoudre, sur un territoire ciblé, les problèmes d'élimination des déchets et de la demande en ressources primaires [6].

Dans ces deux approches, la maîtrise des flux et des matières en quantité mais également en qualité (pureté, propriétés physico-chimiques, etc.) permet de mieux gérer la réutilisation des produits chimiques et des déchets, en interne ou en symbiose entre plusieurs industries. Dans ce cadre, un niveau important de transparence, une grande coordination et la mise en place d'outils de traçabilité efficaces sont essentiels.

L'analyse de cycle de vie (ACV) des produits et des procédés est également essentielle. Il est donc recommandé d'utiliser l'ACV plus tôt dans les processus de conception, dès l'échelle laboratoire. Notre communauté scientifique a donc besoin de développer ces expertises et de former les futurs chimistes à ces pratiques dans les études supérieures.

Niveau 5 - Des approches locales et globales à développer !

Des rencontres ou des événements déclencheurs sont souvent à l'origine de nouvelles opportunités conduisant à la mise en place de projets d'économie circulaire sur un territoire. Par exemple, le projet VITIVALO, que coordonne notre laboratoire sur le territoire Savoie Mont Blanc, est une illustration de ce type de projet multi-partenarial et pluridisciplinaire associé à un territoire [7]. En effet, un arrêté préfectoral a interdit fin 2017 le brûlage à l'air libre des déchets agricoles, source d'émission de particules fines. Cette pratique utilisée depuis des décennies permettait d'éliminer les déchets de type bois de la viticulture et des pépinières viticoles. Notre doctorante a d'abord démontré que les sarments savoyards ont un potentiel important en molécules d'intérêt, en particulier deux molécules aux propriétés antioxydantes, le *trans*-resvératrol et la *trans*- ϵ -viniférine, en quantités plus importantes ou équivalentes dans les cépages savoyards (Jacquère et Mondeuse) par rapport au Pinot noir, considéré comme le cépage de référence [8-9]. Nos travaux se sont également penchés sur l'évaluation des méthodes d'éco-extraction impliquant les ultrasons ainsi que sur l'impact des conditions de stockage, du broyage et des conditions de préparation des déchets avant extraction. Des protocoles ont donc été établis pour le stockage et la préparation des déchets viticoles et le potentiel d'extraction à l'échelle laboratoire a été démontré (figures 3 et 4).

Le laboratoire travaille avec différents pôles de compétitivité et des entreprises de la région Auvergne-Rhône-Alpes en nutraceutique et en cosmétique pour développer avec ces partenaires la mise à l'échelle et sur le marché des molécules produites. Cependant, une valorisation unique n'aurait pas été viable aux niveaux économique et environnemental ; c'est pourquoi une cascade de valorisations, dont la première étape est l'extraction de molécules à haute valeur ajoutée, a été proposée. En effet, nous avons travaillé avec différents laboratoires et entreprises partenaires pour valoriser les résidus solides issus de l'extraction en tant que compost industriel, matériaux isolants ou renforts dans des matériaux composites. L'établissement d'ACV comparatives est également prévu dans le projet afin d'évaluer l'implantation de cette nouvelle filière à mettre en place sur le territoire.

DÉCHETS ISSUS DE LA VITICULTURE



Sarments



Souches de vigne

DÉCHETS ISSUS DE PÉPINIÈRES VITICOLES



Plants de vigne



Déchets de coupe

Figure 3 - Déchets viticoles et de pépinières viticoles ciblés dans le projet VITIVALO.

En résumé, grâce à cette approche plus large engagée dans le projet VITIVALO, nous avons pu, en tant que chimistes, mieux appréhender les enjeux du projet global, en comprenant les pratiques et contraintes des professionnels, et finalement nous avons pu innover différemment qu'avec une approche uniquement focalisée sur la chimie. Ici, les conséquences de ce type de projet d'économie circulaire sont multiples et globales, avec la réduction de l'impact sur la qualité de l'air, l'accompagnement à l'évolution des pratiques des métiers de viticulteurs et de pépiniéristes viticoles, l'aide à la décision pour les pouvoirs publics, la création d'une nouvelle filière locale avec des impacts économiques potentiels sur le territoire.

Développer de nouveaux modèles économiques ?

De nouveaux modèles économiques peuvent également émerger à travers l'économie de fonctionnalité où les clients paient pour l'utilisation des produits et non pour leur possession. Plutôt que de vendre des produits et de générer des déchets, dont la traçabilité et la séparation sont souvent difficiles à mettre en place, un changement de paradigme permettrait aux clients d'utiliser un objet ou un produit. En effet, ce dernier restera la propriété de l'entreprise qui l'exploite, facilitant sa traçabilité et sa recyclabilité.

Dans un récent article publié dans *L'Actualité Chimique*, nous avons discuté différentes voies de valorisation du marc de café [10]. Nous développons en particulier au laboratoire des procédés de valorisation impliquant les fluides supercritiques. Dans ce projet, nous travaillons avec une entreprise locale qui collecte le marc de café dans les restaurants du territoire. La majorité de ces restaurants étant approvisionnés en café par la même entreprise, nous pourrions imaginer qu'au lieu de vendre du café, cette entreprise vende un « service de café ». Après son utilisation en restaurant, l'entreprise pourrait récupérer le marc de café pour faciliter son recyclage ou sa réutilisation, en gardant une traçabilité complète du produit. Plus que des déchets de restaurant, le marc deviendrait alors



Figure 4 - Une expérimentation en plein air a été réalisée pendant six mois pour étudier la valorisation agronomique des résidus de déchets viticoles.

un sous-produit précieux de l'entreprise qui propose du café, levant ainsi certains verrous réglementaires liés au statut de déchet. Une idée à explorer dans le cadre de l'économie circulaire...

Les quelques exemples donnés ici ont montré qu'une approche plus territoriale peut répondre à des problématiques locales et servir de démonstrateurs. En plus d'avoir un sens en termes de limitation des transports de matières, de création d'emplois dédiés et de mise en place d'une nouvelle économie locale, ces initiatives peuvent ensuite être répliquées dans d'autres territoires et avoir un impact global. Pour conclure, l'économie circulaire continuera de booster la recherche développée par les chimistes ; alors continuons d'innover !

[1] G. Chatel, Chemists around the world, take your part in the circular economy!, *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26, p. 9665-9673, <https://doi.org/10.1002/chem.202002327>.

[2] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.

[3] P.T. Anastas, J.B. Zimmerman, Design through the 12 principles of green engineering, *Environ. Sci. Tech.*, **2003**, 37, p. 94A-101A.

[4] G. Chatel, R. Duwald, C. Piot, M. Draye, Valorisation chimique et économique des renouvelés asiatiques : quelle stratégie pour une gestion durable ?, *Sciences Eaux & Territoires*, **2019**, 27, p. 102-107.

[5] G. Chatel, R. Duwald, M. Draye, P. Fanget, C. Piot, Brevet FR 20 06171, **2020**.

[6] ADEME, L'écologie industrielle et territoriale, www.ademe.fr/expertises/produire-autrement/production-industrielle-services/passer-a-l'action/lecologie-industrielle-territoriale (consulté le 03/09/2020).

[7] www.vitivalo.univ-smb.fr (consulté le 03/09/2020).

[8] M. Zwingelstein, M. Draye, J.-L. Besombes, C. Piot, G. Chatel, *Trans-resveratrol and trans-e-viniferin in grape canes and stocks originating from Savoie Mont Blanc Vineyard Region: pre-extraction parameters for improved recovery*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7, p. 8310-8316.

[9] M. Zwingelstein, M. Draye, J.-L. Besombes, C. Piot, G. Chatel, *Viticultural wood waste as a source of polyphenols of interest: opportunities and perspectives through conventional and emerging extraction methods*, *Waste Manag.*, **2020**, 102, p. 782-794.

[10] A. Vandeponseele, M. Draye, G. Chatel, Le marc de café : nouvel or brun des chimistes ?, *L'Act. Chim.*, **2020**, 451, p. 29-33.

Grégory CHATEL,

Maître de conférences HDR au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME), Université Savoie Mont Blanc. Le LCME intégrera au 1^{er} janvier 2021 l'UMR EDYTEM (Environnements, Dynamiques et Territoires de Montagne, Université Savoie Mont Blanc/CNRS) suite à la fusion des deux laboratoires.

*gregory.chatel@univ-smb.fr

Driving to green with various approaches to sustainability

Recently I was walking along a golf course. A field with spaces of light green, medium green and dark green got me thinking. There are people who become quite obsessed with the game of golf. While I only play once or twice a year at most, I can appreciate why people love it. I have had many conversations with people who are passionate about the sport. One of my friends is extremely excited about driving the ball; he feels that the most important aspect is getting off a powerful drive. *"Move it down the fairway"* he will say. *"The further you go, the further you go!"* Another friend claims *"It is all in the mid game"*. She believes *"you must approach the green strategically"*. I have heard that it is critical to be able to get out of traps. I am told that the putting game is most important. There are so many ways to look at this game. I admire my friends' apparent mastery of the game and their self-confidence. But sometimes things get out of hand. I will watch my friends get angry with each other. They will argue that one view and perspective is more important and relevant than another view and perspective. I listen to them argue, and think to myself, *"Aren't they all correct? Why does one view have to be better than another? Don't you actually have to do all these things to be successful?"*

The various views of golf serve as a useful metaphor. The fields of chemistry and materials science have awoken to the realization that we must change the way we do things if we want to protect the future for our children and our children's children. Over the last several years, many views and perspectives have been presented on how to accomplish these goals. Limits to growth [1], biomimicry [2], the circular economy [3], cradle to cradle [4], natural capitalism [5], and green chemistry [6] are just some of the various descriptions of sustainability. And like my golf friends, my friends in the sustainability community will often argue over which approach is better, and which view falls short in their opinion.

Robust debate, passionate disagreement and free exchange of ideas are critical for us to learn from one another and build on various individual points of view. But synthesizing intellectual mechanisms for how different approaches can be mutually supportive will be far more useful than identifying processes to eliminate or ignore views that fall out of one narrow perspective. We humans come from a nearly infinite spectrum of backgrounds, points of views and life experiences. The approach that speaks to my heart and mind, will likely be different than the approach that speaks to someone else's heart and mind. This diversity is not only beautiful but an inherent powerful force that will help us all achieve the sustainable world we seek.

But there is something else that is important to understand. Let us go back to my golfing friends and imagine we assemble them all together. We will create a spreadsheet and measure their performance across all the various categories. Everyone will drive, we will measure the distance and the accuracy.

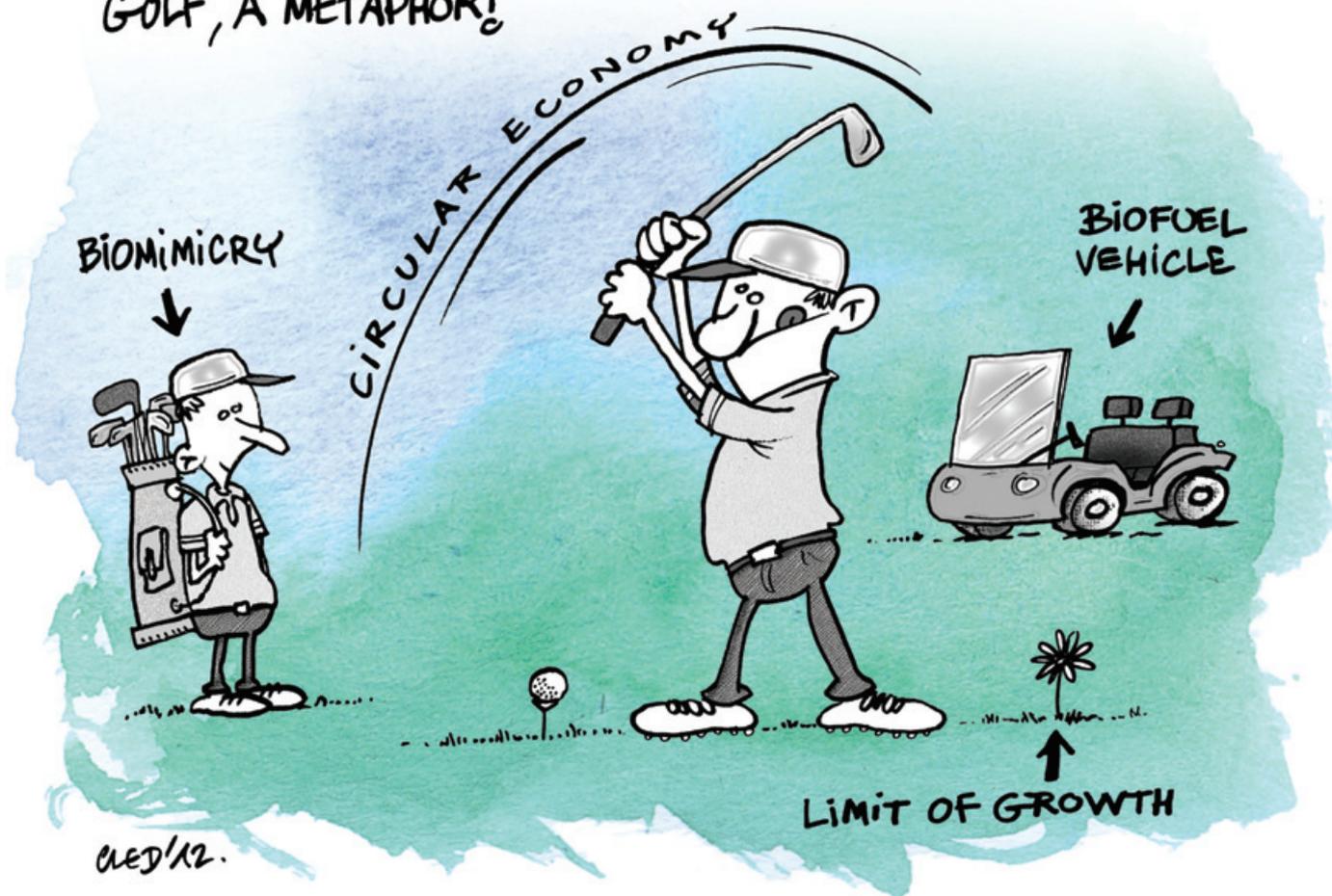
We will have people hit their balls from 100 yards, 150 yards, and other various distance and measure their distance and accuracy. Have them all get out of a sand trap and quantify their efficiency. Have them putt uphill, putt downhill, putt on level ground. We will fill up our spreadsheet with columns and rows of numbers. After analyzing this data, it is likely we will conclude that on different golf courses, different friends will excel. So, who's viewpoint is correct? It may very well be that on one certain golf course, the better driver is likely to win, and on another golf course the better putter is likely to win. While focusing on one specific golf course, we might be able to prioritize one approach over another, but integrated over the whole, our final analysis will be "all aspects are important".

This is likely the same for the various sustainability approaches. We may find that for the agriculture industry one set of metrics is more useful than another. For the electronics industry one approach is better than another. We will inevitably find that there is no silver bullet, no "one size fits all" that will serve all industry sectors, product categories, or subfields of chemistry. But again, integrated over the whole, we are likely to account for everything with the greatest diversity of approaches.

There is yet one more complexity we must acknowledge. So far, we have been discussing various ways to describe and measure people's success. Let us look at the golfing spreadsheet we just created. This is excellent data that describes and measures how our friends are playing golf today. We must ask ourselves a very difficult question. What if we want to improve our game? What if we want to do better? Does knowing all this information help us in any way? If we stare at this spreadsheet, if we sort the columns and perform mathematical calculations to combine various values, will we be able to improve? Sadly, perhaps heart wrenchingly, no. All this work, all the arguing and debating will not help us change our game. If we want to improve our game, surprisingly, we will have to identify an entirely different set of criteria. Things that do not fit so easily on a spreadsheet. How do we grip the club with our hands? How do we bend our knees? How do we place and move our feet? How do we position our back? These aspects are somewhat less intuitive. They can only be developed with the help of a good coach, a good trainer, a good teacher. Combined with a lot of hard work and practice, an individual's game will improve to a higher level. The next time the measurable attributes are recorded, the golfer that underwent this education and training will show that they will perform better on all the different golf courses.

We should take this to heart in our sustainability communities. With all the debate and discussion over the various ways to measure and characterize aspects of human health and environmental goals, the systems we codify and the metrics we define are at best only half the story. I can watch a golfer and understand the various aspects of the game, but that will

GOLF, A METAPHOR!



not make me a great golfer. Listing and describing illustrative examples of technologies invented and used to achieve sustainability goals will not give me the ability to create more sustainable technologies. There is a lot more to it than describing it.

Golf is a game. Sustainability, the future of human civilization and its relationship with the ecosphere is not a game. We need to do a better job changing the way we teach chemistry and materials science. Let's look at the curriculum we require our students to take, not just the electives. Let's ask ourselves difficult questions? Do we teach our students known mechanisms of biodegradation? Do we discuss the structural aspects of a molecule that makes it more bioavailable? If our students are working with an entirely new class of compounds, do we teach them what steps they should take to anticipate the potential toxicity? Every individual approach to sustainability is worthy. Every individual who has taken the time to craft a different way of describing a sustainable system and then had the courage to put that system out for public scrutiny deserves our deepest gratitude and support. And we should look at these approaches and ask ourselves the desperately needed next question: How can we translate these rules, systems, elements and principles into a pedagogy that will teach us not just WHAT to do, but HOW to do it? We have a lot to do, but much has already happened. The nonprofit organization Beyond Benign has a program called the green chemistry commitment [7]. Nearly 100 universities

world-wide have joined forces to share best practices, curricula and classroom tools to help provide the tools to develop the skills necessary to achieve the multifaceted sustainable worlds we all imagine.

[1] D.H. Meadows, D.L. Meadows, J. Randers, W.W. Behrens III, *The Limits to Growth: A Report for the Club of Rome's Project on the Predicament of Mankind*, Universe Books, New York, 1972.

[2] J.M. Benyus, *Biomimicry: Innovations Inspired by Nature*, HarperCollins Publishers, New York, 1997.

[3] *Towards a Circular Economy: Business Rationale for an Accelerated Transition*, The Ellen MacArthur Foundation, 2015.

[4] W. McDonough, M. Braungart, *Cradle to Cradle: Remaking the Way We Make Things*, North Point Press, New York, 2002.

[5] P. Hawken, A.B. Lovins, L.H. Lovins, *Natural Capitalism: Creating the Next Industrial Revolution*, Little, Brown & Co, Boston, 1999.

[6] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, London, 1998.

[7] www.beyondbenign.org

John C. WARNER,

Distinguished Research Fellow, Green Chemistry and Sustainability, Exploration and Discovery, Zymergen Corporation, and Distinguished Professor of Green Chemistry, School of Chemistry, Monash University (Australia).

*jwarner@zymergen.com

100 ans de science des polymères, 50 ans du Groupe Français des Polymères, et les enjeux du siècle à venir



Il y a cent ans, Hermann Staudinger définissait la notion de chaîne polymère, une contribution qui l'amènera à être lauréat du prix Nobel de chimie en 1953. L'année 2020 est ainsi une date anniversaire puisqu'il y a cinquante ans naissait le GFP*, le Groupement

Français d'Études et d'Applications des Polymères. Cette société savante se proposait de développer et promouvoir la science des polymères, encore récente, et d'associer toutes celles et ceux qui s'intéressaient alors à ce domaine : chercheurs, scientifiques, ingénieurs, enseignants, doctorants et élèves en formation, issus des organismes d'enseignement supérieur et de recherche et du tissu industriel français.

Les polymères, ou plastiques dans le langage commun, ont depuis pris une place considérable dans notre société, dans chacune de nos activités quotidiennes individuelles, collectives ou industrielles. Les polymères ont ainsi, grâce à d'originaux travaux de recherche et de développement technologiques, contribué aux grands enjeux de notre société d'aujourd'hui, la santé, l'énergie, la mobilité ou l'environnement.

Ce numéro spécial de *L'Actualité Chimique* vient ainsi, en s'intéressant aux grandes familles de polymères, rappeler toute la richesse des polymères aujourd'hui largement présents autour de nous, et en particulier montrer la très grande versatilité offerte par la chimie, la physique et la physico-chimie macromoléculaire avec tous leurs outils pour concevoir des architectures moléculaires et des nano/microstructures originales susceptibles de présenter les fonctions et fonctionnalités recherchées.

Néanmoins, de nouveaux et grands enjeux sont désormais associés aux polymères, enjeux qu'il conviendra de relever pour pérenniser l'usage des polymères actuels et futurs. Des travaux scientifiques et technologiques s'intéressent d'ores et déjà à leur meilleure insertion dans une approche d'économie circulaire et durable, comme savoir les rendre plus écoresponsables, plus sûrs, plus durables, plus judicieusement utilisés compte tenu de leurs fonctionnalités, plus systématiquement recyclés et recyclables, etc.

En s'intéressant plus particulièrement aux volets de chimie rencontrés pour les différentes classes de polymères, on verra que tout au long des processus de synthèse et de mise en

forme se posent de belles questions scientifiques à vocation applicative directe : de nouvelles sources pour les briques élémentaires nécessaires à la synthèse macromoléculaire comme des monomères biosourcés ? Quels outils de synthèse et de catalyse pour répondre à

une réduction de l'impact de ces étapes sur l'analyse du cycle de vie des polymères d'aujourd'hui ou de demain ? Comment recycler les polymères actuels et/ou rendre recyclables plus aisément et pertinemment les polymères du futur ? Quels sont les mécanismes élémentaires gouvernant les phénomènes de dégradation dans les milieux naturels pour apporter des issues durables et respectueuses de l'environnement et concevoir des solutions appropriées ?

Si les polymères sont devenus désormais indispensables, chacun – et plus encore ceux qui ont la connaissance de tous les attendus liés aux plastiques comme les polyméristes – se doit de répondre avec responsabilité aux grands paradigmes posés comme ceux liés à leur usage et leur devenir, leur présence dans l'environnement, etc. Avec réalisme et responsabilité, les polyméristes du GFP vous invitent à vous interroger, sur la base des connaissances scientifiques actuelles, sur la place des polymères dans la société d'aujourd'hui et de demain à travers ces différents articles.

Nous remercions très sincèrement les collègues auteurs sans qui ce numéro spécial n'aurait pu être élaboré, permettant ainsi de présenter aux lecteurs de *L'Actualité Chimique* l'état de l'art de la science des polymères et ses enjeux actuels et futurs.

Nous souhaitons aussi apporter toute notre reconnaissance à l'ensemble des acteurs du GFP, précédents et actuels, pour leur contribution pionnière et/ou contemporaine au dynamisme de notre association. Enfin, nous sommes reconnaissants au CNRS et à la Société Chimique de France pour leur soutien et partenariat, et au comité de rédaction de *L'Actualité Chimique* pour sa contribution significative à la rédaction de ce numéro.

Jean-François Gérard, président du GFP (2013-2015),
et **Sophie Guillaume**, présidente depuis 2019

*www.gfp.asso.fr



Préambule à l'histoire des polymères

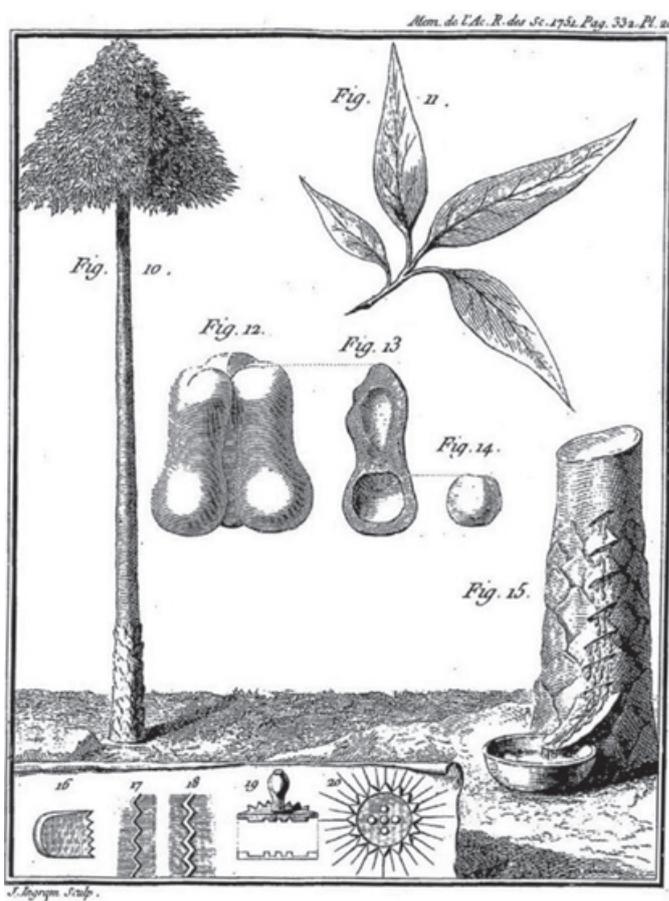
La science des polymères est née au XX^e siècle. Si les matériaux polymères étaient utilisés bien avant, c'était sans comprendre leur structure. On doit la fondation de la chimie macromoléculaire dans les années 1920 au chimiste allemand Hermann Staudinger qui s'appuyait sur les conceptions théoriques et les réactions classiques de la chimie organique. Dans les années 1930, les physico-chimistes et les physiciens ne sont bientôt plus en reste. L'industrie tire rapidement profit de la nouvelle théorie, et le nylon est sans doute l'exemple le plus frappant d'une réalisation concrète dans ce domaine par ses effets économiques. En France, c'est après la Libération que les nouvelles disciplines s'installent dans le paysage scientifique grâce aux efforts du chimiste Georges Champetier (Paris) et du physicien Charles Sadron (Strasbourg).

De la préhistoire au concept de macromolécule

Les résines, les fibres textiles, les matières ligneuses, le caoutchouc, la gutta-percha, etc., sont parmi les polymères naturels les plus anciens connus de l'humanité. Les conquérants de l'Amérique ramènent le caoutchouc en Europe au XVI^e siècle ; c'est une matière malléable utilisée par les Indiens depuis toujours. En 1736, Charles Marie de La Condamine (1701-1774), en mission au Pérou, envoie des échantillons à l'Académie royale des sciences, mais c'est bien après son retour qu'il en décrit les usages en 1751 : vêtements imperméables, bottes, outres, récipients divers [1] (figure). Mais à l'époque, l'usage du caoutchouc se réduira à effacer la plombagine sur le papier, dont le terme anglais, « rubber », garde la trace. Au XIX^e siècle, l'exploitation des polymères naturels à des fins industrielles se développe, grâce d'une part aux nouvelles technologies dans les procédés mécaniques ou thermiques, et d'autre part aux méthodes d'une chimie totalement renouvelée à la fin du XVIII^e siècle par Antoine Lavoisier (1743-1794) et ses contemporains.

Lavoisier est le premier à définir la composition centésimale d'un corps par analyse. Des méthodes systématiques d'analyse se développent au long du siècle suivant, grâce notamment aux apports de Michel-Eugène Chevreul (1786-1889), de Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) et de Justus von Liebig (1803-1873). L'analyse immédiate permet de séparer les substances dont l'analyse élémentaire livre les proportions définies des éléments qui les composent. Mais le nombre de corps nouveaux extraits des substances naturelles devient si grand que les définir par la composition centésimale s'avère bientôt insuffisant. À une même composition correspondent des corps aux propriétés différentes. En 1823, Berzelius propose le nom d'« isomérisie » pour caractériser cet aspect, notion qui heurte les esprits pour lesquels l'identité de composition entraîne l'identité des propriétés. Puis en 1831, il classe les corps en deux catégories répondant aux noms de « métamérie » et « polymérie » [2, p. 258].

Les corps métamériques sont alors considérés comme des « corps dont les molécules renferment les mêmes atomes en



« Arbre à caoutchouc » présenté par Charles de La Condamine en 1751 à l'Académie royale des sciences [cf. [1], pl. 20, p. 332]. Source : Gallica-BNF.

même nombre mais groupés différemment », tandis que les corps polymériques sont des « composés dont les molécules d'inégale grandeur renferment les mêmes atomes unis dans les mêmes proportions mais en nombre plus considérable de telle sorte que la molécule de la combinaison la plus compliquée représente un multiple de la combinaison la plus simple. » Prenons des exemples : les acides tartrique et paratartrique sont métamériques. L'éthylène et le butylène (butène) sont polymériques. Le butylène est un polymère de l'éthylène [3]. C'est dans ce sens que Berthelot l'utilise dans les années 1860 lorsqu'il démontre par synthèse qu'il obtient bien les polymères de l'acétylène jusqu'à un indice de carbone élevé. Un autre exemple de corps polymériques : l'aldéhyde benzoïque (C_7H_6O) et la benzoïne ($C_{14}H_{12}O_2$), qui se transforment facilement l'un en l'autre [4]. Le mot « polymère » lui-même est d'abord une qualité attribuée aux substances dont le « poids moléculaire » est multiple d'une unité de base. Berthelot, opposé au concept d'atome comme la plupart de ses contemporains, ne connaît pas la structure des corps. Du côté de l'industrie, l'exploitation des substances extraites par analyse se développe dès le premier quart du XIX^e siècle. Prenons deux exemples, ceux du **caoutchouc** et de la **cellulose**.

L'utilisation industrielle du caoutchouc naît avec Charles Macintosh (1766-1843) et son manteau imperméable dans les années 1820, puis se développe considérablement avec la découverte de la vulcanisation en 1839 par Charles Goodyear (1800-1860), si bien qu'à l'exposition universelle de Londres en 1851, les industriels français restent ébahis devant la multitude d'objets faits à partir du caoutchouc et mesurent leur retard.

En 1860, Charles H. Greville Williams (1829-1910) détermine la composition du caoutchouc naturel (87,2 % de carbone, 12,8 % d'hydrogène), confirmant selon lui la composition du « suc laiteux » contenu dans le caoutchouc naturel proposée par Michael Faraday (1791-1867) en 1826 [2, p. 849]. La distillation du caoutchouc produisait trois substances : le butylène (C_4H_8), le caoutchène isomère du butylène, et l'eupione. Traité par le sodium, ce caoutchène produit une nouvelle substance, C_5H_8 , que Williams nomme isoprène. Les parties les moins volatiles de la distillation du caoutchouc conduisent à une substance « polymère » (dimère) de l'isoprène : $C_{10}H_{16}$.

À Nancy, Henri Braconnot (1780-1855) distille les substances ligneuses et en retire en 1832 une substance inflammable, la xyloïdine [5]. Anselme Payen (1795-1871) en reprend l'étude et isole la cellulose en 1839 comme principe constitutif des parois des cellules végétales, corps isomère de l'amidon [2, p. 429]. Il lui attribue la formule $C_{12}H_{10}O_{10}$ (références C=6, H=1, O=8). Et dans les années 1860, la première matière plastique synthétique est produite aux États-Unis par la firme Celluloïd Company créée par les frères Wyatt. De la nitrocellulose, on tire le coton-poudre, explosif puissant. Plus tard, on fabriquera des films photographiques et des boules de billard. Quand, en 1865, Louis Pasteur (1822-1895) se penche sur la maladie du vers à soie, fléau qui décime les élevages, Hilaire de Chardonnet (1839-1924) se met à la recherche d'un substitut du fil de soie, à partir de la nitrocellulose de coton, dont le filage suivi de la dénitrification au sein d'un bain approprié va conduire à un fil de cellulose régénérée, la soie artificielle [6]. Ce n'est donc pas la réaction chimique principale qui est ici novatrice, mais la technologie mise en œuvre pour obtenir un fil aussi fin que possible. L'utilisation systématique des réactifs et solvants avait en quelque sorte permis de monter une chaîne technologique dans le but d'une application précise d'une propriété déterminée, sans compréhension de la véritable structure des composés produits. Cette industrie nouvelle s'avère rapidement florissante.

Les années 1860 voient se développer la chimie structurale initiée par Friedrich Kekulé (1829-1896) ; la distillation des goudrons de houille révèle quantité de substances nouvelles, débouchant sur les colorants de synthèse certes, mais aussi sur des monomères appelés plus tard à fournir nombre de polymères de synthèse : le styrène, les vinyliques et les (méth)acryliques, etc., qui vont se multiplier dans les décennies suivantes, toujours en l'absence d'une connaissance de la structure intime. À la fin du XIX^e siècle, la notion de « corps polymères » devient familière.

C'est ainsi qu'un « polymère synthétique du benzène » (en réalité un phénoplaste, phénol + méthanal), la bakélite, sera produite en 1909 par le Belge Leo Baekeland (1863-1944), naturalisé Américain.

Toujours à partir des années 1860, se développe une nouvelle science, la chimie des **colloïdes**, suite aux travaux du chimiste écossais Thomas Graham (1805-1869). Une solution colloïdale laisse sur la membrane du filtre des agrégats de molécules non distillables ou micelles. Cette théorie dite associative

ou micellaire suppose que les polymères sont formés de monomères maintenus ensemble par des forces de cohésion, donc des forces physiques. Elle semble répondre aux propriétés des polymères alors connus, tant naturels que de synthèse. C'est la position prise par Wolfgang Ostwald (1883-1943) et son père Wilhelm (1853-1932), qui considèrent la solution colloïdale comme un véritable état physique de la matière [7]. Cette théorie micellaire est bien reçue par la communauté des chimistes. Cependant, pour un certain nombre d'entre eux, les propriétés des substances à haut indice de carbone sont caractérisées par des réactions classiques de la chimie organique, ce qui fait naître l'idée d'une longue chaîne formée par la répétition d'un même motif d'atomes liés « à la Kekulé », que les travaux d'Emil Fisher (1852-1919) sur les polypeptides confirment. Il a mesuré en effet des masses moléculaires supérieures à 4 000. Certains chimistes prétendent même être allés au-delà de 30 000, créant un scepticisme tel parmi les contemporains que l'idée d'une longue chaîne moléculaire est rapidement écartée au profit du concept de micelles.

Hermann Staudinger et l'émergence de la science des polymères

Il faut cependant attendre 1917 pour qu'une explication purement chimique soit proposée par le chimiste allemand Hermann Staudinger (1881-1965), alors professeur à l'École polytechnique fédérale de Zurich [8-9]. En 1917, l'analyse du caoutchouc naturel et du polyacétal (appelé plus tard le polyoxyméthylène, ou POM) par les réactions traditionnelles de la chimie organique – hydrogénation, bromation, saponification, etc., puis synthèse – le conduit à reprendre l'idée d'une longue chaîne moléculaire où les monomères sont liés entre eux par des liaisons « à la Kekulé ». De ce fait, l'étude de ces corps relève donc du domaine de la chimie organique classique. C'est au laboratoire de chimie qu'il faut en révéler la structure et les propriétés. En 1922, il définit une nouvelle branche, la **chimie macromoléculaire**, riche d'avenir ajoute-t-il (il ne recevra le prix Nobel qu'en 1953, à l'âge de 72 ans). Il réfute le terme de polymère, indéfini et trop porteur de l'idée d'une association physique de monomères. Il suggère également que la chimie des colloïdes doit relever de ce nouveau domaine. Mais les propositions de Staudinger rencontrent une opposition farouche de la part des chimistes des colloïdes pendant plus d'une dizaine d'années. Tandis qu'aux États-Unis, Wallace H. Carothers (1896-1937), de la DuPont Company, adhère rapidement à cette conception et décide de synthétiser des polymères selon la conception et les méthodes préconisées par Staudinger [10]. En 1930, Carothers et son équipe inventent le néoprène (caoutchouc synthétique) puis, en 1935, un autre type de chaîne macromoléculaire très longue qui « file » bien, douée d'une certaine élasticité et résistante, issue de la condensation de l'acide hexanedioïque et de l'hexaméthylène diamine. L'exploitation industrielle semble possible. Effectivement, le polymère (nylon 6,6) s'avère prometteur, mais le produit commercialisable qui a marqué les esprits, le « bas nylon », n'est livré qu'en 1939. Il répondait alors à un besoin sociétal : remplacer la soie japonaise soumise à un embargo. La rayonne, type de soie artificielle, obtenue par régénération du xanthate de cellulose, ne pouvait convenir à la fabrication des bas. Le nylon profita donc d'une conjoncture favorable. Parallèlement, l'Autrichien Herman Mark (1895-1992), disciple de Staudinger qui a migré suite à l'Anschluss en 1933,



à un journal scientifique spécialisé, le premier du genre dédié aux polymères, le *Journal of Polymer Science*, créé en 1946, ouvert autant à la physique qu'à la chimie des polymères et qui demeure aujourd'hui une revue phare de la discipline [9, p. 236].

Il n'est pas possible ici de développer tous les aspects de cette époque pionnière. De nombreuses études ont été publiées sur ce sujet dont l'imposant travail de Jean-Marie Michel, disponible sur le site de la Société Chimique de France [11]. Si nous nous reportons à la France, à l'aube de la Seconde Guerre mondiale, la chimie macromoléculaire y est à l'état embryonnaire.

- [1] Ch. La Condamine, Sur une résine élastique, nouvellement découverte à Cayenne par M. Fresneau, et sur l'usage de divers sucres laiteux d'arbres de la Guiane ou France équinoxiale (*sic*), *Histoire de l'Académie royale des sciences pour 1751*, **1755**, p. 319-333.
- [2] J.R. Partington, *A History of Chemistry*, vol. 4, rééd. Saint-Martin Press, New York, **1963**.
- [3] Ch. Wurtz, Isomérisation, in *Dictionnaire de chimie*, t. 2, part 1, Hachette, **1873**, p. 142-152.
- [4] M. Berthelot, Les polymères de l'acétylène, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, t. 63, Gauthier-Villars, Paris, **1866**, p. 479-484.
- [5] cf. [2], p. 195, qui cite *Annales de chimie*, t. LII, **1833**, p. 290-294.
- [6] S. Luneau, Hilaire de Chardonnet (1839-1924) et l'aventure de la soie artificielle, *L'Act. Chim.*, **2018**, 426, p. 53-57.
- [7] E.A. Hauser, The history of colloid science: in memory of Wolfgang Ostwald, *J. Chem. Educ.*, **1955**, 32, p. 2-9.
- [8] Y. Furukawa, *Inventing Polymer Science: Staudinger, Carothers, and the Emergence of Macromolecular Chemistry*, University of Pennsylvania Press, Philadelphie, **1998**.
- [9] Y. Furukawa, Polymer science: from organic chemistry to an interdisciplinary science, in *Chemical Sciences in the 20th Century: Bridging Boundaries*, C. Reinhardt (ed.), Wiley-VCH, **2002**, p. 228-245.
- [10] P. Ndiaye, *Du nylon aux bombes : Du Pont de Nemours, le marché et l'État américain, 1900-1970*, Belin, Paris, **2001**.
- [11] J.M. Michel, *Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France*, www.societechimiquedefrance.fr/Premiere-partie-Les-polymeres-avant-Staudinger.html (consulté le 12/11/20).

enseigne la chimie des hauts polymères au Polytechnic Institute de Brooklyn. Son ouvrage, *High Polymers* (1940), influencera durablement le champ. Il use de son influence pour la création d'une division de chimie des polymères (Polymer Chemistry), nouveau nom de la discipline à l'American Chemical Society, dénomination qui sera peu à peu adoptée par les chimistes concernés. Pour Mark, formé aussi à la chimie-physique, l'expression « Polymer Chemistry » recouvre un champ plus large que celui des réactions de la chimie organique, en y considérant les aspects purement physiques (notamment par l'usage systématique de l'analyse par diffraction X). Il en arrive à une science des polymères où l'interdisciplinarité tient une grande place ; il la promeut grâce

Danielle FAUQUE,

Historienne des sciences, présidente du Groupe d'Histoire de la chimie.

*GHDSO-EST-EA1610, Faculté des sciences, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay Cedex.

Courriel : danielle.fauque@universite-paris-saclay.fr

Groupe d'Histoire de la chimie :

www.societechimiquedefrance.fr/spip.php?page=news-entite&id_rubrique=147

De l'aube des polymères au cinquantenaire du GFP

Le Groupe Français d'Études et d'Applications des Polymères (GFP) célèbre cette année ses cinquante ans.

La science des polymères s'est constituée et a été reconnue comme telle il y a moins d'un siècle ; une science par essence originale et très pluridisciplinaire puisqu'elle traite d'un seul élément de base, la *macromolécule*, une entité chimique inattendue qui a soulevé l'incrédulité et lancé dans la joute rhétorique nos grands chimistes du début du XX^e siècle. Une entité dont le concept expliquait nombre des observations expérimentales du siècle précédent et qui ouvrait une nouvelle chimie, en particulier par la diversité des voies de synthèse à imaginer, puis par la mise au point de l'élaboration industrielle de nombreuses variétés de matériaux. Des matériaux organiques dont la compréhension des comportements physico-chimique, physique, mécanique et rhéologique allait conduire à de nouvelles approches de la physique des fluides visqueux, des solides vitreux, semi-cristallins ou totalement cristallisés. Ces macromolécules et leurs assemblages allaient devenir de remarquables objets d'étude pour nos amis physiciens.

Bien sûr, un rapide développement de la connaissance académique dans ce domaine s'en est immédiatement suivi, associé à la mise au point et à la production de quelques grands polymères commerciaux, mais aussi stimulé à la fin des années 1930 par les embargos de temps de guerre – efforts sur le caoutchouc synthétique, GR-S (États-Unis), Buna (All.), etc.). La recherche, fondamentale et appliquée, dans tous les domaines de la chimie et de la physique des polymères a véritablement explosé à la fin des années 1940, rassemblant en France suffisamment de chercheurs chimistes, physiciens, mécaniciens et industriels producteurs/transformateurs pour que se dessine une nouvelle communauté scientifique associant étroitement toutes ces disciplines : le GFP allait naître en 1970.

L'histoire du GFP serait bien incomplète si on ignorait le contexte international, qui a conduit à la genèse de la science des polymères avec toutes ses composantes pluridisciplinaires (voir l'article de D. Fauque p.16), et national avec l'implantation de cette science dans les domaines de la recherche académique et ses retombées industrielles.

L'évolution de la science des polymères en France des années 1950 à nos jours

La recherche fondamentale, essentiellement publique (CNRS-universités)

Le concept de macromolécule émis par Hermann Staudinger dans les années 1920 a nécessité bien des années pour se voir accepté. Les tenants des agrégats de particules à fortes interactions (colloïdes) insistaient – Hermann Mark lui-même au début ! – sur l'absence de preuves expérimentales de l'existence de longues chaînes de fortes masses molaires. Aucune approche physique de l'époque ne permettait de mesurer de telles masses. Ce n'est que dans les années 1925-35 que les évidences théoriques et expérimentales



Le chimiste Georges Champetier (à gauche, crédit : ESPCI – Centre de Ressources historiques, DR) et le physicien Charles Sadron (à droite, crédit : ICS, DR), pionniers des polymères en France.

du concept de « macromolécule » ont fini par faire l'unanimité, au moins parmi les polyméristes. Cette même période, associée au développement des analyses structurales (RX) et spectroscopiques (IR, Raman), a vu apparaître les premières techniques de détermination des fortes masses molaires comme les mesures de viscosité ou encore l'ultracentrifugation. Parallèlement, l'émergence de nouvelles théories compatibles avec le seul concept de macromolécule comme celle de la nature cinétique de l'élasticité caoutchoutique (K.H. Meyer [1-2]), soutenue par la loi reliant l'entropie (Boltzmann) aux caractéristiques dimensionnelles d'une chaîne (W. Kuhn [3]), a balayé les dernières réticences.

En France, dans ces années 1920-40, la recherche académique sur ce domaine controversé demeure très limitée. Pour ce qui concerne la chimie, Georges Champetier (1905-1980), installé à l'ESPCI et considéré comme le pionnier de la chimie des polymères en France, soutenait résolument la théorie macromoléculaire depuis ses premiers travaux (1928) sur les polymères naturels à fortes interactions entre chaînes. Avec ses élèves, il a beaucoup contribué à la connaissance de la cellulose tant dans ses aspects structuraux (RX) que réactionnels (composés d'addition avec l'eau, les bases et les acides). Il élargira vite ses recherches vers les protéines fibreuses (kératine, élastoïdine), puis sur les polyamides, le polyamide 11 (Rilsan[®]) entre autres. On lui doit par exemple la mise en évidence de la relation linéaire entre l'intensité des interactions hydrogène intercaténaïres et la température de fusion de ces polymères (semi)cristallins [4].

La physique des polymères est de son côté associée à Charles Sadron (1902-1993), qui étudiait la biréfringence d'écoulement laminaire de divers fluides, anisotropie attribuée aux fluctuations dimensionnelles des « particules » en suspension plutôt qu'à leur orientation. Des « particules » que nos physiciens baptiseront « particule équivalente » lorsqu'il s'agira d'une macromolécule isolée. Dans cet esprit, dès 1937, l'idée plus générale est venue, à lui comme à d'autres – Paul J. Flory, Maurice L. Huggins – d'atteindre par des méthodes

physiques les grandeurs caractéristiques (masses et dimensions moyennes) de cette macromolécule ou « particule équivalente » en solution diluée [5]. La porte était ouverte au domaine des mesures physiques sur les polymères dont certaines seront plus tard brillamment développées au CRM/ICS, comme la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et son étalonnage universel [6], puis la diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) dans le cadre d'une collaboration avec le LLB-Saclay et le Collège de France [7]. Mais cette porte était encore plus ouverte aux grandes théories de la physique des polymères, qu'il s'agisse des solutions « diluées », « semi-diluées », des gels ou du solide, des lois d'échelle à la reptation (P.G. de Gennes [8]) et à la rhéologie. L'urgent était d'abord d'atteindre les caractéristiques des macromolécules, et dès 1946, Sadron organise à Strasbourg le premier colloque international sur les hauts polymères, puis crée en 1947 le Centre d'Études de Physique des Macromolécules de l'Université. Mais le besoin était criant, en France comme dans le monde, d'une forte synergie entre les chimistes, concepteurs de macromolécules de mieux en mieux définies dans leurs structures (configurations, masses, distributions), et les physiciens qui, non seulement les caractérisaient, mais développaient les lois de cette toute nouvelle physique. Cette indispensable association d'une chimie de synthèse et d'une physique originales sur ce nouvel objet moléculaire qu'était la macromolécule ouvrait le vaste champ de ce qui deviendra la science des polymères.

En 1954 est inauguré à Strasbourg, à l'initiative de Charles Sadron et sous l'impulsion de Georges Champetier, un des tout premiers laboratoires propres du CNRS, le Centre de Recherche sur les Macromolécules (CRM), qui deviendra bien plus tard l'actuel Institut Charles Sadron (ICS). Un laboratoire délibérément pluridisciplinaire : on y retrouve la chimie de synthèse (P. Rempp), la physique des solutions liant les grandeurs statistiques d'une chaîne à sa structure (H. Benoît), les méthodes de caractérisation (C. Wippler, entre autres), et même la biophysique des macromolécules biologiques. Un an plus tard sera introduite la physique du polymère solide, vitreux et cristallin avec A.J. Kovacs.

À cette époque de genèse, les contenus et les besoins de la science des polymères n'étaient toujours pas vraiment compris et encore moins encouragés par les disciplines académiques « traditionnelles ». Néanmoins, deux chaires dédiées « polymères » furent créées, la première à la Sorbonne (Chimie macromoléculaire, 1953), attribuée à Champetier, et la seconde à Strasbourg (Physico-chimie macromoléculaire, 1955), attribuée à Sadron. C'était, enfin, la reconnaissance affirmée du besoin de diffuser et transmettre les aspects essentiels de cette nouvelle science.

Champetier développe alors le site parisien avec le même esprit d'une nécessaire pluridisciplinarité en localisant la chimie de synthèse à la Sorbonne (P. Sigwalt) et la physico-chimie (J. Néel), puis la physique du polymère solide et du matériau (L. Monnerie) à l'ESPCI, constituant ainsi une grosse unité associée au CNRS qu'il a dirigée jusqu'en 1973. L'ensemble parisien et le CRM sont demeurés longtemps les principaux pôles Polymères français, avec des thèmes complémentaires pour la physico-chimie mais voisins pour la chimie de synthèse, car partout dans le monde les laboratoires de chimie des polymères se lançaient dans l'élaboration de macromolécules « sur mesure », non pas principalement pour livrer des objets modèles à nos amis physiciens, mais pour aller vers des matériaux aux propriétés maîtrisées.

C'était la grande époque de la polymérisation anionique « vivante » (M. Szwarc, 1956) qui ouvrait au monde entier l'accès aux macromolécules presque parfaitement définies (quel rêve !) et dont les concepts, appliqués à tous les types de polymérisation, se sont largement développés et amplifiés jusqu'à maintenant.

Mais – et heureusement –, l'arborescence thématique galopante de cette science et sa forte dynamique dans le contexte des Trente Glorieuses ont généré l'éclosion de nombreux laboratoires partout en France. Jusqu'au début des années 1960, on identifiait les deux pôles précédents accompagnés par quelques petites équipes travaillant sur des thèmes spécifiques (A. Chapiro et M. Magat qui dirigeait le centre de Bellevue à cette époque, radiochimie-CNRS-Bellevue ; ou encore A. Banderet et G. Riess pour la synthèse à l'ENSC Mulhouse).

Dans la décennie 1960, six nouveaux laboratoires polymères sont apparus, deux importantes unités propres du CNRS, le CERMAV-Grenoble (D. Gagnaire, 1966) et le CRPCSS-Mulhouse (J.-B. Donnet, 1967) devenu l'actuel Institut des Matériaux (IS2M), mais aussi l'École d'Application des Hauts Polymères (EAHP Strasbourg, C. Wippler, 1963), le pôle INSA-Lyon (1962) également à orientation appliquée avec son Laboratoire de chimie macromoléculaire (J. Golé) devenu l'actuel laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP), enfin le laboratoire de Chimie macromoléculaire du Mans (C.P. Pinazzi, 1963) et celui de Lille (C. Loucheux, 1968). On notera que la DGRST, qui apportait à l'époque une importante contribution financière, s'était dotée d'une section Polymères, reconnaissant ainsi l'importance de la discipline.

Les décennies qui ont suivi ont vu le nombre d'unités ou équipes isolées à vocation principale polymères croître de façon spectaculaire sur l'ensemble du territoire national, passant de 16 unités en 1970 à 47 en 1980 et 55 en 1990. Elles ne sont plus que 32 en 2020, conséquence des récentes concentrations et restructurations dans la recherche académique [9]. Par contre, le nombre de chercheurs (CNRS/ES) qui en France se consacrent aux polymères a suivi une progression forte et continue, passant de 280 (57 % CNRS) en 1980 à 500 (41 % CNRS) en 1990 et à 720 (36 % CNRS) en 2020 [9]. Il en va de même pour le nombre global de doctorants et postdoctorants qui croît de 195 en 1980 à 550 en 1990 et jusqu'à 650 en 2020. Ces données traduisent à n'en pas douter l'intérêt scientifique toujours suscité par la science des polymères en général, mais aussi une interaction de plus en plus forte avec l'industrie comme le montre la croissance du nombre de doctorants depuis la fin des années 1980.

L'industrie des polymères en France, des balbutiements à l'époque actuelle

Mise à part la fabrication de la galalithe par réticulation de la caséine par le formol, les premières productions industrielles françaises à la fin du XIX^e siècle et jusque dans les années 1920-30 ont essentiellement tourné autour des dérivés de la cellulose, en particulier la nitrocellulose avec le collodion et le celluloid, première matière plastique dérivée aux multiples usages (et inconvénients), puis la soie artificielle, cellulose régénérée soit à partir du collodion (soie Chardonnet), soit à partir de son xanthate (viscose, fibrane, rayon), ou encore l'acétate de cellulose puis son dérivé, le Rhodoïd, qui survivra en France jusque dans les années 1980. Une passionnante aventure pour laquelle le lecteur pourra se reporter à l'imposante compilation de J.-M. Michel [10].

En France, la production des premiers grands polymères synthétiques a démarré à partir des années 1930, en parallèle avec celles des pays étrangers (IG Farben, ICI, Dow, etc.), soit sous agrément soit dans les créneaux demeurés ouverts (par ex. PS « thermique » Rhodolène, 1938-1947). On retrouve souvent aux commandes la SCURP, Société Chimique des Usines Rhône Poulenc, issue de la Société Chimique des Usines du Rhône, mais dès 1947 les grandes sociétés – Saint-Gobain, AFC-Pechiney, Kuhlmann, Progil, Ugine, Charbonnages de France, etc. – s'intéressent à la production sur notre territoire de la plupart des polymères de commodité. Pour tous ces polymères, les implantations donnent lieu à de véritables sagas de création-fusion-absorption de sociétés, comme par exemple celle de la production des monomères chlorés et du PVC impliquant une quinzaine de sociétés de 1940 jusqu'à 2000, comme illustré par J.-M. Michel [11].

Au même titre que la chimie, la production des polymères en France s'est fortement restructurée dans les vingt dernières années. Au fil des démantèlements, fusions et rachats, on observe un recentrage progressif sur les deux acteurs principaux de la production sur notre territoire, à savoir Arkema, issu en 2000 de la réorganisation de la branche Chimie de Total, et Solvay, après sa reprise des activités Rhodia en 2011. En 2012, Arkema a cédé son activité vinyliques chlorés et chloro-chimie reprise par Kem One, traduisant ainsi sa volonté de se concentrer sur les polymères de spécialité. Bien sûr, il faut également prendre en compte l'activité élastomères de Michelin, d'abord un transformateur mais aussi un chimiste de synthèse qui pourvoit pour partie à ses propres besoins et mise sur l'avenir « vert » en jouant sur le butadiène issu du bioéthanol pour réduire l'empreinte carbone des pneumatiques – programme BioButterfly 2011, avec l'Ifpen, Axens, l'Ademe, et démonstrateur opérationnel en 2021 sur le site de Bassens.

La vision industrielle du futur

Les polymères ont une longue durée de vie et conduisent à des pollutions visibles lorsqu'ils sont utilisés en masse et jetés dans l'environnement. Face aux 710 millions de tonnes de déchets plastiques accumulés dans les écosystèmes marin et terrestre [12], toutes les sociétés liées aux polymères se concentrent sur le recyclage, les intermédiaires biosourcés, mais aussi sur le développement des performances dans des domaines très techniques. Les visions de producteurs comme Arkema et Solvay vont ouvertement dans ce sens : l'innovation se concentrera sur ces domaines plus que sur la recherche de nouvelles familles de polymères industriels issues de ressources fossiles.

Pour les polymères de commodité (emballages et dispositifs jetables), les objectifs sont le recyclage, les matériaux biosourcés de même performance, les nouvelles synthèses catalytiques respectueuses de l'environnement – voire même d'hypothétiques polymères issus du CO₂ –, mais aussi une réduction notable de leurs usages par le développement de solutions alternatives, et (rêve ?) un comportement citoyen plus respectueux dans les usages.

Les polymères techniques et de spécialité offrent des solutions durables dans quasiment tous les domaines de notre vie quotidienne. On retrouve là encore un intérêt croissant pour les polymères biosourcés, mais aussi pour de nouveaux grades de matériaux au plus près des applications par des synthèses (copolymérisation par ex.) ou des formulations adaptées.

Les polymères du futur, de hautes performances, doivent offrir une très large palette de solutions dans le domaine des matériaux avancés, mais également être conçus pour répondre aux grands enjeux sociétaux que sont :

- le réchauffement climatique, avec des polymères et de nouvelles technologies pour la production d'énergie (photovoltaïque, piles à combustible) et le stockage (batteries, électrolytes, séparateurs), pour le développement de l'hydrogène et des matériaux adaptés au stockage et à la distribution sous pression, pour la recherche d'allègement et la substitution des matériaux métalliques dans la construction et les transports de tous types (par ex. composites à renforts fibreux continus), tout en présentant une bonne résistance aux conditions extrêmes (corrosion, température) et en permettant une réduction des émissions de CO₂ ;
- l'accès généralisé à l'eau potable (membranes, filtration, désalinisation, purification, réseaux de distribution durables, etc.) ;
- les besoins en dispositifs médicaux adaptés au vieillissement croissant de la population (alternatives au métal, biotolérance et biocompatibilité, stérilité, durabilité, etc.) ;
- les nouvelles technologies de l'information et de la communication où les polymères ont une place essentielle (composants, électronique imprimée, écrans, fibres optiques, etc.) ;
- la fabrication additive, avec le développement d'une gamme croissante de polymères adaptés sur mesure pour l'impression 3D industrielle.

Mais les grands défis immédiats demeurent le recyclage, le glissement vers les précurseurs (voire les polymères) biosourcés, la biodégradabilité, sans oublier les outils de modélisation pour la prévision et/ou l'amélioration des performances dans une optique de réduction de l'empreinte carbone et dans une démarche globale vers l'intelligence artificielle.

Le Groupe Français des Polymères, de la création à la maturité

C'est au physicien André Kovacs, directeur de recherche au CNRS, en activité au Centre de Recherches sur les Macromolécules (CRM) de Strasbourg, que nous devons la création du Groupe Français d'Études et d'Applications des Polymères (GFP) en 1970. Ce chercheur de renommée internationale, auteur d'une théorie de la transition vitreuse, Prix de physique des polymères de l'American Physical Society en 1986, avait constaté que la France était l'un des derniers grands pays de la recherche à ne pas avoir de société regroupant scientifiques et industriels du monde des polymères. Il avait décidé de pallier cette carence et, cherchant un président pour la future société, il s'était tout naturellement tourné vers Georges Champetier qui, à l'époque, était l'incontournable de la discipline.

Champetier avait été en effet l'un des tout premiers chercheurs de la science des polymères en France. Sous la direction de Georges Urbain, dans les années 1930, il avait préparé et soutenu une thèse sur l'hydratation de la cellulose et avait poursuivi ses recherches dans ce domaine. En 1954, alors directeur général adjoint du CNRS, il avait aidé Charles Sadron à concrétiser son idée de création à Strasbourg d'un institut réunissant toutes les sous-disciplines de la science macromoléculaire, le CRM. Enfin, en 1970, il était le porte-parole idéal auprès des instances académiques et industrielles.

Il fut décidé que le GFP aurait son siège à Strasbourg, c'était là un choix raisonné. En premier lieu, cela rendait hommage



À gauche : JEPO 1 à Mittelwhir (68) en 1972 (crédit : GFP, DR) ; à droite : JEPO 47 à Latresnes (33) en 2019 (crédit GFP, DR).

à Sadron, qui avait été à l'origine du premier institut sur les polymères en France.

Mais il y avait aussi des considérations plus basement matérielles. En effet, la législation relative aux associations leur était beaucoup plus favorable en Alsace et, surtout, le CRM était la structure comprenant le plus grand nombre de polyméristes en France, offrant ainsi un réservoir de secrétaires généraux potentiels, indispensables au bon fonctionnement de la société. Durant les cinquante années de vie du GFP, ce choix s'est révélé particulièrement judicieux.

Il fut aussi décidé que la présidence du GFP serait alternativement à la charge d'un universitaire et d'un industriel. Ce fut là aussi une vision prospective positive, qui revint à impliquer le milieu industriel dans le fonctionnement de la société, pour le plus grand bien des deux parties, en particulier celui des laboratoires de recherche universitaires et de leurs étudiants. Dès le départ, le GFP connut un équilibre entre ses membres industriels et universitaires, ce qui est rare dans les sociétés savantes scientifiques.

La première assemblée générale – qui fut donc l'assemblée constitutive – se réunit à Paris les 26 et 27 novembre 1970. Il y eut 180 membres fondateurs individuels et quelques adhésions collectives qui permettaient à une structure de proposer un grand nombre d'adhérents sans avoir à acquitter les cotisations individuelles à taux plein. C'était relativement peu en considération du nombre de membres potentiels...

Georges Champetier (président), Charles Sadron et René Riou (vice-présidents), André Kovacs (secrétaire général), Constant Wippler (trésorier) et leurs adjoints formaient le cœur de cette nouvelle société savante dont l'audience allait croître pendant de nombreuses années : dès 1971, le GFP comptait 259 adhérents lors de l'assemblée générale de Strasbourg pour doubler cinq ans après. La pérennité était assurée et le GFP a même atteint les mille membres dans les années 2000. Si une lente érosion s'est manifestée durant la dernière décennie, due d'une part à la dilution progressive d'une science que l'on retrouve partout et d'autre part au remodelage tant des structures de recherche académique que du contexte industriel, le GFP n'en demeure pas moins une des plus importantes et actives sociétés savantes françaises.

Très rapidement après la création, des initiatives allaient voir le jour, à l'instigation de sociétés imaginatives. Ainsi, dès 1972, François Schué, Bernt Kaempf et Nicolas Spassky proposaient d'organiser annuellement des Journées d'étude des

polymères (JEPO), inspirées des JECO de la chimie organique. Les JEPO, d'une durée d'une semaine, étaient initialement réservées à des chercheurs de moins de 40 ans, en poste dans les laboratoires universitaires ou dans l'industrie. La première édition eut lieu en Haute-Alsace, à Mittelwihr, en 1972. Les présents encore vivants en conservent un souvenir ému. Et nous en sommes, pour ce cinquantenaire, à la 48^e édition !

Allaient aussi voir le jour les commissions, dont la commission « Enseignement » qui fut confiée à la présidence de Henri Benoit dans un premier temps, puis à celle de Marguerite Rinaudo ; cette dernière l'a animée avec dynamisme et un grand succès pendant de très nombreuses années. À l'actif de cette commission toujours très active, l'organisation de stages pédagogiques prolongés par l'édition de livres pour les enseignants, la proposition de programmes actualisés d'enseignement sur les polymères au niveau universitaire, la préparation et la mise à disposition de documents audiovisuels associés, la traduction en français des règles de nomenclature de l'IUPAC, la mise en place d'un prix de thèse annuel, et bien d'autres actions.

Autre structure dérivée, la cellule de veille scientifique et technologique (V2P) qui, depuis sa création en 1999 à l'initiative de Jean-Claude Daniel, met en lumière pour la communauté des polyméristes les grandes actualités et avancées du moment.

Au cours du temps, la multiplication des structures de recherche sur les polymères allait conduire à la création de « succursales » du GFP, sous la forme de sections locales. Elles couvrent aujourd'hui la quasi-totalité du territoire national, preuve de la vitalité non seulement de la science mais aussi de la technologie des polymères.

Enfin, compte tenu de l'implication des polymères dans une multitude de domaines scientifiques ou industriels, le GFP s'est ouvert et a établi des liens et conventions avec d'autres sociétés. C'est ainsi qu'il est devenu division de la Société Chimique de France en 1990, de la Société Française de Physique en 2002, et est membre permanent de la Fédération européenne des polymères (EPF). Il entretient également des relations suivies avec les autres sociétés à caractère plus appliqué et plus matériaux dans le domaine de l'utilisation des polymères (SFIP, AFICEP, SFGP, GF Rhéologie, etc.).

Il s'est en outre rapproché de sociétés étrangères sœurs (Belgique, Italie, Espagne, Canada...) de manière à organiser périodiquement des manifestations scientifiques communes.

Bien avant ses cinquante ans d'existence, le GFP est devenu une structure reconnue aux plans national et international, et l'intrusion des polymères dans les domaines de haute technicité faisant appel à des matériaux de plus en plus complexes ne peut que nous rassurer quant à leur avenir et à celui du groupe.

Un défi de réputation

La science des polymères et ses applications ont connu un développement considérable en moins d'un siècle. On trouve ses applications dans tous les aspects de la vie courante et dans les domaines de la plus haute technicité.

Ne nous cachons cependant pas le défi auquel sont confrontés les polyméristes. Les matières dites « plastiques », par l'importance économique qu'elles ont prise et leur stabilité temporelle, sont devenues le matériau honni du XXI^e siècle. La pollution qu'elles engendrent apparait de jour en jour plus visible et réclame une solution pressante. Certains polymères de grande diffusion sont d'ores et déjà condamnés, les autres devront être modifiés pour répondre à la demande unanime. De nouveaux polymères vont voir le jour – en particulier ceux issus de la biomasse –, qui devront tenir compte des nouvelles exigences liées à l'environnement. La tâche paraît immense mais la nécessité d'une solution l'est encore plus.

Polyméristes de tous bords, unissez-vous ! Et bon vent au GFP pour la cinquantaine à venir !

[1] K.H. Meyer, G.V. Susich, E. Valko, The elastic properties of high polymers and their kinetic significance, *Kolloid Z.*, **1932**, 59, p. 208-216.

[2] K.H. Meyer, C. Ferri, Sur l'élasticité du caoutchouc, *Helvetica Chemica Acta*, **1935**, 18, p. 570-589.

[3] W. Kuhn, Über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen, *Kolloid Z.*, **1934**, 68, p. 2-15.

[4] G. Champetier, J.-P. Pied, Sur quelques propriétés physiques des polyamides, *Makromol. Chem.*, **1961**, 44, p. 64-70.

[5] Ch. Sadron, Relation of intrinsic viscosity of polymer solutions to degree of polymerization and temperature, *J. Polymer Sci.*, **1948**, 3, p. 812-828.

[6] Z. Grubizic, P. Rempp, H. Benoît, A universal calibration for gel permeation chromatography, *J. Polymer Sci., Part C, Polymer Letters*, **1967**, 5, p. 753-759.

[7] H. Benoît *et al.*, Conformation of polymer chain in the bulk, *Macromolecules*, **1974**, 7, p. 863-872.

[8] P.G. de Gennes, Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 55, p. 572-579.

[9] Ces données numériques ne sont que des estimations. Sources : C. Quivoron, MEN, 1980 ; J.-P. Vairon, Département Chimie-CNRS, 1990 ; Informations actuelles INC/web sur les laboratoires polymères relevant de la S11-CNRS et la S33-CNU.

[10] J.-M. Michel, Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France, www.societechimiquedefrance.fr/Premiere-partie-Les-polymeres-avant-Staudinger.html (consulté le 12/11/20).



SPECIFIC POLYMERS
Concepteur de Monomères & Polymères & Matériaux Innovants

A la recherche d'un laboratoire R&D afin de concevoir des polymères innovants ?
Nous sommes à votre service pour vous accompagner dans vos projets !

Domaines d'expertise

- ⚡ Energie : Batterie lithium | Pile à combustible
- ♻️ Environnement : Recyclabilité & (bio)dégradabilité & fin de vie des polymères
- 🔥 Matériaux haute performance
- 👤 Santé & Cosmétique

www.specificpolymers.fr

[11] J.-M. Michel, PVC et copolymères - Évolution des sociétés (1940-2000), www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/b_3_121_300.vfx2_sav.pdf (consulté le 12/11/20).

[12] W.W.Y. Lau *et al.*, Evaluating scenarios towards zero plastic pollution, *Science*, **2020**, 369, p. 1455-61.

Michel FONTANILLE,

Professeur émérite, Laboratoire de chimie des polymères organiques (LCPO), Université de Bordeaux.

Jean-Pierre VAIRON*,

Professeur émérite, Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM), Sorbonne Université, Paris, président du GFP (1995-1997).

*jean-pierre.vairon@sorbonne-universite.fr

Les polymères en 2020

Chiffres, challenges et innovations pour une économie circulaire

Résumé Les polymères progressent dans tous les secteurs de l'économie et contribuent à la résolution de nombreux enjeux sociétaux. La perception souvent négative de l'impact des plastiques sur l'environnement ne doit pas occulter les nombreux avantages qu'ils apportent. Le défi est aujourd'hui de placer les polymères au cœur d'une nouvelle économie circulaire, ce qui implique d'améliorer notablement les circuits de collecte et de recyclage. Les bioplastiques, bien que plébiscités par les consommateurs et mis en avant par le marketing, ne représentent que 1 % de la consommation des plastiques. La chimie reste un élément clé pour réduire les impacts négatifs, tant en développant des matériaux performants qu'en améliorant le recyclage. Enfin, la réduction des impacts environnementaux passe nécessairement par une vision globale des problèmes, qui tient compte de l'intégralité des cycles de vie et de la réalité scientifique.

Mots-clés Polymères, plastiques, bioplastiques, recyclage, développement durable, économie circulaire, valorisation énergétique.

Abstract Polymers in 2020: figures, challenges and innovations for a circular economy

Polymers advance in all sectors of the economy and they participate in solving major societal issues. The often negative perception of the impact of plastics on the environment should not eclipse their many advantages. The challenge is now to place polymers at the heart of a new circular economy, which would favor the collection and recycling circuits. Bioplastics, although approved by consumers and promoted by marketing, represent only 1% of the plastic market. Chemistry remains a key element in reducing the negative impacts, both in developing high-performance materials and in improving recycling. Finally, reducing environmental impacts necessarily requires a global vision of the problems, which takes into account the whole life cycles and the scientific reality.

Keywords Polymers, plastics, bioplastics, recycling, sustainability, circular economy, energy recovery.

Les matières plastiques connaissent un développement foudroyant, sans comparaison avec celui des autres matériaux, et sont devenus incontournables de par leur accessibilité, leur polyvalence et leur faible prix. Elles contribuent autant à relever les grands défis sociétaux et environnementaux – développement des énergies renouvelables, accès à l'eau potable, préservation des aliments –, qu'à améliorer la vie quotidienne de tout un chacun – santé, habitation, mobilité, habillement, sport... [1].

En 2018, la production mondiale de plastiques atteignait 359 millions de tonnes (279 Mt en 2011), dont 62 Mt en Europe [2]. La demande européenne est de 51,2 Mt, qui se répartit principalement entre les domaines de l'emballage (40 %) et de la construction (20 %), suivis par l'automobile (10 %) et les équipements électriques et électroniques (6 %) ; ces deux derniers marchés affichant les plus grandes marges de progression. Elle est concentrée sur quelques polymères dits « standards » dont font partie le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP) qui représentent près de 50 % de la demande globale, suivis par le poly(chlorure de vinyle) (PVC), les polyuréthanes (PUR) et le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) (figure 1). L'industrie des plastiques française est en troisième position sur le marché européen ; elle compte 3 725 entreprises et emploie 108 000 personnes pour un chiffre d'affaires de 32 milliards d'euros en 2018 [2-3].

Cependant, comparés aux autres matériaux, les plastiques souffrent d'une mauvaise image auprès des consommateurs, qui ne voient souvent que la partie négative de leur impact sur l'environnement, en particulier à cause de la pollution visuelle criante des plastiques qui échappent aux collectes de déchets. En outre, leur durée de vie très largement supérieure à celle

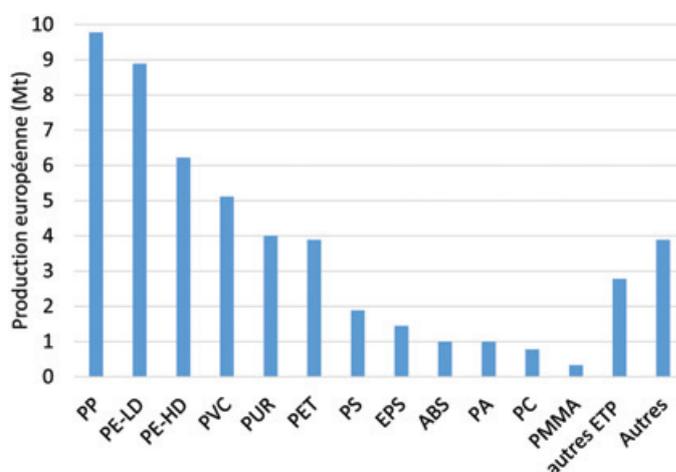


Figure 1 - Demande européenne des polymères (ETP : « engineering thermoplastics »).

de leur utilisation contribue à la genèse d'une pollution multi-échelle, depuis le visible, avec par exemple les sachets et bouteilles plastiques, jusqu'à l'invisible, avec les micro- et nanoparticules. Les microplastiques présentent des particules de tailles comprises entre 5 mm et 1 µm ; en-dessous de 1 µm se trouvent les nanoplastiques [4] (notons que le lavage des textiles synthétiques et l'usure des pneus représentent plus de 60 % de l'origine des microplastiques). D'autre part, leur synthèse consomme des ressources pétrosourcées et rejette des polluants. Mais l'analyse réelle de l'impact environnemental des plastiques doit se faire dans le cadre d'une véritable approche holistique qui intègre l'environnement dans toutes les étapes du cycle de vie de ces matériaux, de la conception

Tableau I - Densités et températures de mise en œuvre de quelques matériaux usuels.

Matière	Densité	Température de fusion ou de mise en œuvre (°C)
Acier	7,8	1 400 – 1 500
Aluminium	2,7	660
Verre	2,5	1 400
PE-LD, PE-HD	0,92 – 0,96	160 – 200 (extrusion, soufflage)
PP	0,9	200 – 280 (injection, moulage)
PET	1,35 – 1,4	280 – 320

à la fin de vie, et en considérant les effets autant négatifs que positifs de l'essor des polymères sur le développement de nos sociétés.

Cet article présente quelques données relatives au marché européen des matières plastiques, en se focalisant sur deux mots-clés qui font leur actualité, à savoir le recyclage et les bioplastiques, aujourd'hui plébiscités par les consommateurs et par les industriels sensibles au développement durable, et en pointant quelques freins pour aller vers une économie pleinement circulaire. Les données exposées ici sont issues des publications des grandes associations de producteurs et utilisateurs de matières plastiques et de bioplastiques, de l'ADEME, du Sénat et de publications scientifiques. Les lectrices et lecteurs intéressés pourront approfondir le sujet en consultant le numéro spécial de 2017 de *L'Actualité Chimique*, « Polymères de demain, boosters d'innovations » [1], l'ouvrage édité par le GFP sur l'impact environnemental des matières plastiques [5], ou les documents du Chemical Sciences and Society Summit (CS3) [4] et de la Fondation Ellen MacArthur [6].

L'impact environnemental doit se mesurer en considérant l'intégralité du cycle de vie

Tous les plastiques ne sont pas produits de la même manière, n'ont pas le même cycle de vie et ne participent pas de la même façon dans les matériaux d'usage. Dans certains cas, le plastique constitue l'essentiel, voire la totalité de la structure même du matériau (bouteilles en PET, sachets en PE, bouchons en PP...). Dans d'autres cas, il n'est que l'un des éléments constitutifs de l'objet considéré (cartes électroniques, matériaux composites...). En fin de vie, ces matériaux deviennent des déchets qui doivent être collectés, triés et traités selon leur nature (recyclage, valorisation énergétique, enfouissement), en sachant que les quantités de plastiques collectées ne sont pas en relation directe avec la demande en plastique observée sur la même échelle de temps.

Les plastiques ne consomment que 5 % de la production mondiale de pétrole et leur utilisation permet d'en économiser une quantité bien plus importante. Les procédés de production et leur utilisation ont le plus souvent des impacts positifs. Ainsi, l'énergie de transformation et de mise en œuvre des plastiques est très inférieure à celle des métaux, verres et céramiques. Par ailleurs, leur plus faible densité allège notablement les structures (tableau I). Un allègement de 10 % des véhicules conduit à une diminution de consommation de 5 à 6 %, mais on pourra noter que malgré les avancées réalisées sur les matériaux de structure des véhicules, leur masse moyenne ne diminue pas (véhicules vendus plus imposants en moyenne). Les avions récents utilisent plus de 50 %

de matériaux composites polymères-fibres de carbone qui réduisent la consommation de kérosène. Plusieurs études effectuées en tenant compte de ces paramètres ont montré que l'impact de l'utilisation des plastiques sur les ressources énergétiques et le changement climatique est globalement positif. Il en résulte que l'impact réel des plastiques ne peut être discuté en ne considérant que leur seule fin de vie, mais en considérant une démarche globale qui intègre aussi leur origine, le procédé de production et les utilisations, autrement dit, raisonner en termes d'unité fonctionnelle et d'écoconception.

Il existe de nombreuses possibilités pour diminuer les impacts environnementaux des plastiques et rentrer plus avant dans une économie circulaire [7-8]. Les premières possibilités sont basées sur le développement du recyclage, impliquant la mise en œuvre de matériaux recyclables, leur collecte et leur tri. La valorisation énergétique des déchets non recyclables constitue une alternative à la mise en décharge des matériaux non recyclables. Les autres possibilités font appel à la chimie qui peut nous aider à comprendre et donc à limiter certains impacts négatifs. En amont du cycle de vie des polymères se place l'utilisation de produits biosourcés principalement issus de l'agriculture (amidon, lignocellulose, huiles végétales...), mais qu'il est nécessaire de transformer. La polymérisation et/ou la modification chimique des polymères doivent respecter au mieux les principes de la « chimie verte » et utiliser dans la mesure du possible les molécules plateformes biosourcées [9]. En fin de cycle de vie, les matériaux biodégradables représentent une solution possible pour diminuer l'impact des matériaux non recyclables et/ou non collectés, à condition toutefois que les processus de dégradation soient effectifs dans les conditions réelles d'utilisation [10]. Dans tous les cas, le traitement des déchets est grandement tributaire des politiques gouvernementales et des consommateurs [11].

Recyclage vs. valorisation énergétique

En 2018, 21,9 Mt de plastiques (42,8 % de la demande) ont été collectés en Europe (Union européenne, Norvège et Suisse) pour être recyclés (32,5 %), incinérés (42,5 %) ou mis en décharge (25 %) [2]. Le recyclage et la valorisation énergétique augmentent d'année en année (figure 2). Ainsi, les plastiques deviennent une source de plus en plus importante de nouvelles matières premières et d'énergie, ce qui nécessite des circuits de collecte et de tri sélectif appropriés. La France



Figure 2 - Évolution de la fin de vie des plastiques en Europe : mise en décharge (●); valorisation énergétique (●); recyclage (●).

ne recycle que 24 % de ses matières plastiques collectées ; elle n'est qu'en 24^e position en Europe et descend même en avant-dernière position si l'on ne considère que les emballages. Par ailleurs, les déchets exportés hors de l'Union européenne ont diminué de 39 % en trois ans.

Recyclage mécanique et chimique

Le recyclage mécanique transforme les déchets sans changer la structure chimique du produit. Après tri et lavage, le broyage mécanique donne une nouvelle matière première. L'éventuelle perte de qualité est corrigée si besoin par addition de polymère vierge et d'additifs de performance (compatibilisants, stabilisants...). Ce type de recyclage représente plus de 99 % des grands thermoplastiques recyclés en Europe. On retiendra que les débouchés pour les granulés recyclés dépendent étroitement du prix des matières vierges et des contraintes réglementaires. Par exemple, le prix de vente du PET vierge est habituellement de l'ordre de 1 000 € la tonne à comparer avec les 1 200 € pour le PET recyclé, dont le prix est affecté par le coût des phases de collecte, tri, lavage et dépollution, « recompoundage ». Les contraintes législatives imposant un taux d'incorporation contribuent ainsi à assurer certains débouchés de ces polymères recyclés. Plusieurs actions sont en cours pour augmenter la circularité des polyoléfines (PureCycle Technologies [12]) et des dérivés styréniques (Polystyvert Technology, PolyStyreneLoop [13]). L'apport de propriétés mécaniques élevées impose souvent la mise en œuvre de thermodurs de type époxy ou polyester, dont le recyclage implique un broyage qui conduit à des charges utilisables pour d'autres applications. Il en est de même pour les élastomères. Par exemple, un nouveau matériau combinant 0,5 % de caoutchouc et 99,5 % de béton recyclé a été récemment présenté comme une alternative 100 % recyclée, qui offre une nouvelle façon de réutiliser les pneus et les déchets de construction.

Le recyclage peut se faire par dissolution sélective du polymère d'intérêt, suivie de la précipitation de ce polymère après séparation des impuretés. Le procédé VinyLoop développé par Solvay pour le recyclage du PVC en est un exemple connu. Cependant, la séparation finale des phtalates du PVC souple pour respecter la réglementation REACH rend le procédé économiquement non viable, lequel doit être remplacé par le procédé Taxyloop® d'ici 2022.

Le recyclage chimique a souvent pour objet la dépolymérisation des macromolécules pour retrouver les monomères de départ. Leur polymérisation subséquente redonne un nouveau polymère dont les propriétés sont naturellement identiques aux polymères issus des monomères pétrosourcés. Les exemples connus sont la dépolymérisation du PET et du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). Le recyclage chimique offre aussi une alternative quand le recyclage mécanique ne permet pas de revenir à une matière « neutre », par exemple dans le cas de mélange de produits colorés [14]. Mais lui aussi doit être abordé avec une analyse de cycle de vie complète qui peut amener à repenser les produits et leurs applications. IFPEN développe un procédé de glycolyse qui permet de récupérer les monomères à partir de PET coloré ou opaque [15]. Le groupe canadien Loop™ Industries vient d'annoncer la création en Europe, en partenariat avec le groupe Suez, d'une usine recyclant l'ensemble des PET, quelle que soit leur origine, pour donner un PET de qualité alimentaire, à partir du diméthyl téréphtalate et de l'éthylène glycol ainsi récupérés. La société française Carbios a annoncé récemment

le développement d'une hydrolase permettant la dépolymérisation de 90 % du PET en monomères en dix heures ; la mise en opération d'un pilote est prévue pour 2021 [16-17]. La résine thermoplastique Elium® photopolymérisable proposée par Arkema permet de fabriquer des composites avec les mêmes procédés que ceux utilisés pour les thermodurcissables [18]. En fin de vie, après broyage, les granulats sont dépolymérisés à chaud et les fibres de verre ou de carbone peuvent être réutilisables. INEOS Styrolution annonce la création en France d'une usine de recyclage chimique par dépolymérisation du polystyrène à l'horizon mi-2023 [19]. La scission de certaines liaisons covalentes « fragiles » offre une autre stratégie de valorisation des thermodurs [20]. Les matériaux réticulés thermoréversibles qui utilisent les concepts de « click chemistry » sont aujourd'hui bien connus [21-22]. L'introduction de fonctions éther de silyle vient récemment d'être proposée [23].

La gazéification et la pyrolyse des polymères produisent des fractions liquides et un gaz de synthèse (CO + H₂) utilisable comme agent de réduction, mais les bilans énergétiques et environnementaux de la pyrogazéification restent toutefois mitigés, d'autant plus que les résidus issus de la pyrogazéification restent des déchets qu'il faudra mettre en décharge [24].

Valorisation énergétique

L'augmentation programmée des taux de recyclage augmentera significativement les opérations de collecte et de tri et conduira automatiquement à un accroissement de la quantité des produits refusés. Une plus grande valorisation des déchets plastiques non recyclables passe donc par une diminution drastique, voire l'arrêt total de leur mise en décharge au profit de leur valorisation énergétique [8]. Cette action est soutenue par la politique nationale de prévention et de gestion des déchets qui vise un objectif de réduction du stockage des déchets non dangereux de 50 % d'ici 2025, par rapport aux tonnages de 2010.

L'incinération de combustibles solides de récupération (CSR), préparés à partir de déchets non recyclables et non dangereux, permet de récupérer une énergie de substitution aux énergies fossiles. Les déchets d'emballage plastiques ont un pouvoir calorifique élevé, de même ordre de grandeur que les sources d'énergie traditionnelles (tableau II). Le plastique permet aussi d'améliorer la combustion des ordures ménagères et donne moins d'imbrûlés. En outre, les CSR sont aussi utilisés par de nombreuses industries gourmandes en énergie comme les cimenteries et les aciéries. Un rapport du Sénat sur le recyclage et la valorisation des déchets ménagers indique que la combustion du plastique dans les

Tableau II - Pouvoirs calorifiques des polymères comparés aux autres combustibles.

*PCI (pouvoir calorifique inférieur) : quantité totale de chaleur dégagée par la combustion, n'incluant pas la condensation de la vapeur d'eau contenue dans les fumées.

Matériau	PCI* polymère (MJ/kg)	PCI déchets emballage	Matériau	PCI
PE	43 - 46	22	Fuel	44
PP	44	24	Bois	16
PS - PSE	40	22	Charbon	29
PVC	20	12	Papier carton	17
PET	22 - 45	13	Ordures ménagères	8

Tableau III - Exemples de thermoplastiques biosourcés et biodégradables.

	Pétrosourcé	Partiellement pétrosourcé	Biosourcé
Biodégradable en conditions de compostage industriel	PBS, PCL, PBSA	Mélanges à base d'amidon avec des polymères biodégradables pétrosourcés	Mélanges à base d'amidon avec des polymères biodégradables biosourcés Cellulose régénérée PLA, PHA et mélanges
Non biodégradable	PE, PP PET, PBT PA 6, PA 6,6 PVC	Mélanges à base d'amidon avec des polyoléfines pétrosourcés PET à base EG biosourcé PTT, PBT	Bio-PE, bio-PP PA 6, PA 11, PA 4,10 Bio-PET, PBT, PEF

usines d'incinération d'ordures ménagères équipées d'un système de récupération de chaleur permettrait d'économiser chaque année 300 000 tonnes d'équivalent pétrole [25]. Cette valorisation permettrait de générer 300 TWh supplémentaires d'électricité et de chaleur chaque année [26].

Le cas des emballages plastiques illustre bien la problématique du recyclage et de la valorisation énergétique : 50 % des produits en Europe sont emballés dans du plastique – PE et PS expansé sont deux exemples bien connus du grand public. L'utilisation de plastique diminue le poids des emballages : emballer 1 kg de produit demande en moyenne 22 g de plastique pour 88 g d'un autre matériau d'emballage [7-8]. De même, utiliser uniquement des emballages plastiques permet de diminuer de 5 kg les émissions de CO₂ aux 100 km parcourus. En 2018, 17,8 Mt de déchets d'emballages ont été collectés. Bien que le recyclage soit a priori la meilleure solution, il existe un seuil optimal de recyclage, principalement conditionné par la taille des emballages, qui se situe actuellement en Europe entre 35 et 50 %. Même collectés, les emballages de petit format sont peu recyclés car difficiles à trier. PlasticsEurope estime ainsi que ces emballages ne présentent aucun potentiel de recyclage : « *Aller au-delà est trop coûteux ou sans intérêt pour l'environnement* ». La valorisation énergétique devient alors une alternative très intéressante pour ces déchets plastiques [8]. La loi relative à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire de 2020 inscrit néanmoins dans le code de l'environnement « *tendre vers l'objectif de 100 % de plastique recyclé d'ici le 1^{er} janvier 2025* ».

Il reste enfin à considérer la part importante des déchets non collectés. Même si le pourcentage de plastiques récupérés augmente régulièrement (plus de 19 % en douze ans de 2006 à 2018), force est de constater que plus de la moitié des plastiques se retrouve encore dans l'environnement. Si le rôle du politique est d'assurer autant que faire se peut la collecte, le tri et le recyclage, la responsabilité individuelle est en amont de toute la chaîne de recyclage.

Le marché des bioplastiques

Derrière l'appellation « bioplastiques »

Les bioplastiques apparaissent aujourd'hui pour beaucoup comme une réponse aux consommateurs sensibles au développement durable, le préfixe « bio » étant souvent à tort ou à raison synonyme de respect de la nature et impliquant d'office une production 100 % naturelle, sans apports d'origine pétrosourcée, ni OGM. On met aussi en avant le fait que les bioplastiques permettent de réduire les émissions de gaz à effet de serre, n'utilisent pas de combustible fossile et peuvent éventuellement utiliser les ressources locales [27]. On parle ainsi de plastiques 100 % biosourcés, à ne pas

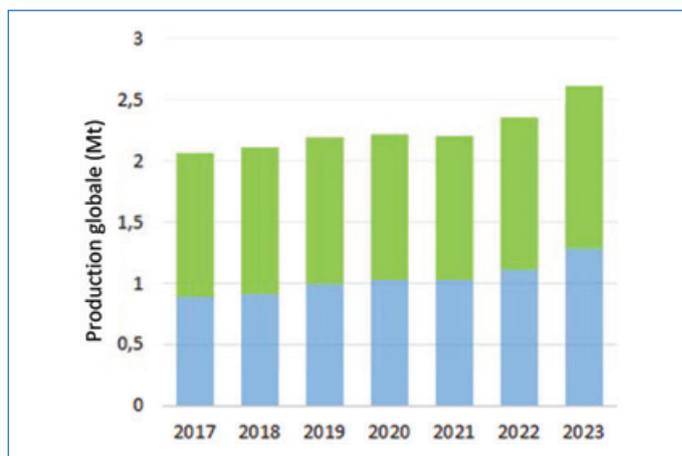


Figure 3 - Évolution de la part des bioplastiques (en millions de tonnes) biosourcés (■) et biodégradables (■) ; valeurs à comparer avec les 359 Mt de la production mondiale en 2018 (les données des années 2019 et suivantes sont estimées).

confondre avec 100 % recyclés. On communique aujourd'hui sur le polyéthylène végétal.

L'appellation « bioplastiques » recouvre deux concepts différents. Les polymères biosourcés font référence à l'origine naturelle du polymère (biomasse renouvelable telle que le blé, le maïs, l'huile de ricin ou la canne à sucre). Les plastiques biodégradables font référence à leur fin de vie : le matériau peut se dégrader en présence de micro-organismes sous certaines conditions. Ces deux familles peuvent se recouper, mais biosourcé n'implique pas biodégradable et réciproquement. Les plastiques biodégradables peuvent être issus de ressources fossiles, et les plastiques biosourcés ne sont pas tous biodégradables (tableau III).

Selon les scénarios et les projections envisagés à partir des données de 2009, la production mondiale des plastiques biosourcés était estimée entre 2 et 4,5 millions de tonnes [28]. L'association des producteurs et utilisateurs de bioplastiques a publié récemment de nouvelles données, portant sur 2,1 Mt de bioplastiques, dont seulement 0,9 Mt de biosourcés, sur les 359 Mt de matières plastiques produites mondialement, soit seulement 0,6 % du marché mondial (figure 3). Les mélanges à base d'amidon représentent la plus grande part du marché des bioplastiques (figure 4), suivis par le poly(acide lactique) (PLA), le bio-PE et les polyesters à base d'acide téréphtalique, biodégradables ou non [29-30]. Les polymères biosourcés sont en croissance régulière et la R & D s'attache à mettre au point d'autres familles de polymères issus des végétaux.

Selon son origine et sa structure, chaque bioplastique présente des avantages et des inconvénients. Le syndicat Allizé-Plasturgie (Lyon), devenu Polyvia en novembre 2020,

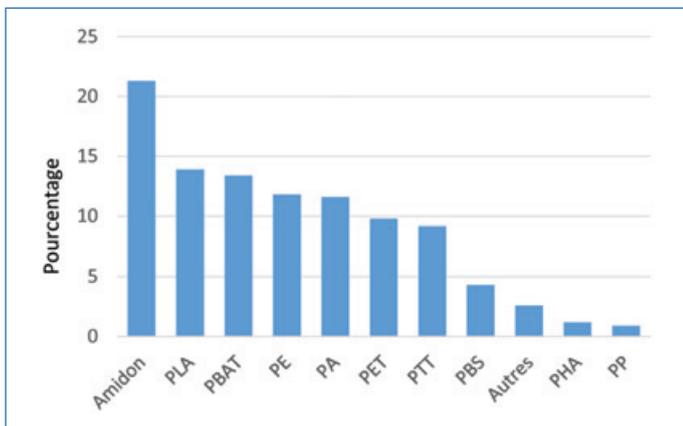


Figure 4 - Le marché des bioplastiques, biosourcés et/ou biodégradables en 2019. Amidon : mélanges à base d'amidon. Autres : autres polymères biosourcés et biodégradables.

propose une analyse SWOT [31] de plusieurs bioplastiques [30]. Les bioplastiques présentent de nombreux avantages en termes de marketing car ils contribuent à renforcer l'attractivité du produit et donc l'image de marque de l'entreprise [32] et deviennent un nouvel outil de communication : l'entreprise s'engage dans une démarche de développement durable et le fait savoir, à tel point que l'ADEME propose un guide pour éviter les dérives possibles vers le « greenwashing » [33]. Cependant, les plastiques biosourcés sont issus de ressources agricoles et dépendent aussi des ressources fossiles et de la pétrochimie, tant pour leur production (agrochimie, extraction des molécules d'intérêt) et leur mise en forme que pour leur transport et leur recyclage. À titre d'exemple, la figure 5 compare l'utilisation des ressources pour la production d'une bouteille en PET pétrosourcée ou en PLA biosourcé [34]. Il apparaît que si le PLA a un impact sur les ressources fossiles plus faible que le PET, ses impacts sont plus élevés sur la consommation et la pollution de l'eau [35]. On notera aussi que si l'augmentation de la mise en concurrence des terres arables ou la diminution de l'habitat des espèces animales doit être également évoquée pour la production de l'huile de palme, on en parle moins quand il s'agit des plastiques biosourcés, même si la hausse de la demande conduira aux

mêmes effets. Enfin, l'impact environnemental global des nouveaux bioplastiques est encore à préciser et nécessite une analyse complète sur l'ensemble du cycle de vie.

Les plastiques biodégradables

Les plastiques biodégradables sont des matériaux pouvant être dégradés sous l'action de micro-organismes en eau, CO₂ ou CH₄, sels minéraux, avec l'apparition d'une nouvelle biomasse. La biodégradabilité constitue une des fins de vie possibles des polymères, si la structure chimique et la morphologie le permettent. Ainsi, le PET est peu biodégradable de par la stabilité chimique des esters aromatiques, son hydrophobie et sa cristallinité, d'où le développement de nouveaux polyesters comme le poly(butylène adipate co-téréphtalate) (PBAT), le poly(butylène succinate) (PBS) et le PLA.

On confond souvent matériaux biodégradables et compostables ; les conditions nécessaires à la biodégradation ne sont pas toujours réalisables dans les conditions naturelles [10]. Les normes ISO 14855 et EN 13432:2000 précisent que 90 % de biodégradation aérobie doit être observée en moins de six mois dans les conditions de compostage contrôlé à 58 °C, conditions non remplies lorsque le plastique est rejeté dans un milieu naturel. Ainsi, mentionner sur les sacs qu'ils sont bons pour la nature induit souvent le consommateur en erreur. La confusion existe aussi avec les sacs biofragmentables, constitués par exemple d'amidon biodégradable et d'un autre composant non dégradé. La biofragmentation de ces sacs génère autant de microplastiques invisibles ; on transforme ici une pollution visuelle en une pollution plus sournoise. Les polymères biofragmentables sont à distinguer des polymères oxodégradables qui nécessitent l'addition de sels métalliques favorisant leur photo-oxydation. Ces sels se retrouvent dans le sol après dégradation du polymère et rendent les sacs inaptes au recyclage. Ces polymères ne sont pas biodégradables car leur dégradation ne nécessite pas de micro-organismes. Les seuls sacs qui ne présenteraient aucun danger sont les sacs certifiés « OK compost Home » qui peuvent être compostés aussi bien dans des installations industrielles que dans des composteurs domestiques.

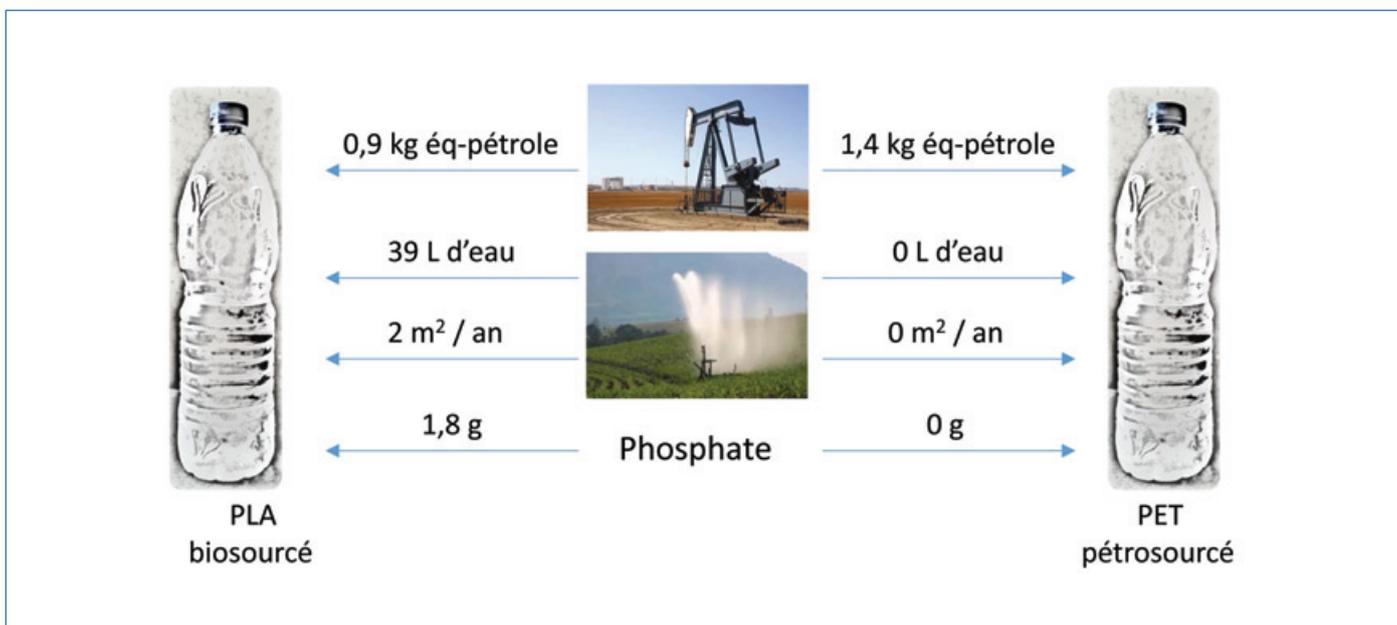


Figure 5 - Comparaison des ressources utilisées pour la production d'une bouteille en PET pétrosourcé et en PLA biosourcé (valeurs indiquées pour 1 kg de matière).

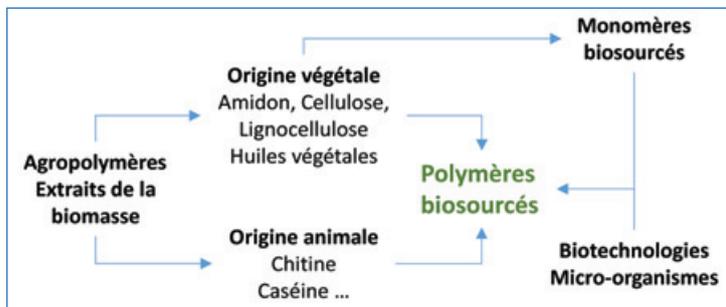


Figure 6 - Origines des polymères biosourcés.

Les plastiques biosourcés

La principale source des polymères biosourcés vient des agropolymères extraits de la biomasse (figure 6), soit par la mise en œuvre des polymères après extraction, purification et si besoin modifications chimiques, soit comme origine de monomères biosourcés.

Les mélanges à base d'amidon représentent la plus grande part du marché des bioplastiques. Le cycle de vie des polymères issus d'agroressources présente un bel exemple d'économie circulaire si le matériau remplit effectivement les conditions de compostage [36]. L'amidon natif doit être déstructuré et plastifié (amidon thermoplastique TPS). L'hydrophilie marquée de ces TPS et les propriétés mécaniques médiocres nécessitent des modifications chimiques et des mélanges par extrusion réactive avec mise en œuvre de compatibilisants pour pallier la non-miscibilité des constituants. La biodégradabilité de ces mélanges dépend alors du constituant additionnel (cf. par exemple les sacs biofragmentables).

Dans le domaine de la cellulose, le procédé Lyocell, qui utilise la *N*-méthylmorpholine-*N*-oxyde (NMMO), a permis le développement de nouvelles fibres textiles, a priori plus respectueuses de l'environnement que le procédé viscose (procédé xanthate avec CS₂) [37]. Les matériaux cellulosiques ont été parmi les premiers matériaux polymères (celluloïd, 1856) avant d'être supplantés par les polymères de synthèse ; ils sont aujourd'hui en pleine renaissance. Leur modification chimique conduit à des matériaux de haute performance [38-40]. Les biocomposites – utilisation de matrices et/ou de renforts biosourcés – sont maintenant en plein essor.

La biomasse est aussi source de monomères biosourcés dont la (co)polymérisation conduit à des polymères totalement ou partiellement biosourcés. Ces polymères biosourcés reposent sur la synthèse des monomères qui peut comporter un certain nombre de réactions chimiques. Le PA 11 est souvent donné comme exemple d'un polymère biosourcé issu de l'huile de ricin, mais sa synthèse passe par cinq intermédiaires réactionnels avant la polymérisation. La structure chimique de ces polymères peut être strictement identique à celle des polymères d'origine fossile, auquel cas les caractéristiques physico-chimiques et les filières de tri et de recyclage sont identiques (PE, PET par exemple). Les monomères biosourcés peuvent aussi conduire à des structures chimiques différentes et à des polymères innovants. L'isosorbide en est un exemple bien connu [41]. Des thermodurs 100 % biosourcés ont été obtenus à partir d'huiles végétales époxydées et d'alcool furfurylique [42].

Le bio-PE est obtenu par polymérisation du bioéthylène, issu du bioéthanol, lui-même issu du sucre de canne. Ce bio-PE possède naturellement les mêmes caractéristiques et donc les mêmes propriétés qu'un PE pétrosourcé, mais il n'est pas

biodégradable. La compagnie brésilienne Braskem commercialise le bio-PE « l'm green™ » [43], mettant en avant le fait que la croissance de la canne à sucre contribue à la réduction du réchauffement climatique de par l'absorption du CO₂ de l'atmosphère : 1 t de bio-PE capture 2,5 t équivalent CO₂ ; il est précisé que l'eau nécessaire à l'irrigation vient du climat tropical. Les conséquences socioéconomiques et environnementales inhérentes à l'augmentation de la surface des terres agricoles et à leur exploitation ne sont pas comptabilisées. D'un point de vue marketing, le bio-PE est devenu le polyéthylène végétal. Par exemple, un groupe industriel a fait le choix de remplacer le polyéthylène fossile par du polyéthylène végétal pour l'ensemble de ses produits. On n'hésite pas à parler d'innovation technologique. Le groupe Lego® a mis sur le marché des pièces fabriquées en polyéthylène végétal : « *Bien qu'obtenu à partir de canne à sucre, ce n'est pas pour autant que ce plastique est comestible ou qu'il a un goût sucré* », prend soin de préciser le groupe [44].

Le PLA est un polymère synthétique biosourcé et biodégradable. Il est synthétisé par polycondensation directe de l'acide lactique (procédé Mitsui) ou par polymérisation par ouverture de cycle du lactide. Le procédé Cargill, exploité par NatureWorks, est un procédé complet constitué de l'hydrolyse de l'amidon, la fermentation du glucose, la synthèse du lactide suivie de sa polymérisation. De par sa biodégradabilité affichée, son impact environnemental le démarque des autres plastiques. Facilement injectable, il est proposé comme alternative pour la production de vaisselle jetable transparente. La production du PLA a augmenté de 41 % en six ans, pour atteindre 293 290 tonnes en 2019, avec un objectif de 317 000 tonnes en 2024. Bien que potentiellement biodégradable, il n'est cependant compostable qu'en milieu industriel. Enfin, au même titre que le bio-PE, l'essor du PLA sera accompagné de la mise en concurrence des terres agricoles et des impacts environnementaux associés déjà évoqués précédemment [45].

La société Coca-Cola® communique aujourd'hui sur une bouteille en PET 100 % biosourcé. S'il est facile d'obtenir un PET affichant 30 % de matière biosourcée à partir de bioéthylène glycol, l'élaboration d'un PET 100 % biosourcé implique un acide téréphtalique biosourcé, généralement obtenu à partir du paraxylène (PX) biosourcé. Parmi les voies d'accès au bio-PX, on retiendra le procédé Bioforming de Virent qui permet de l'obtenir à partir de sucres conventionnels et cellulosiques en combinant une étape de reformage en phase aqueuse et une étape de conversion catalytique. Ce procédé, qui rentre en phase commerciale, permet de réduire de 70 % les émissions de CO₂ par rapport au PX pétrosourcé [46].

L'hydroxyméthyl-5-furfural (5-HMF) est une molécule plate-forme très intéressante et constitue une autre voie d'accès au bio-PX (figure 7). Le même 5-HMF conduit aussi à l'acide téréphtalique via l'acide furane dicarboxylique (FDCA). Une autre alternative consiste à remplacer l'acide téréphtalique par le FDCA. On obtient ainsi le poly(furanoate d'éthylène) (PEF), dont plusieurs caractéristiques sont supérieures à celles du PET. La mise sur le marché du PEF est annoncée pour 2023.

Diversifier les ressources et optimiser leurs fins de vie : une utilisation durable des plastiques

Le marché des plastiques est soutenu par une demande importante qui concerne principalement les secteurs de

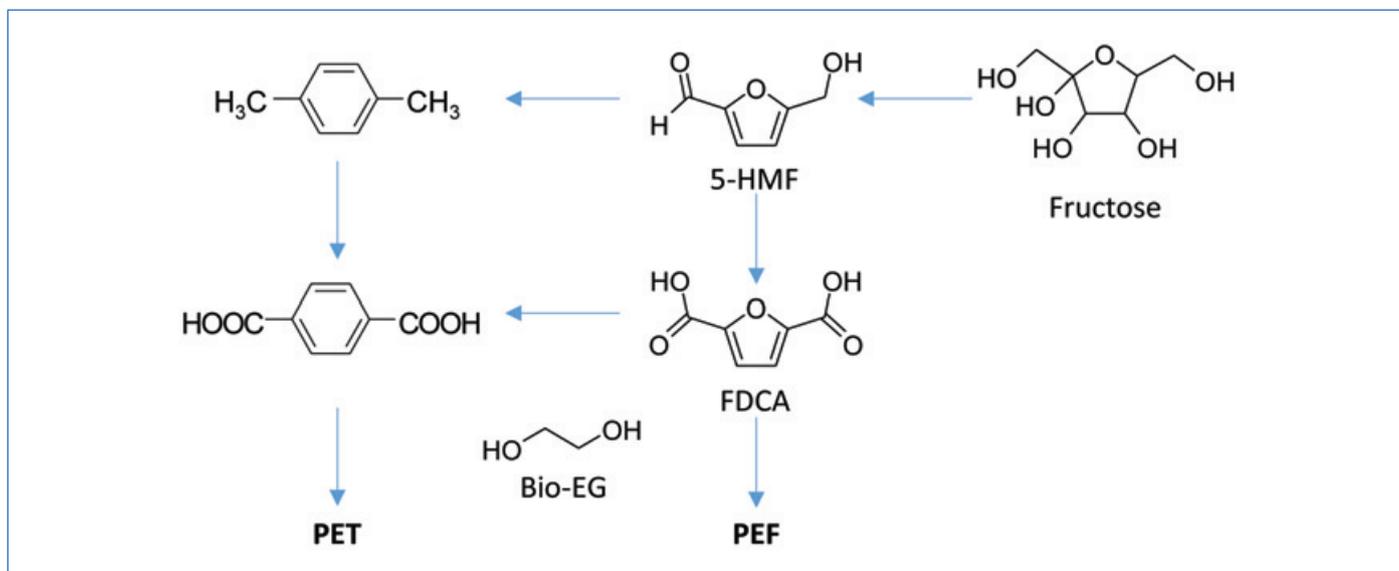


Figure 7 - Vers le bio-PET et le PEF.

l'emballage et de la construction. Les deux secteurs de l'automobile et des équipements électriques et électroniques affichent les plus grandes marges de progression. D'autres secteurs de performance, moins importants en volumes mais à plus forte valorisation, connaissent aussi une croissance forte : les applications médicales, l'aérospatial, les énergies nouvelles, la mobilité durable... Ils concentrent les efforts de R & D les plus élevés et contribuent aux progrès sociétaux.

La vision souvent négative de l'impact des plastiques sur l'environnement ne doit pas occulter les nombreux avantages qu'ils apportent. La solution idéale serait de placer les plastiques au cœur d'une nouvelle économie circulaire, en lieu et place de la traditionnelle économie linéaire, où l'ensemble des déchets plastiques serait collecté, puis réinjecté dans les circuits de recyclage et de valorisation énergétique, pour éviter qu'ils ne se soient rejetés dans l'environnement.

Cette solution idéale reste cependant très difficile à mettre en œuvre si l'on considère que moins de la moitié des plastiques sont actuellement collectés en Europe dont seulement un tiers est recyclé. Plus de trente organisations se sont regroupées en une « Circular Plastics Alliance » afin de créer les conditions pour recycler et trouver des débouchés pour au moins 10 Mt de plastiques d'ici 2025.

Les bioplastiques, plébiscités par les consommateurs et mis en avant par le marketing, constituent l'un des éléments de la solution. Ils présentent un réel intérêt, à condition d'être correctement utilisés et rentables écologiquement parlant. Les polymères biodégradables ne le sont effectivement que dans certaines conditions physico-chimiques. En amont de la chaîne de valeur, les polymères biosourcés représentent moins de 1 % de la consommation des plastiques et leur production repose souvent sur une agriculture intensive, en contradiction avec les principes de l'écologie. Les marchés visés sont en priorité la fabrication d'objets durables comme les emballages réutilisables. Une demande croissante ainsi que le développement de solutions plus sophistiquées devraient entraîner l'augmentation des capacités de production, avec un objectif affiché de 2,6 Mt par an en 2023.

La chimie reste un élément clé pour réduire le nombre d'impacts négatifs. Nécessaire pour la synthèse et la modification des polymères biosourcés capables de répondre aux

cahiers des charges, ainsi que pour le développement de molécules biosourcées en remplacement des molécules pétrosourcées, elle fournit de nombreuses solutions innovantes qui permettent la mise en œuvre de réactifs moins dangereux et le développement de matériaux toujours plus performants. Il en est de même des procédés de polymérisation et de mise en œuvre des polymères. L'extrusion réactive et l'impression 3D en sont deux exemples particulièrement remarquables. Allizé-Plasturgie (aujourd'hui Polyvia) a mis en place une plateforme d'accompagnement dédiée à la fabrication additive.

La chimie est également une des solutions pour développer le recyclage. C'est une nouvelle opportunité de collaboration pour la recherche publique et privée. En complément du recyclage mécanique, des progrès sont accomplis dans la déconstruction en monomères ou en oligomères et la reconstruction des polymères. Des progrès en catalyse de réaction, en structure de chaîne, sont attendus pour explorer des voies à faible énergie, viables économiquement.

La chimie permet de mettre en œuvre de nouveaux procédés de recyclage et de nouveaux polymères qui contribuent ainsi à « refermer le cycle de vie » des matières plastiques. L'économie des polymères n'est donc clairement plus linéaire mais circulaire, et contribue à limiter tant la consommation que le gaspillage des ressources pétrosourcées et de l'eau.

La réduction des impacts environnementaux passe certes par les choix de politiques publiques, mais aussi par la responsabilité individuelle et les initiatives personnelles pour éviter que nos déchets se retrouvent dans l'environnement. Quoique les plastiques soient une source d'inquiétudes légitimes pour la société, de gros efforts sont à mener pour évaluer l'ensemble des impacts sur l'environnement, éduquer et communiquer sur les impacts tant négatifs que positifs. Une vision d'ensemble des problèmes est fondamentale, qui tient compte de l'intégralité des cycles de vie et de la réalité scientifique.

Les sites Internet ont été consultés en octobre 2020.

[1] « Polymères de demain, boosters d'innovations », T. Hamaide, H. Cramail (coord.), *L'Act. Chim.*, **2017**, 422-423.

[2] Plastics - the facts 2019: an analysis of European plastics production, demand and waste data, **2019**, PlasticsEurope, www.plasticseurope.org/application/files/1115/7236/4388/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf

- [3] R. Samso, L'industrie plastique en France: faits et chiffres, **2019**, Statista, <https://fr.statista.com/themes/3177/l-industrie-plastique-en-france>
- [4] Science to enable sustainable plastics: a white paper from the 8th Chemical Sciences and Society Summit (CS3), Royal Society of Chemistry, **2020**, [rsc.li/progressive-plastics-report](https://www.rsc.li/progressive-plastics-report)
- [5] *Impact environnemental des matières plastiques: solutions et perspectives*, T. Hamaide, R. Deterre, J.F. Feller (eds), Lavoisier, **2014**.
- [6] The New Plastics Economy: Rethinking the future of plastics & catalysing action, Fondation Ellen MacArthur, **2017**, www.ellenmacarthurfoundation.org/publications/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics-catalysing-action
- [7] The circular economy for plastics: a European overview, PlasticsEurope, **2019**, www.plasticseurope.org/en/resources/publications/1899-circular-economy-plastics-european-overview
- [8] Recyclage et valorisation énergétique, PlasticsEurope, www.plasticseurope.org/fr/focus-areas/circular-economy/zero-plastics-landfill/recycling-and-energy-recovery
- [9] J.J. Bozell, G.R. Peterson, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates: the US Department of Energy's "Top 10" revisited, *Green Chem.*, **2010**, *12*, p. 539-554.
- [10] Biodegradable polymers in various environments, **2020**, <https://bioplasticsnews.com/wp-content/uploads/2020/02/Biodegradable-Polymers-in-Variou-Environments.pdf>
- [11] F.R. Wurm, S. Spierling, H.-J. Endres, L. Barner, Plastics and the environment: current status and challenges in Germany and Australia, *Macromol. Rapid Commun.*, **2020**, *41*, 2000351.
- [12] <https://purecyclotech.com>
- [13] www.polystyvert.com/fr/technologie; <https://polystyreneloop.eu>
- [14] Plastiques: un grand pas vers l'économie circulaire, *Plastics le mag*, **2019**, <http://plasticlemag.com/Recyclage-chimique--le-chainon-manquant>
- [15] Recyclage des plastiques: nos solutions, IFPEN, www.ifpennergiesnouvelles.fr/innovation-et-industrie/nos-expertises/climat-et-environnement/recyclage-des-plastiques/nos-solutions
- [16] V. Tournier *et al.*, An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles, *Nature*, **2020**, *580*, p. 216-219.
- [17] F. de Vaugelas, Recyclage enzymatique: Carbios lance une augmentation de capital de 20 M€, *Formule Verte*, **2020**, www.formule-verte.com/recyclage-enzymatique-carbios-lance-une-augmentation-de-capital-de-20-me
- [18] www.arkema.com/fr/produits/product-finder/detail-de-gamme/Resines-Elium
- [19] S. Latiéule, Ineos choisit la France pour sa première unité de recyclage de polystyrène, *Info Chimie*, **2020**, www.info-chimie.fr/ineos-choisit-la-france-pour-sa-premiere-unite-de-recyclage-de-polystyrene, 109199
- [20] S. Ma, D.C. Webster, Degradable thermosets based on labile bonds or linkages: a review, *Prog. Polym. Sci.*, **2018**, *76*, p. 65-110.
- [21] S. Magana, A. Zerroukhi, C. Jegat, N. Mignard, Thermally reversible crosslinked polyethylene using Diels-Alder reaction in molten state, *React. Funct. Polym.*, **2010**, *70*, p. 442-448.
- [22] X. Li *et al.*, Tuning the thermoreversible temperature domain of PTMC-based networks with thermosensitive links concentration, *Soft Matter*, **2020**, *16*, p. 2815-2828.
- [23] J.A. Johnson *et al.*, Cleavable comonomers enable degradable, recyclable thermoset plastics, *Nature*, **2020**, *583*, p. 542-547.
- [24] Pyrolyse et gazéification, ADEME, www.ademe.fr/expertises/dechets/passer-a-l'action/valorisation-energetique/dossier/pyrolyse-gazeification/principes-pyrolyse-gazeification, **2019**; Le point sur les technologies gazéifications de déchets hétérogènes, ADEME, **2019**, www.ademe.fr/technologies-gazeifications-dechets-heterogenes
- [25] G. Miquel, Recyclage et valorisation des déchets ménagers, Rapport 415 (1998-1999), Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, Sénat, **1999**, www.senat.fr/rap/o98-415/o98-415_mono.html; Les plastiques, *ibid.*, www.senat.fr/rap/o98-415/o98-41524.html; M. de Cidrac, Projet de loi relatif à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire, Rapport 727 (2018-2019), **2019**, www.senat.fr/rap/18-727-1/118-727-1.html
- [26] La vraie vie des plastiques, PlasticsEurope, www.plasticseurope.org/fr/resources/publications/268-la-vraie-vie-des-plastiques
- [27] Les avantages environnementaux des bioplastiques, NaturePlast, <http://natureplast.eu/le-marche-des-bioplastiques/avantages-des-bioplastiques/avantages-environnementaux-des-bioplastiques>
- [28] L. Shen, J. Haufe, M.K. Patel, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics - PRO-BIP 2009, **2009**, www.plastice.org/fileadmin/files/PROBIP2009_Final_June_2009.pdf
- [29] www.european-bioplastics.org/market; www.bio-based.eu/markets; www.european-bioplastics.org/bioplastics/materials
- [30] www.allize-plasturgie.org/fr/economie-circulaire/bioplastiques-production-mondiale
- [31] Selon la Commission européenne, l'analyse ou matrice SWOT (« Strengths Weaknesses Opportunities Threats ») est « un outil d'analyse stratégique [qui] combine l'étude des forces et des faiblesses d'une organisation, d'un territoire, d'un secteur, etc. avec celle des atouts et des menaces de son environnement, afin d'aider à la définition d'une stratégie de développement. »
- [32] Les avantages en termes de marketing et de communication, NaturePlast, <http://natureplast.eu/le-marche-des-bioplastiques/avantages-des-bioplastiques/les-avantages-marketing-et-communication-des-matieres-bioplastiques>
- [33] http://antigreenwashing.ademe.fr/sites/default/files/docs/ADEME_GREENWASHING_GUIDE.pdf
- [34] Biobased plastics in a circular economy: policy suggestions for biobased and biobased biodegradable plastics, CE Delft, **2017**, www.cedelft.eu/publicatie/biobased_plastics_in_a_circular_economy/2022
- [35] Le fait de diminuer un impact environnemental et d'en augmenter un ou plusieurs autres en conséquence s'appelle le transfert d'impact environnemental. Il est facile d'imaginer qu'il n'est pas simple de trancher pour déterminer laquelle des deux solutions est la « moins impactante » pour l'environnement.
- [36] Économie circulaire des bioplastiques: valorisation des produits biosourcés et biodégradables, www.bioplastiques.org/leconomie-circulaire
- [37] L. Shen, E. Worrell, M.K. Patel, Environmental impact assessment of man-made cellulose fibres, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2010**, *55*, p. 260-274.
- [38] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, p. 3358-3393.
- [39] E. Kontturi *et al.*, Advanced materials through assembly of nanocelluloses, *Adv. Mater.*, **2018**, *30*, 1703779.
- [40] C. Chaoji *et al.*, Structure-property-function relationships of natural and engineered wood, *Nat. Rev. Mater.*, **2020**, *5*, p. 642-666.
- [41] F. Fenouillot, A. Rousseau, G. Colomines, R. Saint-Loup, J.-P. Pascault, Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): a review, *Progr. Pol. Sci.*, **2010**, *35*, p. 578-622.
- [42] J.-M. Pin, N. Guigo, L. Vincent, N. Sbirrazzuoli, A. Mija, Copolymerization as a strategy to combine epoxidized linseed oil and furfuryl alcohol: the design of a fully bio-based thermoset, *ChemSusChem*, **2015**, *8*, p. 4149-4161.
- [43] www.braskem.com/usa/news-detail/braskem-america-lance-im-green-recycled-polypropylene
- [44] L. Marchand, Lego lance ses premiers blocs écolos en canne à sucre, *Les Échos*, **2018**, www.lesechos.fr/12/08/2018/lesechos.fr/0302096858324_lego-lance-ses-premiers-blocs-ecolos-en-canne-a-sucre.htm
- [45] C. Robert, Polymères bio-sourcés ou issus de ressources fossiles, MIAO, <https://miao.ensad.fr/2018/08/21/polymeres-bio-sources-uels-defis>
- [46] www.virent.com/technology/sustainability

Thierry HAMAIDE¹,

Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1, président de la Commission Enseignement du Groupe Français d'études et d'applications des Polymères (GFP) et membre de la division Enseignement-Formation de la Société Chimique de France.

Guillaume SUDRE¹,

Maitre de conférences, Université Claude Bernard Lyon 1, IMP.

Jean-Marc PUJOL²,

Directeur adjoint VP Affaires externes R & D, Solvay Recherche et Innovation, Saint-Fons.

¹ Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP), Villeurbanne.

thierry.hamaide@univ-lyon1.fr; guillaume.sudre@univ-lyon1.fr

² jean-marc.pujol@solvay.com

Les polymères, aujourd'hui et demain

Un polymère est très rarement utilisé seul dans un produit manufacturé. Il est le plus souvent considéré comme une matière première formulée pour donner un produit fini, qu'il soit mélangé à d'autres ingrédients pour donner une composition finale liquide – par ex. shampoing, peinture ou adhésif –, ou utilisé comme constituant principal d'une matière plastique en présence d'additifs anti-oxydants, retardateurs de flamme ou charges de renfort mécanique.

À l'heure actuelle, le chimiste polymériste dispose d'un choix considérable de monomères et de catalyseurs à combiner pour une palette très riche de techniques et de procédés de polymérisation. Dans ce contexte, il est important de maîtriser le choix des groupements fonctionnels, leur concentration et le contrôle de leur répartition sur la chaîne polymère.

C'est d'une véritable « boîte à outils monomères » dont dispose l'expérimentateur pour définir la nature aliphatique, semi-aromatique ou aromatique des polymères d'intérêt ; il s'agit d'un avantage incontestable pour contrôler les paramètres essentiels que sont la température de transition vitreuse (Tg) et pour les polymères semi-cristallins leur température de fusion. Ceci combiné au fait que la chimie macromoléculaire moderne autorise un contrôle toujours plus fin du séquençage et de la topologie des chaînes, il est aujourd'hui possible de contrôler précisément les propriétés thermomécaniques des polymères, qu'ils soient thermoplastiques ou thermodurcissables, afin de viser des applications de haute performance. Les élastomères thermoplastiques conçus à base d'alliages de polymères, ou de copolymères multiblocs tels les polyamides/polyéther PEBAX® d'Arkema en sont de bonnes illustrations. Cette dernière décennie a été le témoin de l'émergence d'un troisième type de polymère du point de vue thermomécanique : les vitrimères.

Une sélection judicieuse des monomères constitutifs d'un polymère et un contrôle toujours plus fin de leur agencement le long des chaînes permettent également de maîtriser la solubilité et les propriétés rhéologiques et interfaciales des polymères utilisés en tant qu'additifs de formulation. À titre d'exemples, citons les (co)polyéthers aliphatiques statistiques ou à blocs utilisés dans les domaines des cosmétiques et du biomédical, et les liants élastomères de microstructure et de Tg contrôlées pour l'industrie des caoutchoucs.

Si la recherche d'un contrôle toujours plus pointu de la structure moléculaire et des propriétés des polymères est au cœur des préoccupations du polymériste, la prise de conscience d'inscrire cette classe de matériaux, toujours d'avenir, dans la transition écologique est de plus en plus prégnante. Les enjeux sont clairs : réduire l'empreinte carbone de ces matériaux, quasiment tous issus de la pétrochimie, dans le but de répondre aux défis climatiques et sociétaux auxquels nous faisons face. L'utilisation de substrats renouvelables (carbone renouvelable) pour l'élaboration de monomères biosourcés est devenue aujourd'hui un thème de recherche très prolifique. Hormis l'exemple historique du polyamide 11 (le Rilsan® d'Arkema), produit industriellement depuis plus de 70 ans à partir d'un monomère 100 % renouvelable issu de l'huile de ricin, il sera possible de juger des avancées académiques et industrielles récentes dans ce domaine à travers toutes les familles de polymères exposées dans ce numéro. Il sera traité des époxydes biosourcés pour la chimie des polyéthers, ou de la part croissante d'alcools, d'amines, d'acides, voire

d'isocyanates multifonctionnels issus de ressources renouvelables pour la chimie des polycondensats. Dans cette course à l'écoconception de produits à base de polymères, les polymères naturels ne sont pas en reste.

De façon concomitante, le caractère biosourcé d'un polymère doit aussi permettre d'apporter de nouvelles fonctionnalités et propriétés. Mais si le caractère biosourcé d'un polymère répond en partie à cette nécessité de transition, il ne fait pas tout au regard des grands défis d'aujourd'hui. Un enjeu majeur reste à repenser ces classes de polymères afin de favoriser leur recyclage (mécanique, chimique) et de maîtriser leur fin de vie. Prenons l'exemple du poly(téréphtalate d'éthylène), le PET, matériau phare utilisé pour les bouteilles en plastique. Non biodégradable, il jouit cependant aujourd'hui d'une bonne recyclabilité mais n'est que très partiellement biosourcé par l'intermédiaire du monomère diéthylène glycol. Dans ce domaine, la recherche avance à grands pas : il est déjà possible de produire de l'acide téréphtalique biosourcé et certains géants de l'agroalimentaire se sont entendus pour co-développer un PET issu de ressources 100 % renouvelables. Parallèlement, des travaux très récents décrivent des procédés enzymatiques capables de dépolymériser le PET en ses deux monomères de base dans des conditions qui permettraient d'envisager une nouvelle industrie circulaire du PET. Nous pouvons raisonnablement espérer un avenir plus « vert » pour le PET...

Les applications des polymères reposant souvent sur des cahiers des charges très précis et exigeants, les polymères biosourcés ne peuvent pas répondre à toutes les attentes de l'industrie. Ainsi, un autre enjeu fort de ces dernières années est l'utilisation de matières premières moins toxiques et moins polluantes, tout en développant des procédés moins énergivores et générant moins de rebuts de production. À ce sujet, les évolutions dans le choix des catalyseurs – cas de l'antimoine pour la synthèse des polyesters –, des monomères – possibilité de synthétiser des polyuréthanes sans l'emploi d'isocyanates –, et des procédés de production de pièces plastiques seront abordés dans les articles qui suivent.

Pour finir, les stratégies pour augmenter la durée de vie des matériaux plastiques – et par là-même diminuer la production industrielle et la création de déchets – sont multiples : par le biais de leur formulation (choix des additifs), en travaillant à leur réparabilité (par exemple grâce à des approches d'auto-cicatrisation), ou grâce à une facilité récemment acquise à les transformer et à les remettre en forme (approche vitrimère).

Tous ces défis et enjeux traversent les différentes familles de polymères qui sont présentées dans les articles de ce numéro.

Mathias DESTARAC,

Professeur à l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier, responsable de l'équipe « Polymères de précision par procédés radicalaires » au Laboratoire des Interactions Moléculaire et Réactivité Chimique et Photochimique (IMRCP).

Henri CRAMAIL,

Professeur à l'Université de Bordeaux, responsable de l'équipe « Biopolymères et polymères biosourcés » au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO), ENSCBP.

*destarac@chimie.ups-tlse.fr ; cramail@enscbp.fr

Vers des polyesters biosourcés et recyclables

Résumé Les polyesters sont des polymères thermoplastiques et thermodurcissables qui trouvent des applications dans des domaines très larges du quotidien, en particulier dans l'emballage, le textile et le biomédical. Le polyester le plus produit est le PET, utilisé pour la production de bouteilles et dans le textile. De nombreux polyesters thermoplastiques biosourcés et biodégradables et/ou compostables peuvent être produits par polymérisation par ouverture de cycle d'esters cycliques, en particulier le polylactide, ces derniers étant des matériaux de choix pour les applications biomédicales. Les polyesters thermodurcissables, appelés polyesters insaturés, sont quant à eux utilisés principalement comme résines de composites pour le bâtiment ou les transports. Aujourd'hui, les développements majeurs autour des polyesters résident dans leur utilisation comme substitut biosourcé et/ou biodégradable de certaines polyoléfinés et leur recyclage. Cet article décrit les grands types de polyesters présents sur le marché ainsi que les avancées récentes dans le domaine.

Mots-clés Polyesters, PET, PLA, PHA, PBS, UP.

Abstract Towards biobased and recyclable polyesters

Polyesters are thermoplastic and thermosetting polymers which find applications in very wide areas of daily life, in particular in packaging, textiles and biomedical. The most produced polyester is PET due to its use for the production of bottles and for textiles. Many biobased and biodegradable and/or compostable thermoplastic polyesters can be produced by ring-opening polymerization (ROP) of cyclic esters, and in particular polylactic acid, the latter being materials of choice for biomedical applications. Thermosetting polyesters, called unsaturated polyesters, are mainly used as composite resins for building or transport industries. Nowadays the major developments around polyesters lie in their use as a biobased and/or biodegradable substitute for certain polyolefins and their recycling. This article describes the main types of polyesters on the market as well as recent advances in the field.

Keywords Polyesters, PET, PLA, PHA, PBS, UP.

Les polyesters sont des polymères à la structure et aux propriétés variées, qui ont tous la fonction ester en motif de répétition. Ils sont apparus au milieu du XX^e siècle, dans le domaine des fibres textiles notamment, avec l'essor de l'utilisation des matières plastiques. Un certain nombre de polyesters présentent l'avantage d'être biodégradables grâce à la liaison ester. Les polyesters aliphatiques sont le plus souvent biocompatibles. On trouve également dans cette famille un certain nombre de polymères biosourcés, du fait de la disponibilité de diacides, diols, hydroxyacides et lactones biosourcés. Les principaux polyesters présentés ici et leurs propriétés sont répertoriés dans le *tableau I* (page 32).

Le PET et les polyesters semi-aromatiques

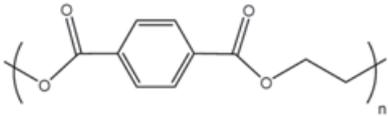
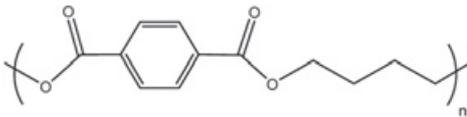
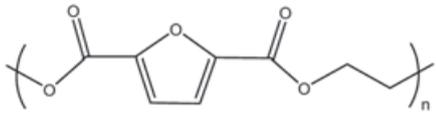
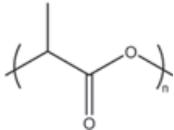
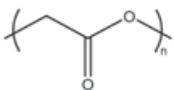
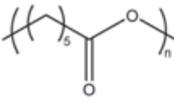
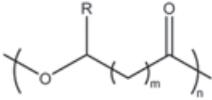
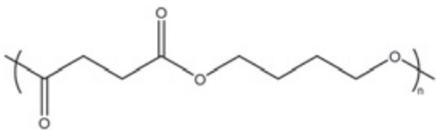
Le PET – poly(téréphtalate d'éthylène) ou poly(ethylene terephthalate) en anglais et selon la nomenclature IUPAC – est un polyester semi-aromatique utilisé en tant que fibre textile et dans l'emballage alimentaire, principalement sous forme de bouteilles. C'est le polymère le plus produit au monde après les polyoléfinés et le PVC – poly(chlorure de vinyle) –, avec environ 33 millions de tonnes annuelles en 2015 [1]. Il est synthétisé via un procédé en trois étapes. La première étape consiste à former des oligomères, soit par estérification de l'acide téréphtalique avec l'éthylène glycol, soit par transestérification du téréphtalate de diméthyle toujours avec l'éthylène glycol. Ces oligomères sont ensuite polymérisés par transestérification au cours de la seconde étape. Une polycondensation à l'état solide est finalement réalisée, à une température située entre la température de

transition vitreuse du polymère (environ 80 °C) et sa température de fusion (environ 270 °C) pour augmenter les masses molaires.

Les procédés de production actuels utilisent l'oxyde d'antimoine comme catalyseur. Des phénomènes de migration de l'antimoine du PET des bouteilles dans l'eau [2] et d'exposition dermique potentielle au contact de certains vêtements [3] font que l'un des enjeux actuels est de trouver une alternative à ce catalyseur, peut-être sous la forme d'un catalyseur organique appelé organocatalyseur. La société DSM s'intéresse ainsi au développement d'organocatalyseurs à base d'amidine, de guanidine et d'acide sulfonique pour la synthèse de PET [4]. Beaucoup d'efforts sont également réalisés dans l'optique de pouvoir produire du PET biosourcé. Plusieurs voies de synthèse des précurseurs du PET au départ de synthons biosourcés sont ainsi étudiées [5], comme par exemple de l'acide téréphtalique issu de dérivés furaniques tels que l'hydroxyméthylfurfural, issu de la déshydratation du fructose, ou encore de l'isobutanol, issu de fermentation de la biomasse (échelle pilote). L'éthylène glycol biosourcé, issu de bioéthanol ou encore de sorbitol, est déjà disponible sur le marché. L'amélioration des propriétés notamment thermiques du PET est également un sujet d'actualité. La société Roquette Frères s'intéresse ainsi à l'insertion d'un diol cyclique, l'isosorbide, dans la structure du polyester afin d'augmenter la température de transition vitreuse [6].

Une autre caractéristique importante de ce polymère est qu'il est aujourd'hui le plus recyclé au monde, notamment sous forme de fibres textiles. L'Europe demande d'incorporer 25 % de plastique recyclé dans les bouteilles transparentes à

Tableau I - Principaux polyesters : caractéristiques et applications (source : *Polymer Handbook*).

Nom usuel	Acronyme	Structure	T _g (°C)	T _f (°C)	E (GPa)	Principales applications
Poly(téréphtalate d'éthylène)	PET		80	270	1,7	Bouteilles plastiques, textile
Poly(téréphtalate de butylène)	PBT		30 à 60	225	2,6	Pièces isolantes, boîtiers électriques
Poly(furanoate d'éthylène)	PEF		85	195 à 265	2,5	Emballage
Poly(acide lactique) (polylactide)	PLA		50 à 64	145 à 186	2,7-16	Biomédical, emballage, horticulture
Poly(acide glycolique) (polyglycolide)	PGA		36 à 45	210 à 233	7 (fibres)	Biomédical (suture)
Poly(ε-caprolactone)	PCL		- 72	58	1,2	Biomédical (suture, médicaments à libération contrôlée)
Polyhydroxyalcanoates	PHA		- 38 à 5	66 à 199	0,02 à 3,5	Biomédical, emballage
Poly(succinate de butylène)	PBS		115	- 32	102-117	Emballage, biomédical

l'horizon 2025, et 30 % d'ici 2030. Des procédés chimiques et enzymatiques permettant de recycler le PET en ses principaux précurseurs, mais également sous la forme d'autres molécules d'intérêt, sont étudiés et mis en place à l'échelle industrielle. La société Carbios a ainsi optimisé une hydrolase permettant d'atteindre des rendements de dépolymérisation de l'ordre de 90 % en une dizaine d'heures, avec une productivité de 16,7 g/L/h [7]. Elle a annoncé la construction d'un démonstrateur industriel de recyclage du PET.

On trouve également dans cette famille de polymères le poly(téréphtalate de butylène), ou PBT, utilisé pour l'isolation électrique et thermique, ainsi que l'un de ses copolymères, le poly(téréphtalate de butylène-co-adipate de butylène), ou PBAT. Ce dernier est réputé compostable et est utilisé dans l'emballage, sous forme de sacs plastiques. Il est également commercialisé sous la forme de mélanges avec le poly(acide lactique) ou polylactide (PLA, voir plus loin) ou encore avec de l'amidon, ce qui permet d'augmenter la partie biosourcée au sein du produit. Un autre polymère biosourcé de structure proche du PET est le PEF – poly(furanoate d'éthylène) ou poly(éthylène furanoate) –, développé par la société Avantium aux Pays-Bas. Ses propriétés sont proches de celles du PET,

qu'il complète par de très bonnes propriétés barrières. C'est donc une alternative intéressante au PET dans le domaine des emballages pour boissons gazeuses. Le PEF présente l'avantage d'être biosourcé et de pouvoir être recyclé via la filière PET dans des proportions de l'ordre de 2 % actuellement.

Polyesters obtenus par polymérisation par ouverture de cycle

Une large variété de polyesters thermoplastiques biodégradables et/ou compostables peut être obtenue par polymérisation par ouverture de cycle (ROP, « ring opening polymerization ») d'esters cycliques à l'aide d'un amorceur métallique ou d'un catalyseur organique (*figure 1*) [8-10]. L'amorceur métallique va polymériser l'ester cyclique via un mécanisme dit de « coordination-insertion » lors duquel le monomère va tout d'abord se coordonner au centre métallique avant de s'insérer dans la liaison active après ouverture du cycle (*figure 2*). On parle d'amorceur dans ce cas et non de catalyseur, le complexe métallique n'étant pas régénéré lors du processus. Les organocatalyseurs ont quant à eux comme rôle

« l'activation » du monomère afin de permettre son ouverture et sont associés à des co-amorceurs, le plus souvent des alcools, également activés par le catalyseur. On parle ici d'organocatalyseurs et non d'amorceurs, ces derniers conservant leur structure au cours de la polymérisation (figure 3).

Parmi eux, le plus produit industriellement est le poly(acide lactique), communément appelé polylactide (PLA), synthétisé à partir de la fermentation d'agroressources, comme par exemple le maïs. Le PLA devient de plus en plus compétitif et sa production est en pleine croissance. En effet, en plus d'être biosourcé, il est compostable, biodégradable *in vivo* et biocompatible, et est utilisé dans des domaines très variés tels que le biomédical, le packaging ou l'horticulture. L'industrie a récemment réalisé de nombreux investissements dans ce secteur, entraînant une diminution de ses coûts de production et de mise en œuvre. Les principaux producteurs sont aujourd'hui Natureworks (États-Unis), Purac (Pays-Bas)

et Total Corbion (Thaïlande), ce dernier venant d'annoncer l'ouverture d'un second site en France (site Total de Grandpuits) pour 2024, avec une capacité de production de 100 000 tonnes par an. Ce polyester est synthétisé soit par polycondensation directe de l'acide lactique, issu de la fermentation des agroressources, soit par polymérisation par ouverture de cycle du lactide, diester cyclique issu de l'oligomérisation-cyclisation de l'acide lactique (figure 4).

Même si la seconde voie de synthèse nécessite une étape supplémentaire, elle permet la formation de polylactides de masses molaires plus élevées et est la plus couramment employée dans l'industrie. Parmi les lactides commerciaux, le L-lactide (L-LA), issu de la cyclisation de l'isomère L de l'acide lactique, est particulièrement intéressant puisqu'il conduit au poly(acide lactique) 100 % isotactique, le PLLA, matériau semi-cristallin qui possède une température de fusion de 170 °C et des propriétés mécaniques proches de

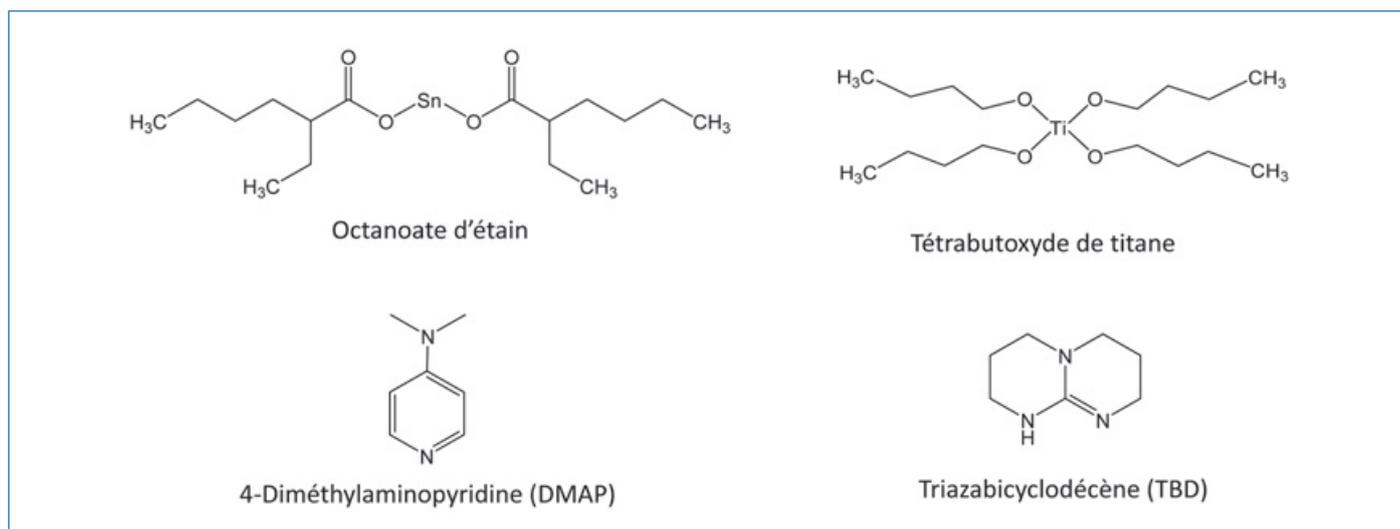


Figure 1 - Exemples d'amorceurs inorganiques (en haut) et de catalyseurs organiques (en bas) pour la polymérisation des esters cycliques.

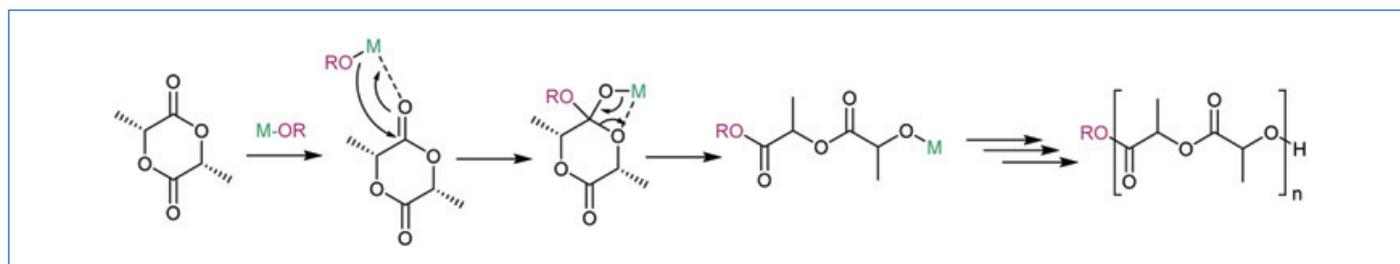


Figure 2 - Polymérisation du L-lactide par coordination-insertion à l'aide d'un alcoolate métallique (M-OR).

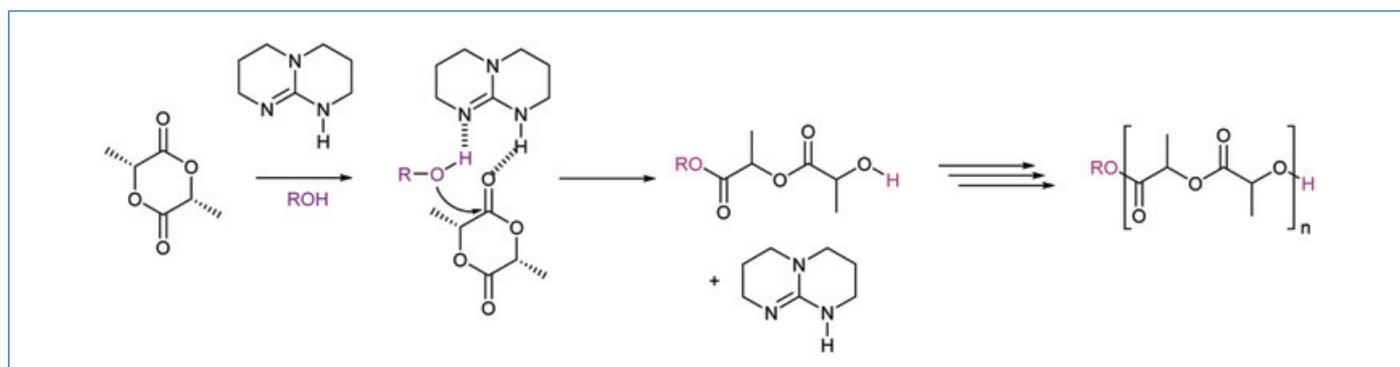


Figure 3 - Polymérisation du L-lactide via un mécanisme par liaison hydrogène à l'aide d'un organocatalyseur (ici la TBD) et d'un alcool en tant qu'amorceur.

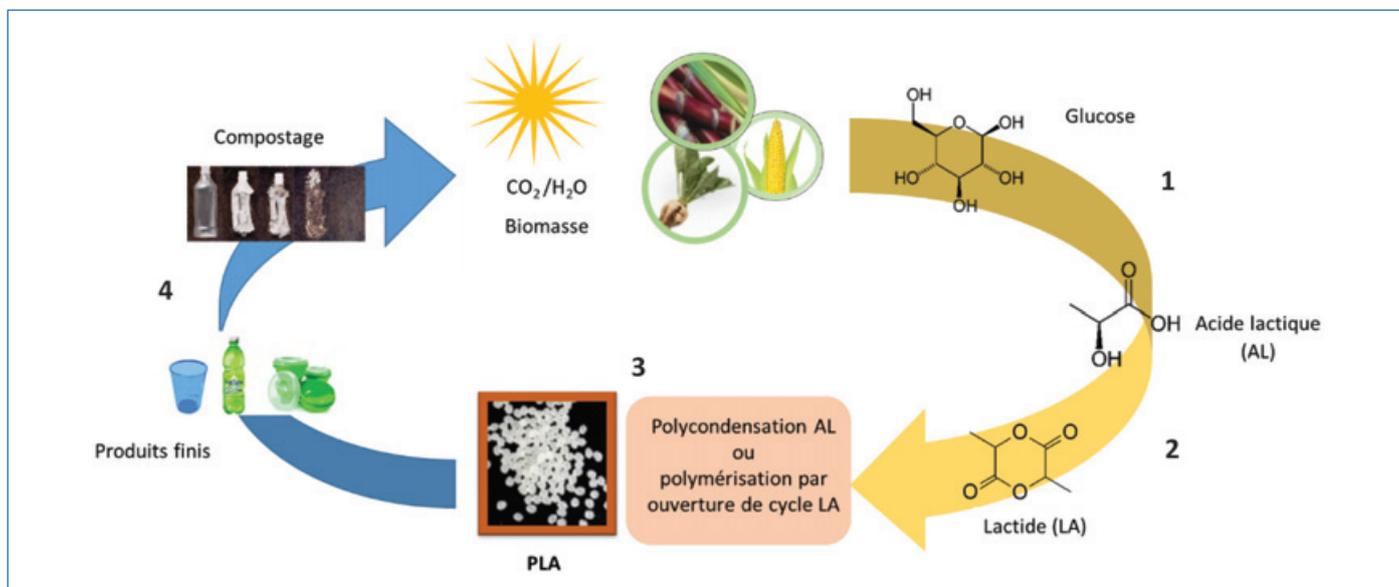


Figure 4 - Cycle de vie du poly(acide lactique) : (1) formation d'acide lactique (AL) par fermentation d'agroressources ; (2) formation du lactide (LA) par dimérisation-cyclisation de l'AL ; (3) formation du polylactide (PLA) par polycondensation de l'AL ou ROP du LA ; (4) compostage du PLA et formation de sous-produits biocompatibles.

celles du poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) et dont la dégradation hydrolytique est plus lente que celle des polylactides amorphes. Le PLLA est un polymère ductile incolore qui peut être étiré en films ou fibres fines. Il possède une température de transition vitreuse d'environ 60 °C qui lui confère un module d'élasticité élevé (3-4 GPa) et un faible allongement à la rupture (2 à 6 %) à température ambiante. Le PLLA est actuellement le polylactide le plus produit industriellement. Les catalyseurs les plus actifs utilisés industriellement pour la synthèse du PLA par ouverture de cycle sont des composés à base d'étain, le plus performant étant l'octanoate d'étain. Ce dernier est également utilisé pour la polymérisation du L-lactide par extrusion réactive, procédé qui permet de réaliser la polymérisation du monomère sans solvant et de manière continue au sein d'une extrudeuse [11]. Ce procédé a été industrialisé par la société Futerro, joint-venture entre les entreprises Total et Galactic, pour la production du PLLA.

Cependant le PLA est un matériau sensible à la température, sous l'effet de laquelle il se déforme, et reste souvent inadapté comme substitut des plastiques utilisés pour les produits de grande distribution. Par ailleurs, les dégradations thermiques qui se produisent lors des procédés de transformation industriels altèrent sa structure et donc sa masse molaire, sa rhéologie et ses propriétés mécaniques. À titre d'exemple, on peut citer les tissus en PLA actuels qui présentent une très faible tenue thermo-mécanique lors du repassage, ce qui ne permet pas leur mise sur le marché pour cette application. Toutefois, il est possible d'améliorer les propriétés thermiques du PLA de manière significative en synthétisant du polylactide stéréocomplexé à partir des homopolymères des isomères D et L du lactide, mais les propriétés restent faibles d'un point de vue mécanique [12]. Ces dernières, et en particulier l'allongement à la rupture, peuvent être améliorées en réalisant des matériaux composites, ou bien en mélangeant le PLA avec d'autres polymères tels que la poly(ϵ -caprolactone) (PCL), le polyéthylène (PE) ou l'oxyde de polyéthylène (PEO), selon les applications visées [13]. Très récemment, des composites à matrice PLLA renforcés par des fibres de verre ont pu être produits par polymérisation *in situ* du L-lactide en procédé

RTM (« resin transfer molding »), permettant la production de ce composite en une seule étape à partir du monomère [14]. Le PLA est également de plus en plus utilisé sous forme de filaments pour la conception d'objets par impression 3D, ses propriétés rhéologiques se prêtant particulièrement bien à cette technique de pointe.

Enfin, des travaux ont été menés sur le recyclage du PLLA, notamment par pyrolyse en présence d'hydroxyde de calcium, ce procédé permettant la reformation très majoritaire du monomère L-lactide sans réaction d'épimérisation, ce qui constitue le verrou principal [15].

Au même titre que le PLA, la poly(ϵ -caprolactone) (PCL) est un polyester également très utilisé dans le domaine du biomédical de par son caractère biodégradable et biocompatible, en particulier pour des systèmes de médicaments à libération contrôlée. La PCL est à l'heure actuelle synthétisée à partir d' ϵ -caprolactone d'origine pétrosourcée, bien qu'il existe une voie de synthèse basée sur l'hydrolyse de l'amidon [16], le brevet n'étant pas encore exploité à ce jour. La PCL qui possède une température de transition vitreuse d'environ -60 °C et une température de fusion de 60 °C, a des propriétés très différentes mais très complémentaires de celles du PLA. Ainsi, ces deux polymères sont très souvent utilisés dans des mélanges physiques, ou bien en copolymères afin de réguler la biodégradabilité du polymère en faisant varier la quantité relative de chaque co-monomère et leur distribution dans la chaîne.

Les poly(γ - ou β -butyrolactone) (PBL) et poly(δ -valérolactone) (PVL) sont d'autres polyesters synthétisées également par ouverture de cycle, et qui comme la PCL trouvent des applications principalement dans le domaine biomédical. Les lactones dont elles sont issues sont également utilisées dans des copolymères avec le lactide afin de moduler la biodégradabilité du matériau résultant. Enfin, pour les applications biomédicales spécifiques, on utilise le poly(acide glycolique) (ou polyglycolide PGA), synthétisé par polycondensation ou par ouverture de cycle de la 1,4-dioxane-2,5-dione (ou glycolide), qui possède une biodégradation très rapide et parfaitement adaptée à des applications telles que les fils de suture.

Polyesters bactériens

Les polyhydroxyalcanoates (*figure 5*) sont également appelés polyesters bactériens. Ils sont produits par des micro-organismes sous l'effet d'un stress environnemental. Ils sont biocompatibles et biodégradables, et en conséquence utilisés dans le domaine du biomédical [17], notamment en tant qu'antimicrobiens, pour la régénération dermique et osseuse et la vectorisation de principes actifs ou encore sous forme de revêtement de stents (*figure 5*, droite). Les polyhydroxyalcanoates sont également utilisés dans le domaine de l'emballage, notamment pour la cosmétique. Ces polymères peuvent également être issus de coproduits des industries alimentaires. Un poly(3-hydroxybutyrate) de plus de 300 000 g/mol peut ainsi être produit à partir d'une bactérie marine avec une productivité de 1,3 g/L en 40 h [18].

Polycondensats aliphatiques

Il existe également des polyesters aliphatiques linéaires issus de la polycondensation de diacides carboxyliques avec des diols. Cette famille de polyesters comprend notamment le poly(succinate de butylène), ou PBS, qui, compte tenu de ses propriétés, pourrait être une alternative biodégradable aux polyoléfinés dans certains domaines [19]. Ces polymères

peuvent être utilisés dans l'emballage, le biomédical ou sous forme de revêtements, ou encore comme précurseurs de polyuréthanes. Ils présentent l'avantage d'être « biosourçables », même si leur production est encore beaucoup issue de pétroressources. Leur marché est en croissance.

Les polyesters insaturés

Parmi les polyesters, il existe également des matériaux thermodurcissables, appelés polyesters insaturés (UP) [20]. Ce sont des matériaux très répandus dans la production de composites, de par leur faible coût, leur durcissement rapide et leurs propriétés thermomécaniques élevées. Ils représentent à ce jour 20 % de la production de matériaux thermodurcissables, juste derrière les polyuréthanes qui sont les plus produits. Ainsi, on les retrouve principalement dans les domaines du transport ou du bâtiment, dans la composition de revêtements de protection UV ou chimique ou de composites renforcés par des fibres de verre. Ces polyesters sont synthétisés par polycondensation d'un ou plusieurs polyols avec un ou plusieurs diacides, dont l'un au moins contient une liaison éthylénique susceptible de réagir avec un composé vinylique, acrylique ou allylique, ce qui permettra la réticulation ultérieure du matériau (*figure 6*). On appelle communément « résine polyester » le prépolymère polyester

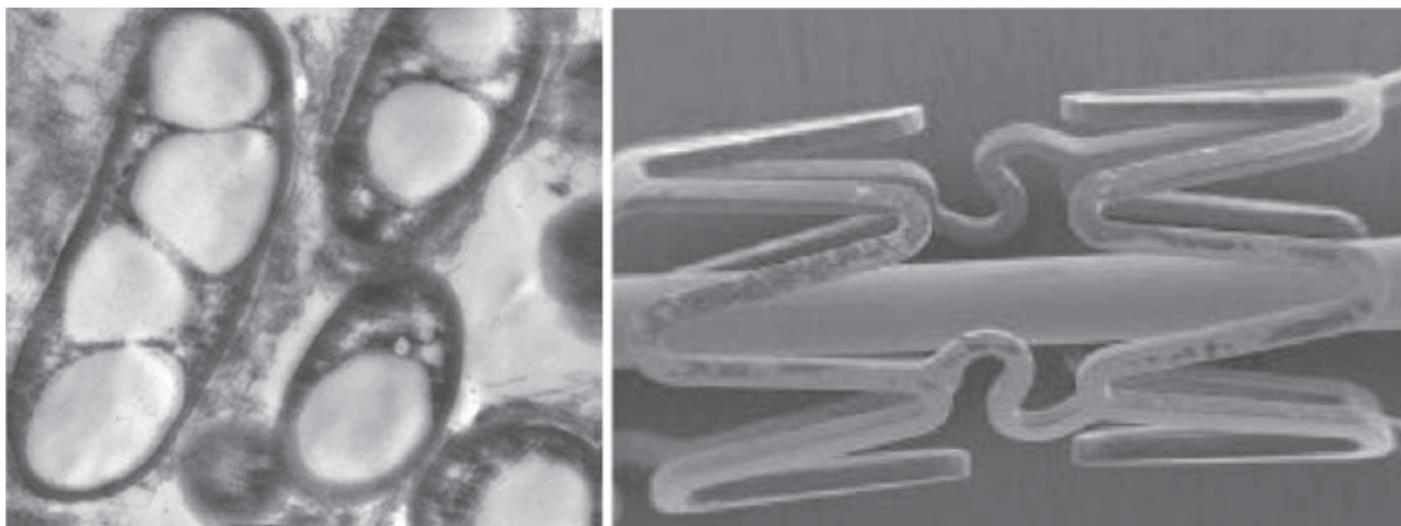


Figure 5 - Cliché de microscopie électronique en transmission d'un polyhydroxyalcanoate et application sous forme d'un revêtement de stents [17].

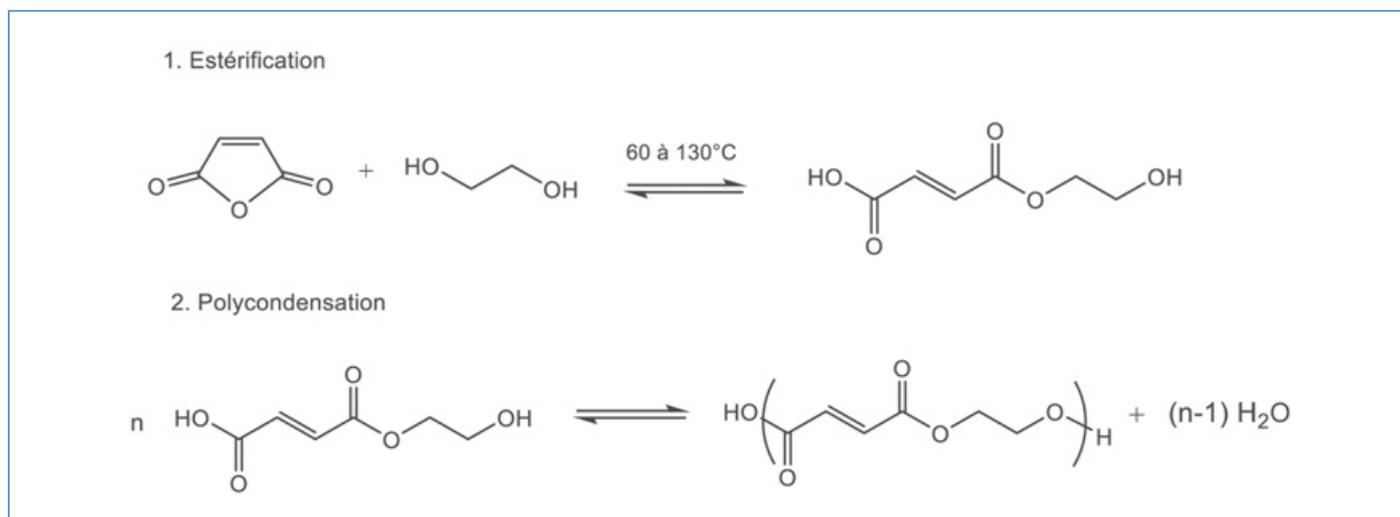


Figure 6 - Exemple de formation des polyesters insaturés (UP).

insaturé en solution dans un réactif copolymérisable, le solvant réactif (du styrène le plus souvent). C'est sous cette forme que la résine est commercialisée aux transformateurs. Il existe plusieurs types de polyesters insaturés classés en fonction de la nature de leurs constituants et donc de leurs propriétés mécaniques résultantes. On distingue principalement les résines orthophtaliques, les isophtaliques, celles synthétisées à partir du dicyclopentadiène (DCPD), celles à base de bisphénol A et d'acide fumarate. Les résines orthophtaliques sont les résines les plus courantes du fait de leur faible coût. Elles sont synthétisées à partir d'anhydrides orthophtaliques et maléïques, mais présentent cependant de faibles résistances thermiques et chimiques. Leur production est en pleine croissance du fait de leur implication dans la fabrication de matériaux composites renforcés avec des fibres. Les résines isophtaliques, synthétisées à partir d'acide isophtalique, sont plus chères et plus visqueuses que les résines orthophtaliques mais possèdent une meilleure résistance chimique ainsi qu'à l'hydrolyse. Ces résines sont majoritairement utilisées dans le domaine nautique, du pétrole et gaz, du transport et de la construction. Les résines DCPD sont synthétisées à partir du dicyclopentadiène (DCPD), de l'anhydride maléïque et de glycols. Elles possèdent de bonnes propriétés de séchage, de hautes températures de fléchissement sous charge, des viscosités faibles ainsi que de hautes résistances chimiques. Les résines bisphénol A-fumarate sont synthétisées à partir de bisphénol A éthoxylé ou propoxylé et d'acide fumarique. La structure aromatique améliore les résistances thermique et chimique de la résine ainsi que sa température de fléchissement sous charge. Bien que plus onéreuses, elles possèdent une meilleure résistance à l'hydrolyse que les autres résines UP. Les résines UP peuvent être ignifugées par incorporation de monomères halogénés. Les acides saturés d'une résine peuvent être partiellement remplacés par de l'anhydride tétrabromophtalique, l'anhydride tétrachlorophtalique, l'anhydride chlorendique ou encore du dibromonéopentyl glycol. Cependant, cela entraîne la formation de produits et de fumées toxiques lors de la combustion des résines.

Vers la durabilité et le recyclage

Les polyesters sont des matériaux très polyvalents impliqués dans des domaines aussi variés que le biomédical, le textile ou le packaging pour les thermoplastiques, ou le bâtiment et les transports pour les thermodurcissables. À l'heure actuelle, le principal défi les concernant vise à utiliser certains polyesters biosourcés et/ou biodégradables comme substituts de polyoléfines pétrosourcés pour des produits de grande distribution. Dans ce contexte, le poly(acide lactique) et le poly(succinate de butylène) pourraient être de bons candidats pour certaines applications. De plus, ces polyesters « verts », qui sont actuellement utilisés pour la conception d'objets à courte durée de vie, sont de plus en plus considérés pour des applications durables, sous forme de mélanges ou de composites. Enfin, le recyclage des polyesters, comme

celui des polymères en général, constitue également un enjeu important.

- [1] <https://theconversation.com/the-world-of-plastics-in-numbers-100291>
- [2] C. Bach, X. Dauchy, M.-C. Chagnon, S. Etienne, Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: a source of controversy reviewed, *Water Res.*, **2012**, *46*, p. 571-583.
- [3] J. Rovira, M. Nadal, M. Schuhmacher, J.L. Domingo, Trace elements in skin-contact clothes and migration to artificial sweat: risk assessment of human dermal exposure, *Text. Res. J.*, **2016**, *87*, p. 726-738.
- [4] I. Flores, *et al.*, Screening of different organocatalysts for the sustainable synthesis of PET, *Eur. Polym. J.*, **2018**, *104*, p. 170-176.
- [5] J. Pang *et al.*, Synthesis of ethylene glycol and terephthalic acid from biomass for producing PET, *Green Chem.*, **2016**, *18*, p. 342-359.
- [6] N. Stanley, T. Chenal, T. Delaunay, R. Saint-Loup, N. Jacquet, P. Zinck, Bimetallic catalytic systems based on Sb, Ge and Ti for the synthesis of poly(ethylene terephthalate-co-isosorbide terephthalate), *Polymers*, **2017**, *9*, 590.
- [7] V. Tournier *et al.*, An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles, *Nature*, **2020**, *580*, p. 216-219.
- [8] A.P. Dove, Organic catalysis for ring-opening polymerization, *ACS Macro Lett.*, **2012**, *1*, p. 1409-1412.
- [9] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, p. 6147-6176.
- [10] C. Jérôme, P. Lecomte, Recent advances in the synthesis of aliphatic polyesters by ring-opening polymerization, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2008**, *60*, p. 1056-1076.
- [11] J.-M. Raquez, P. Degée, Y. Nabar, R. Narayan, P. Dubois, Biodegradable materials by reactive extrusion: from catalyzed polymerization to functionalization and blend compatibilization, *C. R. Chimie*, **2006**, *9*, p. 1370-1379.
- [12] H. Tsuji, Poly(lactic acid) stereocomplexes: a decade of progress, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2016**, *107*, p. 97-135.
- [13] A. Hassan, H. Balakrishnan, A. Akbari, Polylactic acid based blends, composites and nanocomposites, in *Advances in Natural Polymers*, Chap. 11, S. Thomas, P.M. Visakh, A.P. Mathew (eds), Springer, **2012**, p. 361-396.
- [14] E. Louisy, F. Samyn, S. Bourbigot, G. Fontaine, F. Bonnet, Preparation of glass fabric/poly(L-lactide) composites by thermoplastic resin transfer molding, *Polymers*, **2019**, *11*, 339.
- [15] Y. Fan, H. Nishida, Y. Shirai, T. Endo, Control of racemization for feedstock recycling of PLLA, *Green. Chem.*, **2003**, *5*, p. 575-579.
- [16] M. Minami, S. Kozaki, Method for producing aliphatic polyesters by polymerization of caprolactones obtained from starch or cellulose, US patent 2003/0023026 A1, **2003**.
- [17] J. Guezennec, Y.-M. Corre, C. Simon-Colin, Polyhydroxyalkanoates (PHA) : applications dans le domaine de la santé, *Techniques de l'Ingénieur*, **2014**, BIO 6255.
- [18] P. Lemechko, M. Le Fellic, S. Bruzard, Production of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) using agro-industrial effluents with tunable proportion of 3-hydroxyvalerate monomer units, *Int. J. Bio. Macromol.*, **2019**, *128*, p. 429-434.
- [19] T. Fujimaki, Processability and properties of aliphatic polyesters, "BIONOLLE", synthesized by polycondensation reaction, *Polym. Degrad. Stabil.*, **1998**, *59*, p. 209-214.
- [20] J.-C. Jannel, Polyesters insaturés UP, *Techniques de l'Ingénieur*, **2012**, AM 3445.

Fanny BONNET,

Chargée de recherche au CNRS, Unité Matériaux et Transformations, Université de Lille, Villeneuve d'Ascq.

Philippe ZINCK,

Professeur à l'Université de Lille, Unité de Catalyse et chimie du Solide, Université de Lille, Villeneuve d'Ascq.

*fanny.bonnet@univ-lille.fr ; philippe.zinck@univ-lille.fr

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 polyaryléthercétones 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.

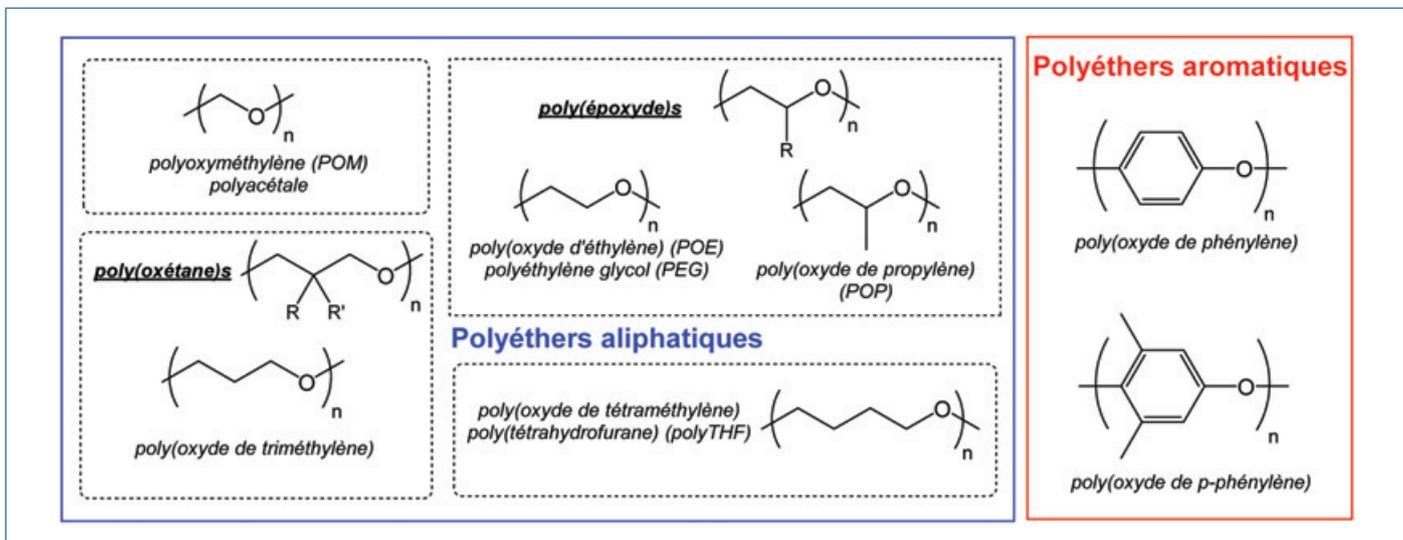


Figure 1 - Structures des différentes familles de polyéthers.

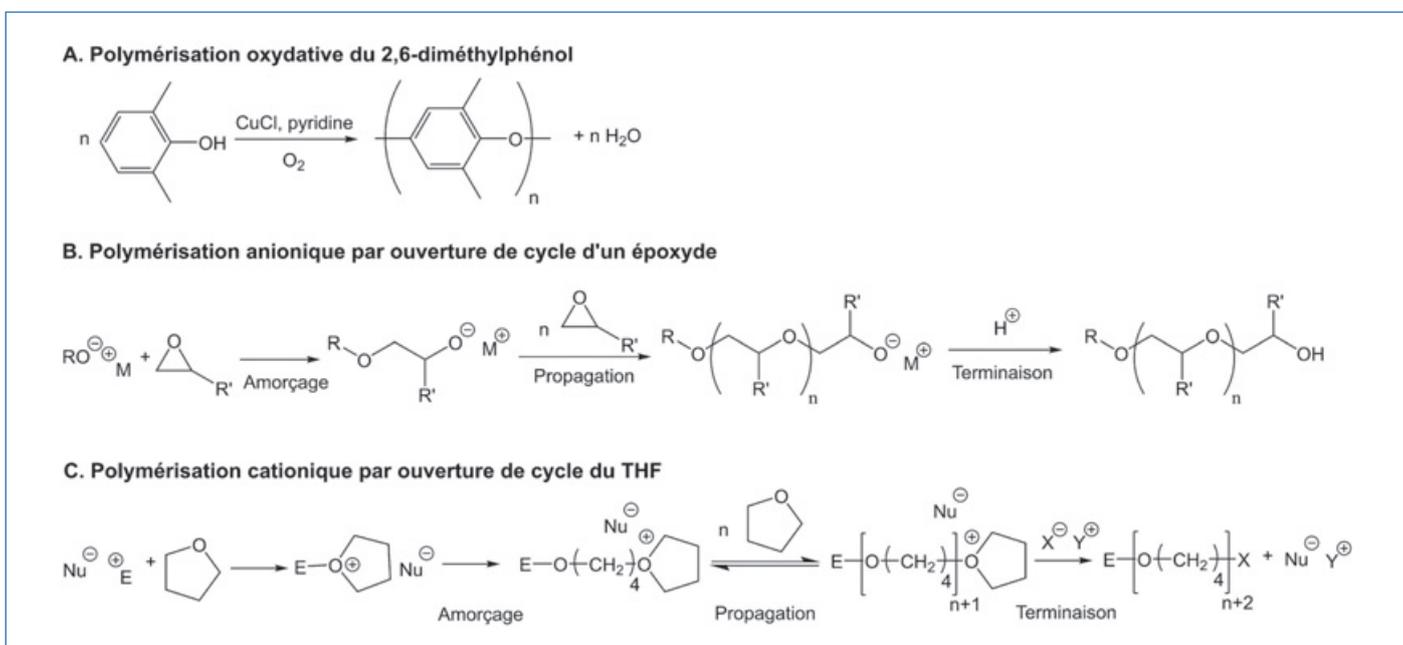


Figure 2 - Différents mécanismes de synthèse des polyéthers : A) synthèse d'un polyéther aromatique par polymérisation oxydative ; B) synthèse d'un polyéther aliphatique par polymérisation anionique par ouverture de cycle des époxydes ; C) synthèse de polytétrahydrofurane par polymérisation cationique 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 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 1 - Structures et applications des trois familles de thermoplastiques élastomères contenant des blocs polyéthers.

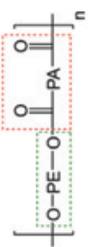
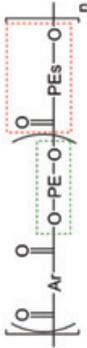
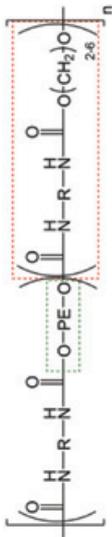
Familie et formule générale	Segments rigides les plus courants	Segments flexibles les plus courants	Caractéristiques et applications	Exemples de noms commerciaux
Poly(éther-bloc-amide)s 	PA = PA 11, PA 12, PA 6,6	Polyéthers PE $\text{---O---(CH}_2\text{)}_x\text{---O---}_m$ $x = 2 \text{ ou } 4$	Applications 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)	$\text{---O---CH}_2\text{---CH(OCH}_3\text{)}\text{---}_m$	Mousses souples ou rigides : industrie automobile, literie, ameublement ou bâtiment	Hytre® (DuPont) Arnintel® (DSM) Riteflex® (Celanese)
Polyuréthanes élastomères 	$\text{R} = \text{---(C}_6\text{H}_4\text{)}_2\text{---CH}_2\text{---}$	$\text{---O---CH}_2\text{---CH(OCH}_3\text{)}\text{---}_m$ $\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}_m$	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).

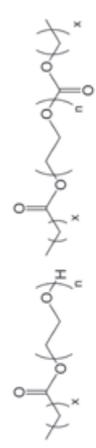
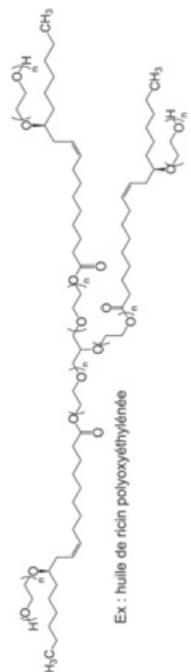
Famille	Formule / Exemple	Synthèses - Propriétés	Applications	Ex. de noms commerciaux
Poloxamères		Copolymères triblocs avec propriétés surfactantes en fonction de la longueur des blocs hydrophiles et hydrophobes	Industrie cosmétique : tensioactifs, épaississants ou gélifiants aqueux... Applications 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.

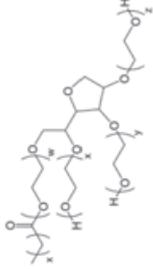
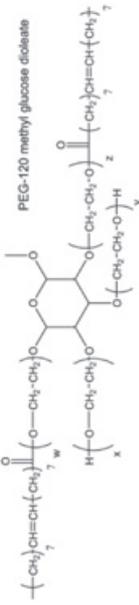
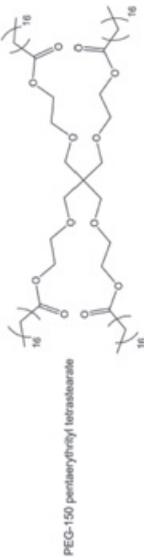
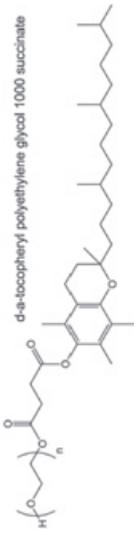
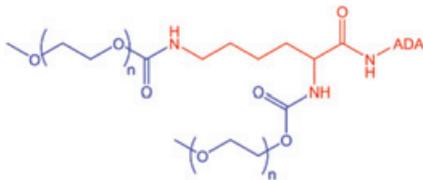
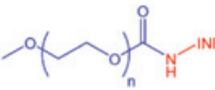
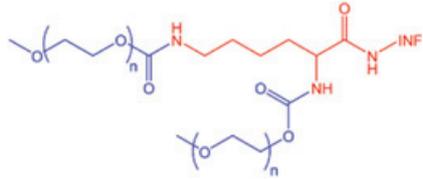
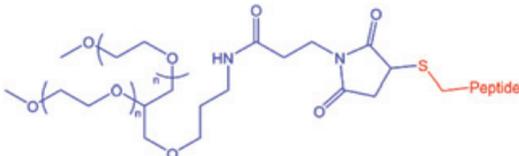
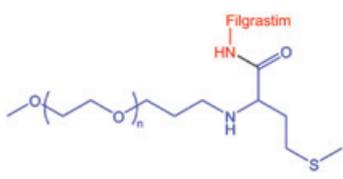
Famille	Formule / Exemple	Synthèses - Propriétés	Applications	Ex. de noms commerciaux
Esters de sorbitane polyoxyéthylénés Polysorbates (monoestérification)		<p>Influence du nombre de groupements ester sur la solubilité Agents émulsifiants, de mouillage Solubilisants Contrôle de la viscosité</p>	<p>Cosmétiques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

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

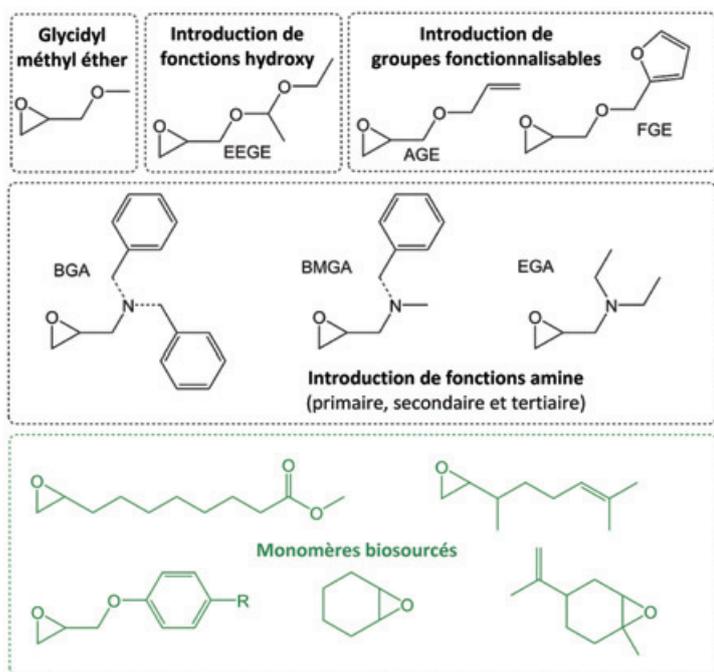


Figure 3 - Des monomères époxydes pour des polyéthers « plus malins ».

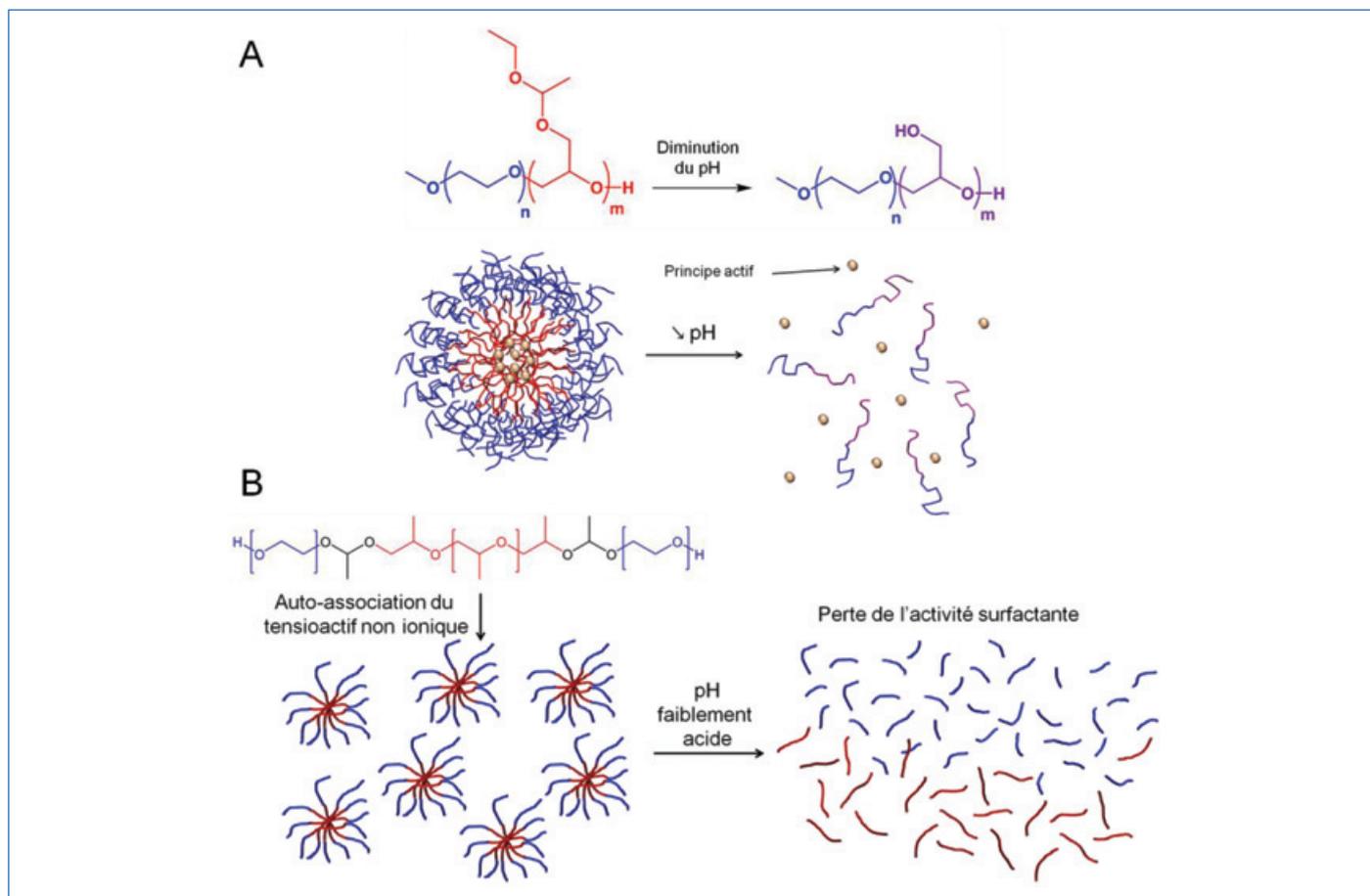


Figure 4 - Exemples d'utilisation des fonctions acétale : A) encapsulation d'un principe actif dans un copolymère PEG-PEEGE et relargage à pH acide [10] ; B) tensioactifs non ioniques analogues des poloxamères dégradables en milieu acide [12].

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. Carlotti, 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

Les polymères

grandes familles

Les polyamides : 80 ans et de plus en plus « verts »

Résumé Polymères haut de gamme depuis leur début, les polyamides sont présents dans de nombreux secteurs industriels. Cette diversification toujours grandissante est liée à la modularité de leurs propriétés en lien avec une grande variété de monomères qui continue d'évoluer. Cette grande famille affiche une consommation mondiale de huit millions de tonnes en 2018 et répond aux défis de nos sociétés, comme par exemple le développement durable avec la promotion dynamique des grades biosourcés ou encore leur présence dans les nouvelles techniques de fabrication additive. Après quelques rappels, l'accent est mis sur les derniers nés des polyamides aliphatiques biosourcés, sur les structures semi-aromatiques ou cycloaliphatiques permettant l'accès aux polymères hautes températures ou transparents, pour terminer avec le frittage laser de poudres polyamides.

Mots-clés Polyamide, PA, polyphthalamide, biosourcé, frittage laser.

Abstract 80 years old and increasingly "green"

High-end polymers since their inception, polyamides have been present in many industrial sectors. This diversification is linked to the modularity of their properties in relation with a wide variety of monomers, which continues to evolve. This large family displays a global consumption of eight million tons in 2018 and responds to the challenges of our society. These include for example sustainable development with their bio-based grades or their presence in new 3D manufacturing techniques. After a few reminders, this article presents the latest developments in bio-based aliphatic polyamides, semi-aromatic or cycloaliphatic structures allowing access to high temperature or transparent polymers, to finish with the laser sintering of polyamide powders.

Keywords Polyamides, PA, polyphthalamide, bio-based, selective laser sintering.

Le succès de la famille de polymères des polyamides (PA) est avant tout lié à la répartition régulière de fonctions amide dans leur structure, qui peuvent participer à la liaison hydrogène en tant qu'accepteurs et donneurs, ces liaisons augmentant la cohésion du polymère et sa résistance (figure 1). La nature des segments séparant ces fonctions amide conduit alors à plusieurs familles de polyamides qui pourront être aliphatiques, semi-aromatiques ou aromatiques (polyaramides) [1-2].

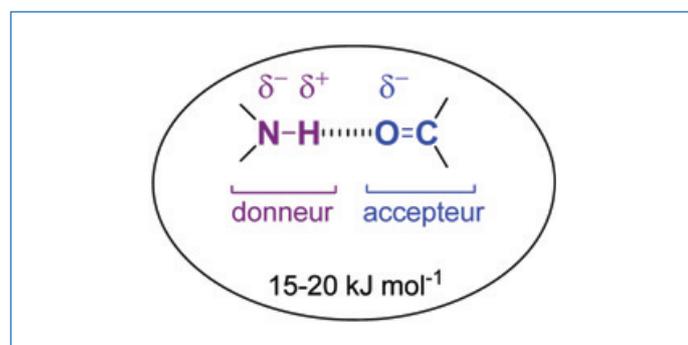


Figure 1.

Semi-cristallins pour la plupart, les polyamides affichent ainsi d'excellentes propriétés, telles que des propriétés mécaniques – module de traction élevé, résistance aux chocs y compris à basse température, résistance à l'abrasion, résilience –, une tenue à la chaleur d'un point de vue à la fois thermomécanique et thermo-oxydation, une tenue aux vieillissements chimiques, des propriétés d'isolation électrique et une bonne biocompatibilité. Leurs caractéristiques à l'état fondu leur permettent d'être aisément mis en œuvre, à l'exception des polyaramides qui, ne pouvant être fondus, constituent une famille à part et nécessitent des techniques *ad hoc*.

Les PA aliphatiques et semi-aromatiques issus d'une diamine et d'un diacide s'identifient par les deux chiffres désignant respectivement le nombre d'atomes de carbone présents dans la diamine (X) et le diacide (Y) constitutif. Un seul chiffre (Z) suffira si un aminoacide ou un lactame en est le précurseur (figure 2). Dans le cas de monomères contenant un cycle aliphatique ou aromatique, le chiffre sera remplacé par une ou plusieurs lettres. Enfin pour les copolymères, les différentes séquences seront séparées d'un « / ». Les polyaramides, eux, ne présenteront que les acronymes des monomères cycliques en commençant par l'amine, même si bien souvent le nom commercial prendra le dessus (ex. Kevlar® ou Twaron® au lieu de PPDT pour *para*-phénylènediamine-(chlorure d')acide téréphtalique).

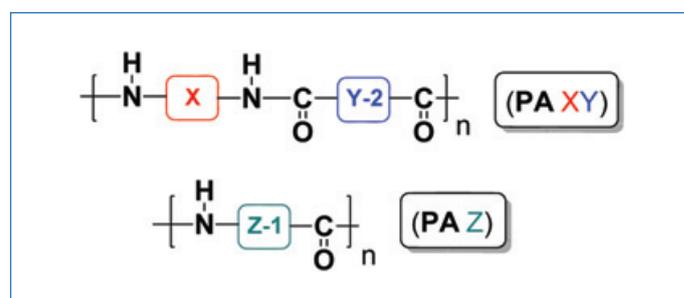


Figure 2.

Les débuts

L'histoire retiendra avant tout qu'en 1920, Hermann Staudinger (1881-1965) faisait état du caractère macromoléculaire des polymères dans son article « über Polymerization ». Concernant les polyamides, en 1929, Wallace Hume Carothers (1896-1937) se voyait confier la direction d'une équipe de recherche sur cette famille par la société Dupont

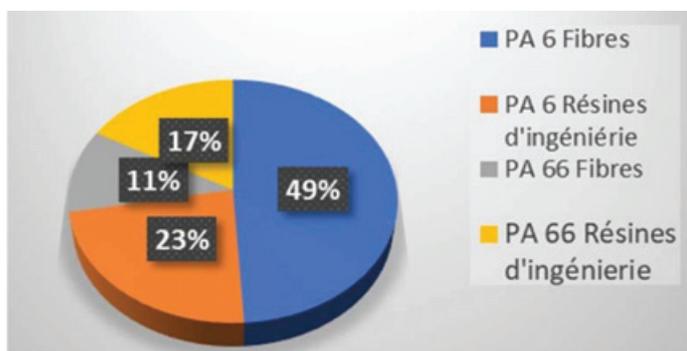


Figure 3 - Répartition des applications fibre/résine des PA 6 et 66.

de Nemours et développait en 1936 un polyamide 66 de masse molaire respectable ($X_n = 100$) à partir d'hexaméthylène diamine (HMDA ou DA6) et d'acide adipique (DC6), non sans avoir auparavant mis au point la relation de polycondensation liant X_n au degré d'avancement. En 1938, les fibres de PA 66 (Nylon®) sont commercialisées aux États-Unis, suivies en 1939 par celles à base de PA 6 (Perlon®) par IG Farbenindustrie AG en Allemagne. Celles-ci sont obtenues par ouverture du caprolactame (L6) (Paul Schlack, 1897-1987) ; la condensation de l'acide aminocaproïque par Carothers ne conduisant qu'à des PA 6 de basse masse molaire. La même année en France, la société RhodiaCéta achètera les droits de fabrication du PA 66. La période de la Seconde Guerre mondiale verra apparaître les bas Nylon®, les parachutes, les renforts de pneus d'avions et les cordages marins, mais aussi les premiers essais de condensation de l'acide amino-11-undécanoïque (Michel Génas (1908-1969), Joseph Zeltner). En 1947, la première tonne de PA 11 est produite par la société ORGANICO sur le site de Serquiny (Eure) sous la marque commerciale Rilsan®. Le PA 12 apparaîtra en 1965 (Hüls) ; ces deux derniers PA faisant définitivement entrer les PA aliphatiques dans la famille des polymères techniques. Un saut ultérieur vers les hautes performances est l'œuvre d'une femme en 1965 : Stéphanie Kwolek (1923-2014), avec la commercialisation des polyaramides Nomex® et Kevlar® par Dupont de Nemours dont les structures alternent noyau aromatique et fonction amide, générant des fibres aux propriétés mécaniques et thermiques remarquables.

La consommation mondiale de PA en 2018 s'élève à près de 8 millions de tonnes (Mt) (pour une capacité mondiale installée proche de 12 Mt), dont 7,7 millions pour les deux seuls PA 6 et PA 66 [3]. Le PA 6 représente 72 % (5 530 t) de cette consommation contre 28 % pour le PA 66 (2 140 t) (figure 3). Les marchés de ces PA sont supposés croître, hors COVID, à des taux annuels de 3 % environ pour atteindre 8,9 Mt en 2023. D'un point de vue des applications, ces deux PA aliphatiques à chaîne courte sont valorisés soit dans les fibres (60 %) pour vêtements, moquettes, cordes pour renfort pneumatique, brosses..., soit dans les résines d'ingénierie (40 %), dans divers marchés comme l'automobile, les pièces électriques et électrotechniques, l'électroménager et les films d'emballages flexibles. En PA 6, le plus grand producteur mondial est l'Allemand BASF, suivi par trois producteurs chinois (Li Peng, Liheng Changle, Jujian Zhongjin) et le Néerlandais DSM. En PA 66, Ascend est leader mondial devant Invista et DupontDow.

À côté des PA 6 et 66 qui représentent les produits de commodités, les spécialités comptent pour moins de 4 % du marché en volume (300 kt environ) avec deux grandes familles : les PA

de hautes performances, en particulier à moyenne chaîne (PA 610 et 612) et à longue chaîne (PA 11, PA 12, PA 1010, PA 1012...), et les PA haute température partiellement aromatiques (polyphthalamides).

Les polyamides aliphatiques

Compte tenu de la disponibilité et du coût des précurseurs (diacides ~ 1 à 6 €/kg, diamines 1 à 8 €/kg), les polyamides commerciaux sont souvent obtenus par polycondensation de monomères difonctionnels pour la plupart pétrosourcés. Dans ce cas, le respect strict de la stœchiométrie est primordial pour l'obtention d'un polyamide aux propriétés requises, ce qui nécessite une maîtrise du procédé en masse à haute température (chargement), sachant que la diamine a souvent une tension de vapeur peu élevée. L'utilisation de la voie sel est alors d'intérêt, puisque la stœchiométrie est assurée par la formation du sel entre la diamine et le diacide dans une phase amont. Ce procédé peut être en continu ou discontinu et est particulièrement utilisé avec l'adipate d'hexaméthylène diamine pour produire le PA 66. On peut alors atteindre des masses molaires de l'ordre de 60 000 g/mol et des propriétés mécaniques optimales [4]. Concernant les polyamides obtenus par condensation d'acide ou par ouverture d'hétérocycle (ϵ -caprolactame (L6), lauro-lactame (L12)), cette problématique ne se pose pas. Notons aussi la possibilité d'obtenir des PA à partir de diols et de diamines avec les catalyseurs de Milstein [5]. Une liste non exhaustive de PA aliphatiques commerciaux est donnée dans le tableau I.

La variation de la fréquence de la fonction amide dans la chaîne est directement liée aux propriétés thermiques et mécaniques des PA [6], ainsi qu'au taux d'absorption en eau qui, lui-même, pourra affecter les propriétés intrinsèques des différents PA. C'est d'ailleurs ce qui distingue les PA courte/moyenne/longue chaîne (figure 4).

Par ailleurs, en réponse aux objectifs de développement durable fixés par les Nations unies, l'utilisation de matières premières renouvelables fait l'objet d'une attention croissante [7-8]. Les PA n'échappent pas à la révolution écologique et une diversification d'approvisionnement des monomères fait à la fois apparaître des grades biosourcés mais aussi de nouveaux PA. En particulier, l'accès économiquement viable à la pentaméthylène diamine par fermentation du sucre de canne en présence de *Carynebacterium glutamicum* (Cathay Ind. Biotech) ou l'accès à l'acide sébacique et à la décanediamine à partir d'huile de ricin ont récemment fait apparaître sur le marché les PA 56, PA 510 et PA 1010 (figure 5).

Concernant les PA classiques, d'autres projets existent. Par exemple, Rennovia a produit du PA 66 totalement biosourcé. L'acide amino-12 dodécanoïque (A12) issu d'huile palmitique est une alternative au lauro-lactame (Evonik). Des projets au stade pilote concernent la production de DC6, DA6 et L6 via l'acide lévulinique (DSM) ou par fermentation (Genomatica). Quant à d'autres structures, Cathay commercialise des diacides allant du DC10 au DC16 ; l'octadécyldiacide (DC18) (ODDA, Elevance) obtenu par métathèse a conduit à des PA X18 [9]. L'acide furane-2,5 dicarboxylique (FDCA) (Avantium) utilisé pour fabriquer le PEF (polyéthylène furanoate) est aussi un candidat potentiel malgré une stabilité thermique à parfaire [10] et le nombre de diamines biosourcées est aujourd'hui conséquent dans la littérature [11]. Plus rare, un lactame biosourcé prend son essor : le caranlactame

Tableau I - Polyamides aliphatiques commerciaux.

Acronyme	Absorption d'eau à saturation, 23 °C (%)	Nb NHCO/ nb atomes dans le motif	Biosourcé (w/w%)	Tf (°C)	Tg (°C) 0/50% RH	Module de flexion (MPa) 0/50 % RH
PA 46	13,6	2/12	0 à 70	295	75/-	3 300/1 000
PA 56	16	2/13	47	254	55/-	2800/-
PA 6	9,5	1/7	0 à 100	225	70/20	2 700/1 000
PA 66	8,5	2/14	0 à 100	265	70/35	2 800/1 200
PA 410	5,8	2/16	0 à 100	250	60	3 000/1 600
PA 510	::	2/17	100	218	::	2 000/-
PA 610	3,3	2/18	0 à 60	223	60/-	2 000/1 200
PA 612	3,0	2/20	0 à 60	215	60/40	2 000/1 250
PA 1010	1,8	2/22	100	200	40/-	2 000/1 300
PA 11	1,9	1/12	100	183	50/-	1 200/1 000
PA 1012	1,6	2/24	45	190	40/-	1 100/-
PA 12	1,5	1/13	0 à 100	178	50/-	1 400/1 000

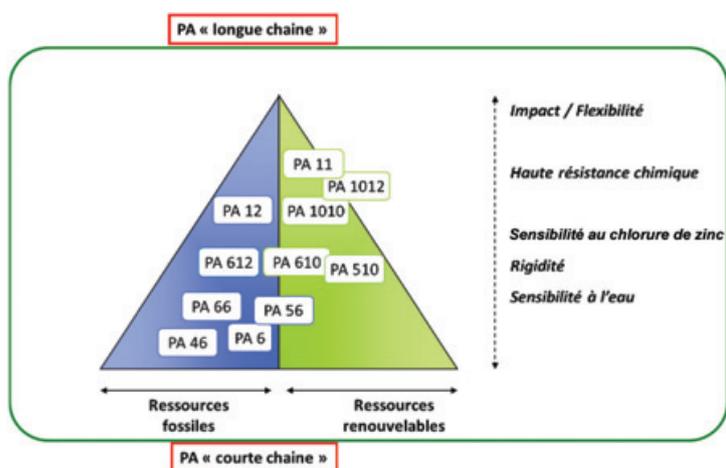


Figure 4 - Comparatif de PA longue chaîne/courte chaîne.

issu de monoterpène [12] qui conduit, par polymérisation anionique, à des PA amorphes ($T_g > 100\text{ °C}$) (figure 6). La versatilité des structures permet ainsi de couvrir une grande gamme de propriétés qui peut encore être élargie par copolymérisation statistique ou l'utilisation de renfort (ex. fibre de verre, fibre carbone, fibres naturelles).

Les polyphthalamides

À mi-chemin entre les polyamides aliphatiques et les polyarylamides, les polyphthalamides (PPA) se classent au rang des polymères de hautes performances. La différence fondamentale par rapport aux polyamides aliphatiques réside dans la présence d'un cycle aromatique sur les segments diacides apportant une rigidité au matériau qui se traduit par des T_g et des T_f plus élevées, une meilleure conservation des propriétés à haute température, ainsi qu'une bonne stabilité

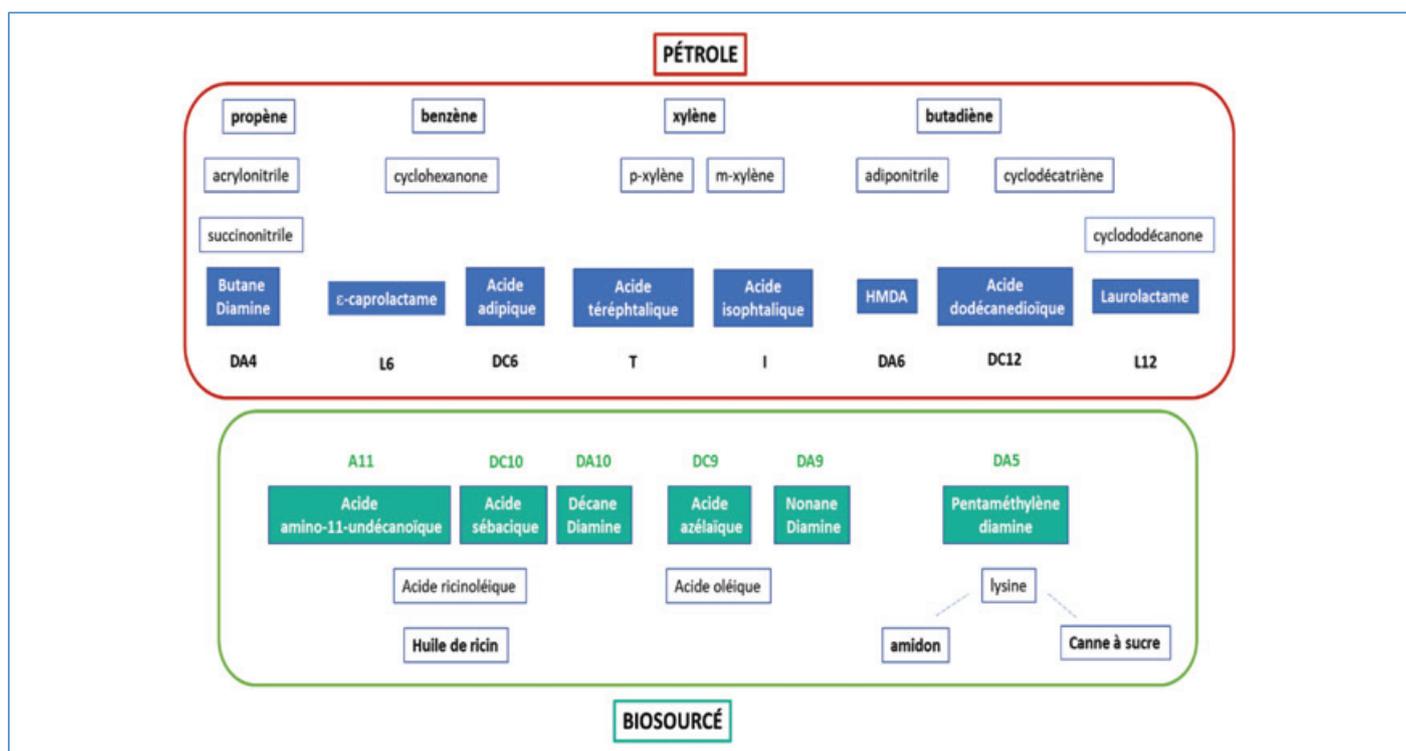


Figure 5 - Monomères pétrosourcés et biosourcés sur le marché.

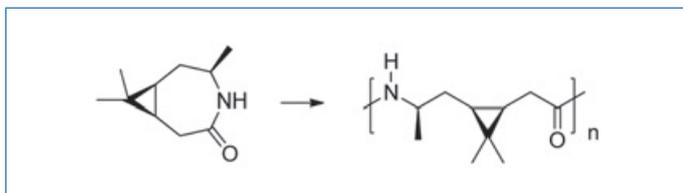


Figure 6.

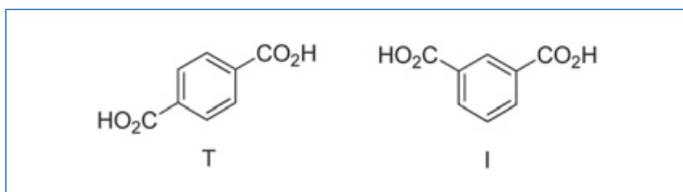


Figure 7.

dimensionnelle et une absorption en eau inférieure aux PA aliphatiques courtes chaînes. Ils viennent ainsi dépasser les limites d'utilisations mécaniques et thermomécaniques des PA (module conditionné de l'ordre de 1 GPa, et $T_g = 50^\circ\text{C}$ contre 3 GPa et $T_g > 80^\circ\text{C}$ pour les PPA), notamment dans les secteurs automobile (renfort de siège auto, prise de charge rapide...) et électronique. Leur aptitude à cristalliser est fonction de la nature du motif (par ex., T : acide téréphtalique favorisera et I : acide isophtalique défavorisera la cristallisation, voir figure 7). Du point de vue de la chimie, la synthèse des PPA ne diffère pas de celle des PA usuels, avec chargement des acides I et T, de la diamine aliphatique, des éventuels autres monomères, de l'eau et des éventuels limiteurs de chaînes et catalyseurs, chauffage puis distillation de l'eau. Les catalyseurs d'amidification les plus usuels sont des acides

organiques ou minéraux comme les acides phosphoriques (H_3PO_4), phosphoreux (H_3PO_3) ou hypophosphoreux (H_3PO_2). La famille des PA 6T commercialisés dans les années 1990 a longtemps été quasiment la seule, mais elle a été rejointe depuis les années 2000 par les PA 4T, PA 9T, PA 10T, PA 12T (tableau II). Il s'agit en effet de familles car la plupart sont des copolyamides. Le premier né, le PA 6T, est un polymère semi-cristallin ayant une Tf de 370°C , supérieure à la température de dégradation de la fonction amide (350°C) et des conditions thermiques de la plasturgie ($T < 325^\circ\text{C}$). Le développement industriel concerne donc les copolyamides à base 6T ayant des Tf entre 260 et 325°C pour donner naissance à une famille entière de nouvelles compositions monomères avec des fractions molaires d'acide téréphtalique comprises entre 50 et 80 % [13-14]. Les comonomères sont le L6, l'acide isophtalique (I), ou l'acide adipique avec présence d'isomorphisme dans ce cas [15]. Il en résulte que les copolyamides 6T/66 sont plus cristallins que leurs homologues 6T/6 ou 6T/6I. Néanmoins, l'utilisation d'acide isophtalique et de L6 sont des moyens plus efficaces pour baisser la Tf. Seul bémol, l'augmentation de la rigidité des chaînes entraîne une forte viscosification à l'état fondu, obligeant ainsi à réduire les masses moléculaires et à se limiter à des produits renforcés par des fibres de verre. Cette rigidité est en partie palliée avec les PPA longues chaînes qui gardent en plus une excellente stabilité thermique, affichent une faible absorption d'eau et une très grande résistance chimique.

Les polyamides transparents

Les PA transparents constituent une famille à part dans le monde des polyamides avec des propriétés très spécifiques [2] qui sont valorisées dans de plus en plus

Tableau II - Polyphthalamides commerciaux.

*1,9-nonanediamine + 2-méthyl-1,8 octanediamine.

PA	Fournisseur	Nom commercial	Tf (°C)	Tg (°C)	Absorption d'eau (%)
6T/66	Dupont	Zytel® HTN 52	310	90	::
	Solvay	Amodel® PPA A6000	312	88	6
		Amodel® PPA A4000	325	100	6
	EMS	Grivory® HT2	310	::	3,5-5,5
	Mitsui	Arlen™ C	310	85	6,5
6T/6I	EMS	Grivory® HT1	325	::	3,5
	Mitsui	Arlen™ A	320	125	6
	BASF	Ultramid® Advance T1000	320	::	3,8
6T/6	BASF	Ultramid® TKR	298	125	7
6T/6I/66	Solvay	Amodel® PPA A1000	311	126	6
6T/XT	Dupont	Zytel® HTN 51	300	135	4
4T	DSM	Stanyl fortii	325	125	4,2
		Stanyl fortii Ace	340	150	5,2
9T*	Kuraray	Genestar™ N1000a	300	125	2
	BASF	Ultramid® Advanced N4	300	120	2,5
10T/X	EMS	Grivory® HT3	295	::	2,4
	Evonik	Vestamid® HTplus M3000	285	125	::
11/10T	Arkema	Rilsan® HT CMNO	255	75	1,2

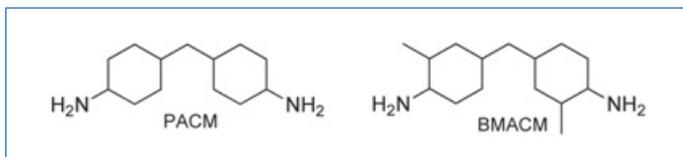


Figure 8.

d'applications : gaines de fibres optiques, cages de filtres et de pompes, lunettes correctrices et de soleil/sport, appareils médicaux et biologiques... Ils peuvent contenir des cycles aromatiques ou aliphatiques et, même si leur apparition remonte à plus de quarante ans, ils demeurent un sujet d'intérêt pour le monde industriel et académique. Les PA transparents se classent en trois grandes familles :

- des copolyamides amorphes statistiques (les plus courants) ;
- des mélanges à l'état fondu de PA amorphes et de PA semi-cristallins de composition voisine (moins courants car risques d'instabilité thermodynamique) ;
- des PA très copolymérisés de basse cristallinité.

De manière générale, la transparence de ces PA est directement contrôlée par la composition monomère des chaînes macromoléculaires. En effet, les monomères avec des structures chimiques stéréorégulières conduisent à des chaînes macromoléculaires organisées susceptibles de s'empiler aisément et donc de cristalliser. *A contrario*, les monomères asymétriques conduisent volontiers à des chaînes amorphes ou très peu cristallines, gage de matériaux transparents. En effet, dans le monde des PA, c'est plus l'absence ou le très faible taux de cristallinité et non pas des tailles réduites des structures cristallines qui permet de développer des matériaux transparents. Pour garantir cette propriété, l'expérience montre que 20-25 %mol de monomères asymétriques représentent une quantité nécessaire et suffisante pour supprimer la cristallinité et garantir des taux de transmission de la lumière solaire supérieurs à 80 %.

Le taux de dissymétrie des monomères est un facteur clé parce qu'il contrôle non seulement la transparence mais également l'indice de réfraction, la Tg, la viscosité à l'état fondu et les propriétés mécaniques. Les isomères de position des fonctions chimiques du monomère représentent une autre source de dissymétrie valorisée, comme par exemple avec les PACM (4,4'-diaminodicyclohexylméthane) et ses isomères cis-cis, cis-trans et trans-trans des cycles cyclohexane ou la BMACM (4,4'-méthylènebis(2-méthylcyclohexylamine)) (figure 8).

Enfin, sont également valorisés des mélanges de monomères de structure très voisine comme la 2,2,4- et la 2,4,4-triméthylhexaméthylènediamine. Les PA transparents commerciaux ou en développement sont rassemblés dans le *tableau III*. La mise au point de PA transparents biosourcés a été à l'origine de nombreuses recherches et dépôts de brevets chez les producteurs de PA, en utilisant les monomères biosourcés disponibles (notamment A11, DC10 et DA10) associés à des comonomères diamines cyclo-aliphatiques comme PACM et BMACM et des diacides soit aliphatiques soit aromatiques pour donner par exemple chez Arkema des PA transparents Rilsan® Clear contenant jusqu'à 65 % de carbone d'origine renouvelable, présentant des Tg jusqu'à 170 °C pour des transmissions de lumière jusqu'à 92 %.

Mise en forme par impression 3D des polyamides

On situe en général les débuts du prototypage rapide avec les travaux de Hideo Kodama au début des années 1980 [3]. Néanmoins, le premier brevet de la technologie de consolidation sélective de poudres métalliques par laser date de 1971 et provient d'un inventeur français, Pierre Ciraud [4]. Le procédé de frittage sélectif par laser (SLS) est un procédé additif couche par couche, c'est-à-dire que de la matière est ajoutée à la pièce au cours de sa fabrication [5]. Andreas Gebhardt découpe ainsi le procédé en quatre étapes majeures : création du modèle, découpage en tranches et choix de l'épaisseur des tranches, fabrication de la pièce et post-traitements (microbillage, soufflage, polissage, revêtement ou traitement thermique) [16]. Concernant le cœur du procédé, c'est-à-dire la fabrication de la pièce, le matériau d'apport est une poudre de polymère thermoplastique. Ladite poudre, dont les particules ont des diamètres de quelques dizaines de microns avec une faible dispersion en taille, est placée dans un ou deux bacs d'approvisionnement thermorégulés à une température juste en dessous du début du pic de fusion des particules de polymère (pour éviter distorsion des pièces et imprécision géométrique liées à la cristallisation). La poudre est étalée, dans le plan XY, à l'aide d'un rouleau ou d'une racle, sous forme d'un lit de poudre d'environ 100 à 150 µm d'épaisseur. On comprend aisément que plus cette taille sera faible, meilleure sera la « définition » de la pièce frittée. Le laser vient alors « éclairer » la zone souhaitée pour obtenir la fusion totale des particules et leur coalescence en XY, permettant ainsi la consolidation de cette première couche. La stratégie de balayage des surfaces par le faisceau laser est un des facteurs

Tableau III - Polyamides transparents.
*IPD : isophorone diamine.

PA	Fournisseur	Nom commercial	Tf/Tg (°C)	Absorption d'eau (%)
PACM12	Evonik	Trogamid CX7323	/172	2,3
::	Arkema	Rilsan® Clear G820	101	-
6I/6T	EMS	Grivory G21	/125	7
12/MACMI	EMS	Grillamid TR55	/160	3,5
12+12/MACMI	EMS	Grillamid TR55LX	/110	2,5
6I/X	EMS	Grillamid TR30	/160	7
6/IPD.I*	Lanxess	Durethan C38F	212/	10
6/66	DSM	Novamid 24030A	193/	2,8
PACM12	Evonik	Trogamid HT	250/140	3,5

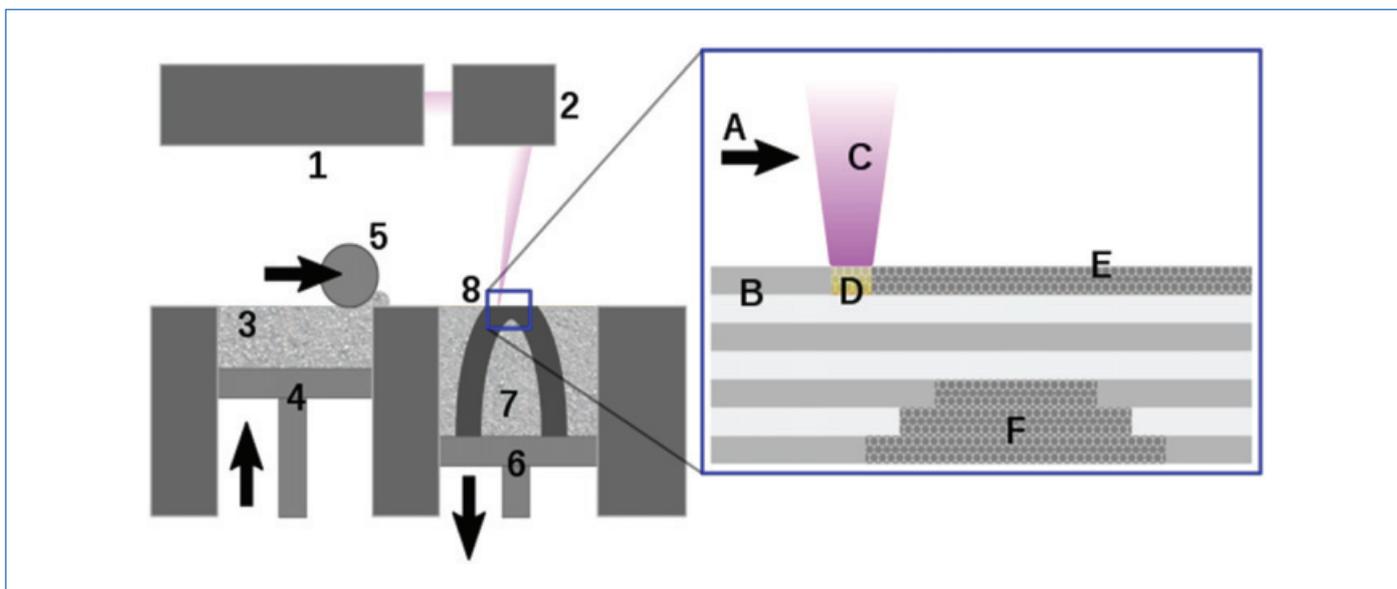


Figure 9 - Principe du frittage laser de lit de poudre. 1 et 2 : dispositif laser ; 3 : bac réserve de poudre ; 4 : piston fournisseur ; 5 : rouleau ; 6 : piston de fabrication ; 7 : bac de construction ; 8 : pièce en cours d'impression ; A : direction de déplacement du faisceau laser ; B : particules frittées de la couche en cours ; C : faisceau laser ; D : zone de frittage couche en cours ; E : zone à fritter couche en cours ; F : particules non frittées des couches précédentes.

clés du procédé SLS. Une fois que la première couche est consolidée, le bac de fabrication descend de 80 à 150 μm selon l'axe Z et une nouvelle couche est étalée, puis cette nouvelle surface est exposée au laser pour être consolidée à la fois en XY mais aussi en Z vis-à-vis de la couche du dessous. La machine procède ainsi jusqu'à obtention par itération du volume complet de la pièce (voir le schéma de principe en figure 9).

La maîtrise de l'impression SLS de poudres polymères est délicate parce que contrôlée par plusieurs défis matériaux et procédés :

- écoulement à chaud (typiquement à $T_f - 20\text{ }^\circ\text{C}$) de la poudre (distribution des tailles de particules (d_{10} , d_{50} , d_{90}), formulation et stabilité thermique) ;
- fenêtre de transformation de la poudre (signature thermique de la poudre : T_f , T_c et ΔH_f) et aptitude aux multiples recyclages de la poudre) ;
- interactions rayonnement/matière en vue de temps de frittage plus courts ;
- performances des pièces frittées obtenues : facilité de dépaquetage, absence de déformation des objets imprimés, de porosités, propriétés mécaniques – en particulier celles dans l'axe de la hauteur de construction (axe Z) –, propriétés d'usage des objets imprimés.

Le marché des pièces imprimées subit, en ce moment, une évolution importante qui déplace ces applications depuis des prototypes de démonstration vers de réelles pièces fonctionnelles où la valeur d'usage des PA à longue chaîne peut s'exprimer/se justifier plus encore. Ainsi, toutes ces contraintes, qu'elles soient fonctionnelles ou liées au procédé, ont fait la part belle à la famille des polyamides pour la production de pièces imprimées par frittage laser, même si de nombreuses recherches ont lieu actuellement pour développer les polyaryléthercétone (PAEK) dans ce procédé afin d'avoir des objets avec des performances thermomécaniques et de vieillissements chimiques améliorés.

Du point de vue de la disponibilité industrielle des poudres, PA 12 et PA 11 sont les deux solutions les plus développées. Le PA 12 est le plus répandu dans l'industrie : il offre des

propriétés mécaniques et thermiques très élevées (grande rigidité, extrêmement solide même à des températures très basses, résistant au stress, etc.), ainsi qu'une résistance à différents produits chimiques. Il absorbe peu l'humidité et est également très facile à traiter après impression (peinture, teinture, etc.). Le PA 12 est très apprécié pour la fabrication d'engrenages, de charnières, ou encore pour remplacer certains plastiques utilisés dans le moulage par injection. Biocompatible, il peut être utilisé pour produire des pièces en contact avec la peau ou dans la fabrication de prothèses. On retrouve également le PA 11 sur le marché de la fabrication additive. Il partage les caractéristiques du PA 12 à quelques différences près : meilleure stabilité thermique, plus grande résistance à la lumière et aux UV, bonne élasticité et tenue au choc (figure 10). Les pièces imprimées en 3D avec ce polyamide auront également une plus longue durée de vie, ce qui en fait un matériau idéal pour produire des pièces finies ou des prototypes fonctionnels intégrant des propriétés mécaniques élevées.

Enfin, la tentation est grande de comparer les performances des PA 11 obtenus par SLS et par injection qui montrent des propriétés similaires en dehors de l'allongement à la rupture, signature de la difficulté de la coalescence des particules (tableau IV).

Les polyamides : plus de 80 ans de (r)évolution

Les polyamides sont apparus dans les années 1930 et, dès leur naissance, ils ont révolutionné la vie du quotidien. En effet, leurs liaisons hydrogène les positionnent naturellement comme des matériaux hautes performances de choix. La famille s'est ensuite enrichie des PA aromatiques, semi-aromatiques et transparents pour représenter aujourd'hui un marché de 8 millions de tonnes, composé à 96 % de PA à courtes chaînes (6 et 66) et à 4 % de PA de spécialités (PA longues chaînes et polyphthalamides), avec 60 % d'utilisation dans les fibres et 40 % dans les polymères d'ingénierie. La nature biosourcée des monomères des PA est apparue dès leur genèse avec l'industrialisation du PA 11 dès 1947.

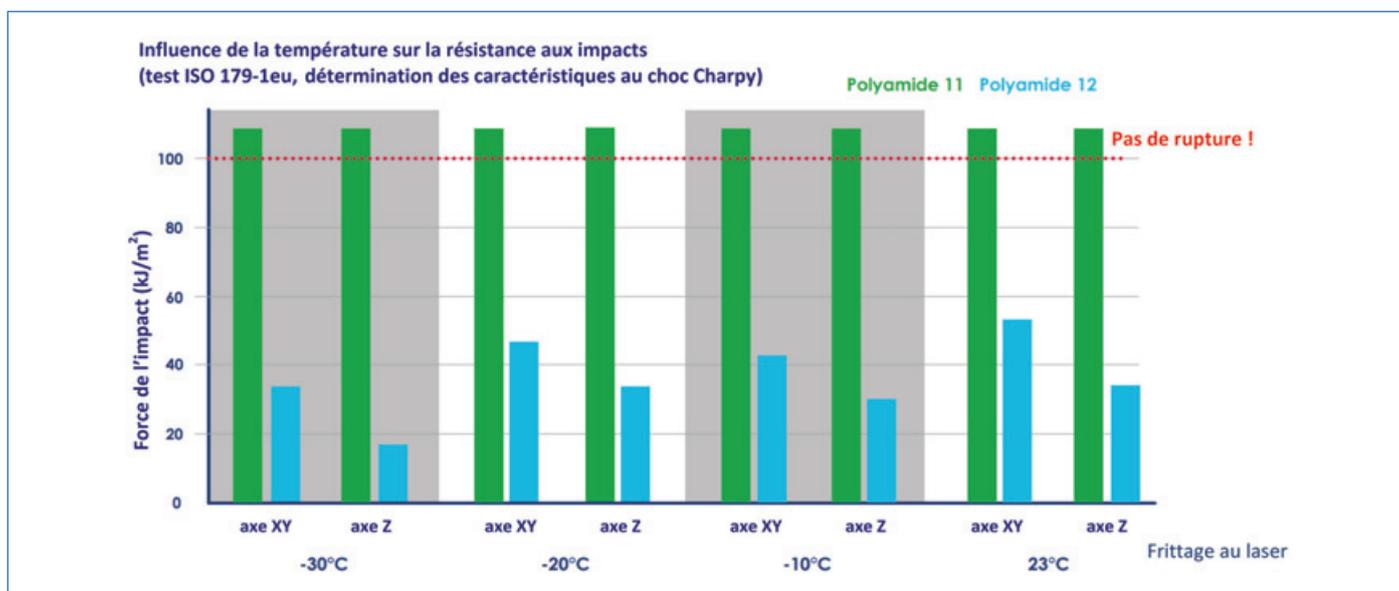


Figure 10 - Détermination de la résistance au choc Charpy à différentes températures de PA 11 et PA 12 transformés par SLS. Le test nommé Charpy consiste à déterminer la résilience d'une éprouvette d'un échantillon face à un choc généré sur lui par une machine d'essai d'impact de type mouton-pendule.

Tableau IV - Comparatif des procédés SLS et injection.

^aRilsan Invent Natural ; ^bRilsan BMNO TLD.

Technologie de mise en forme	Impression 3D frittage laser ^a	Moulage par injection ^b
Module de Young (MPa)	1 500	1 320
Module de flexion (MPa)	1 200	1 140
Contrainte de seuil (MPa)	48	41
Allongement de seuil (%)	5	5
Contrainte de rupture (MPa)	45	58
Allongement de rupture (%)	45	> 200
Choc Charpy non entaillé 23 °C (kJ m ⁻²)	non cassé	non cassé
Dureté instantanée (shore D)	77	75
Température de fusion (°C)	201	189

Toutefois, la tendance a pris toute son importance sur le marché depuis les années 2000. Enfin, les PA à longues chaînes se révèlent comme des matériaux parfaitement adaptés pour répondre aux challenges du procédé de fabrication additive par lit de poudre.

[1] B. Guérin, Polyamides, Traité Plastiques et Composites, *Techniques de l'Ingénieur*, **1994**, A3360.

[2] K. Marchildon, Polyamides: still strong after seventy years, *Macromol. React. Eng.*, **2011**, 5, p. 22-54.

[3] K. Smith, B. Dooley, Nylon Resins, IHS Markit, déc. **2018**.

[4] G. Mollard, Polyamide 6-6, Traité Génie des procédés, *Techniques de l'Ingénieur*, **1997**, J6515.

[5] H. Zeng, Z. Guan, Direct synthesis of polyamides via catalytic dehydrogenation of diols and diamines, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 1159-1161.

[6] N.A. Jones, E.D.T. Atkins, M.J. Hills, Comparison of structures and behavior on heating of solution-grown, chain-folded lamellar crystals of 31 even-even nylons, *Macromolecules*, **2000**, 33, p. 2642-2650.

[7] P. Radzik, A. Leszczynska, K. Pilechowski, Modern biopolyamide-based materials: synthesis and modification, *Polym. Bull.*, **2020**, 77, p. 501-528.

[8] M. Kyulavska, N. Toncheva-Moncheva, J. Rydz, Biobased polyamide ecomaterials and their susceptibility to biodegradation, *Handbook of Ecomaterials*, Springer, **2017**, p. 1-34, https://doi.org/10.1007/978-3-319-48281-1_126-1.

[9] F. Pardal *et al.*, Unsaturated polyamides from bio-based Z-octadec-9-enedioic acid, *Macromol. Chem. Phys.*, **2008**, 209, p. 64-74.

[10] L.T. Cureton, E. Napadensky, C. Annunziato, J.J. La Scala, The effect of furan molecular units on the glass transition and thermal degradation temperatures of polyamides, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, 134, 45514, <https://doi.org/10.1002/APP.45514>.

[11] V. Froidevaux, C. Negrell, S. Caillol, J.-P. Pascault, B. Boutevin, Biobased amines: from synthesis to polymers; present and future, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, p. 14181-14224.

[12] P.N. Stockmann *et al.*, Biobased chiral semi-crystalline or amorphous high-performance polyamides and their scalable stereoselective synthesis, *Nature Com.*, **2020**, 509, <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14361-6>; P.N. Stockmann *et al.*, New bio-polyamides from terpenes: α -pinene and (+)-3-carene as valuable resources for lactam production, *Macromol. Rapid Commun.*, **2019**, 40, e1800903.

[13] *Nylon Plastics Handbook*, M.I. Kohan (ed.), Hanser Publishers, **1995**.

[14] C. Zhang, Progress in semicrystalline heat-resistant polyamides, *e-Polymers*, **2018**, 18, p. 373-408, <https://doi.org/10.1515/epoly-2018-0094>.

[15] A.J. Yu, R.D. Evans, Isomorphous replacement in copolyamide systems: homologs of adipic and terephthalic acids, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, p. 5361-65.

[16] A. Gebhardt, *Understanding Additive Manufacturing*, Hanser, **2012**.

Fabrice BUREL,

Professeur, Laboratoire Polymères Biopolymères Surfaces, INSA Rouen Normandie, Université de Normandie, CNRS, PBS, Rouen.

Jean-Jacques FLAT*,

Chercheur au Centre d'Études, Recherche, Développement et Assistance Technique de l'Ouest (CERDATO), ARKEMA, Serquigny.

*jean-jacques.flat@arkema.com

Les polyuréthanes, « couteau suisse » des matériaux polymères

Résumé Parmi les polymères de grande diffusion, les polyuréthanes occupent la sixième place. Cet article présente les réactions chimiques à la base de ces matériaux, les grandes familles de précurseurs ainsi que quelques caractéristiques physico-chimiques essentielles, puis la répartition des polyuréthanes en termes de catégories de matériaux ainsi que leurs différentes applications avec quelques données chiffrées. Leurs principaux défauts résidant dans la toxicité de certains précurseurs et dans la difficulté à bien recycler et/ou valoriser les déchets des polyuréthanes, des voies de synthèse alternatives sont évaluées qui devraient permettre de répondre à ces deux problèmes. Des perspectives quant à l'avenir de ces matériaux dans le contexte actuel de la transition écologique sont enfin données.

Mots clés Polyuréthanes, élastomères, thermoplastiques, mousses, isocyanates, recyclage.

Abstract Polyurethanes, « all-in-one » polymer materials

Polyurethanes are the sixth most used polymers in the world. After presenting the chemical reactions used for their synthesis, the main building blocks and some essential physico-chemical characteristics, the share of global polyurethane consumption by end use is addressed, as well as their main applications with some specific data. Their main defects being the toxicity of some precursors and the difficulty in properly recycling polyurethane wastes, alternative synthetic pathways are assessed that could overcome those issues. Prospects for the future of these materials in the current ecological transition climate are finally given.

Keywords Polyurethanes, elastomers, thermoplastics, foams, isocyanates, recycling.

À la mémoire du Professeur Jean-Pierre Pascault (Laboratoire IMP/INSA de Lyon), grand spécialiste français du monde des polyuréthanes pour ses aspects académiques tout comme industriels.

La première singularité de cette famille de polymères se situe dans leur nom générique : contrairement à leurs homologues polyéthylène, polystyrène ou polytéréphtalate d'éthylène pour ne citer que quelques exemples, les polyuréthanes ne résultent pas de la polymérisation d'un quelconque monomère « uréthane » (et pourtant il existe bien une molécule nommée ainsi !). Cette dénomination ne vient que de la présence dans leur chaîne de liaisons uréthane en plus ou moins grand nombre, souvent accompagnées de bien

d'autres liaisons (éther, ester, carbonate, urée, allophanate...) et qui n'y sont même pas forcément majoritaires !

La chimie « traditionnelle » des polyuréthanes

La liaison uréthane en question présente pour structure $-O-(C=O)-NH-$ [1-3] (figure 1). Pour le chimiste, elle peut être obtenue par plusieurs voies à partir de trois précurseurs principaux : isocyanates, chloroformiates et carbonates.

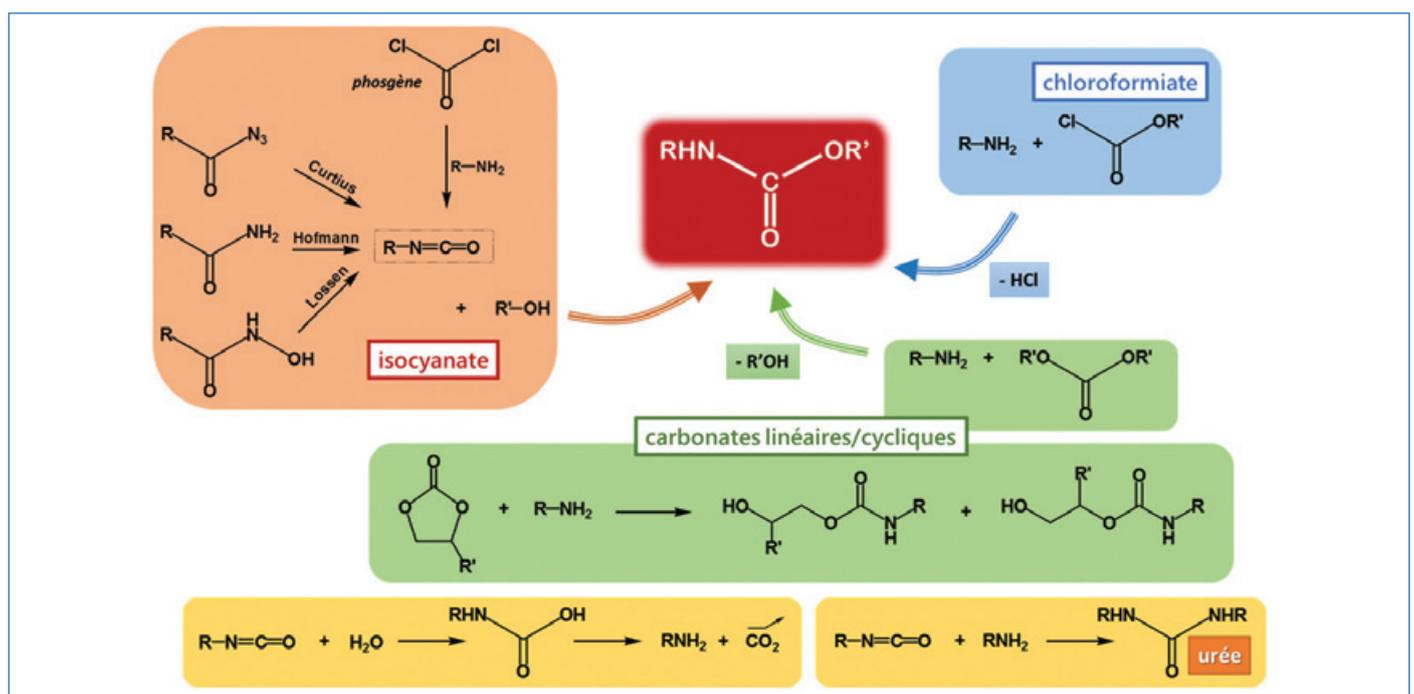


Figure 1 - Voies de synthèse des uréthanes.

Tableau - Températures moyennes de réversibilité de différents types de liaisons uréthane [4] suivant leur structure chimique.

Structure de l'uréthane	Température maximale moyenne de stabilité (°C)
alkyl-NH-(C=O)-O-alkyl	250
aryl-NH-(C=O)-O-alkyl	200
alkyl-NH-(C=O)-O-aryl	180
aryl-NH-(C=O)-O-aryl	120

La réaction alcool-isocyanate est plutôt rapide à des températures raisonnables et offre l'avantage de ne pas occasionner de sous-produit ; c'est pourquoi on la classe parfois parmi les « chimies click ». Elle donne lieu à une polyaddition, et la liaison uréthane formée a la particularité d'être réversible en température pour redonner alcool et isocyanate (la réaction est en fait un équilibre) au-delà d'une température dépendant de la structure de ces deux entités [4] (voir *tableau*).

Historiquement, c'est cette réaction qui a d'abord été appliquée à la synthèse de nouveaux matériaux polymères « polyuréthanes » par la compagnie allemande IG Farben à Leverkusen sous l'impulsion d'Otto Bayer, dès avant la Seconde Guerre mondiale [5]. D'abord destinée à la production de fibres et d'élastomères, la polyvalence de cette réaction a rapidement (dès les années 1940) permis de l'étendre à l'élaboration de matériaux polyuréthane sous toutes les formes que nous leur connaissons aujourd'hui encore : mousses, adhésifs, thermoplastiques, matrices rigides... IG Farben ayant été démantelée en raison de ses activités pendant la guerre, ce sont les firmes Bayer et BASF en Allemagne, puis Du Pont de Nemours, Huntsman et Dow Chemicals aux États-Unis qui sont devenues les acteurs majeurs du polyuréthane pendant la deuxième moitié du XX^e siècle, avant que de nouvelles compagnies, notamment chinoises, apparaissent sur le marché. En effet, la multiplicité des alcools et isocyanates envisageables fait que tous ces matériaux peuvent être obtenus à partir de deux ou trois

précurseurs bien ciblés, permettant une très grande variété d'utilisations (*figure 2*).

À ce schéma simplifié, on pourrait adjoindre les oligomères et/ou les molécules courtes porteuses de fonctions amine menant aux polyurées, ou aux polyuréthanes-urées quand alcool et amine sont tous deux présents ; tous ces polymères sont regroupés sous le même vocable de « polyuréthanes » (PUR selon la norme ISO 1043) dans la terminologie industrielle courante quand il s'agit de cette famille de dérivés des isocyanates. Tous les matériaux polyuréthanes que l'on rencontre dans la vie de tous les jours peuvent donc être finalement obtenus à partir de deux familles de précurseurs : les di- ou polyisocyanates d'une part, et les (macro)molécules porteuses de fonctions hydroxyle ou amine de fonctionnalité supérieure ou égale à 2 d'autre part, si nécessaire en présence de catalyseurs et/ou de divers additifs.

Les grandes familles de précurseurs

• Macrodiols, polyols

Les oligomères hydroxylés (« polyols ») ou aminés utilisables sont variés, mais ce sont souvent des chaînes **polyéther** (en particulier dans les mousses) ou **polyester** (en particulier dans les thermoplastiques, TPU). Ceci explique les termes de « polyétheruréthane » (PEUR) et « polyesteruréthane » (PESTUR) rencontrés assez souvent. Aux côtés de ces deux poids lourds (*figure 3*) sont apparus plus récemment des PUR à base de polycarbonates. Les chaînes polyéther sont essentiellement poly(oxyéthylène), poly(oxypropylène) et poly(oxytétraméthylène) ; les chaînes polyester sont majoritairement aliphatiques (polyadipate [butylène ou éthylène/butylène] et polycaprolactone), mais des oligomères aromatiques sont aussi utilisés pour l'élaboration de mousses polyuréthane ou polyisocyanurate dont ils améliorent la tenue au feu. Outre le polycarbonate d'hexaméthylène, de nouveaux polycarbonate-polyols sont maintenant proposés à base de propylène glycol par exemple. Enfin, on trouve aussi des polyacrylates, des dérivés du polybutadiène, du polyisoprène

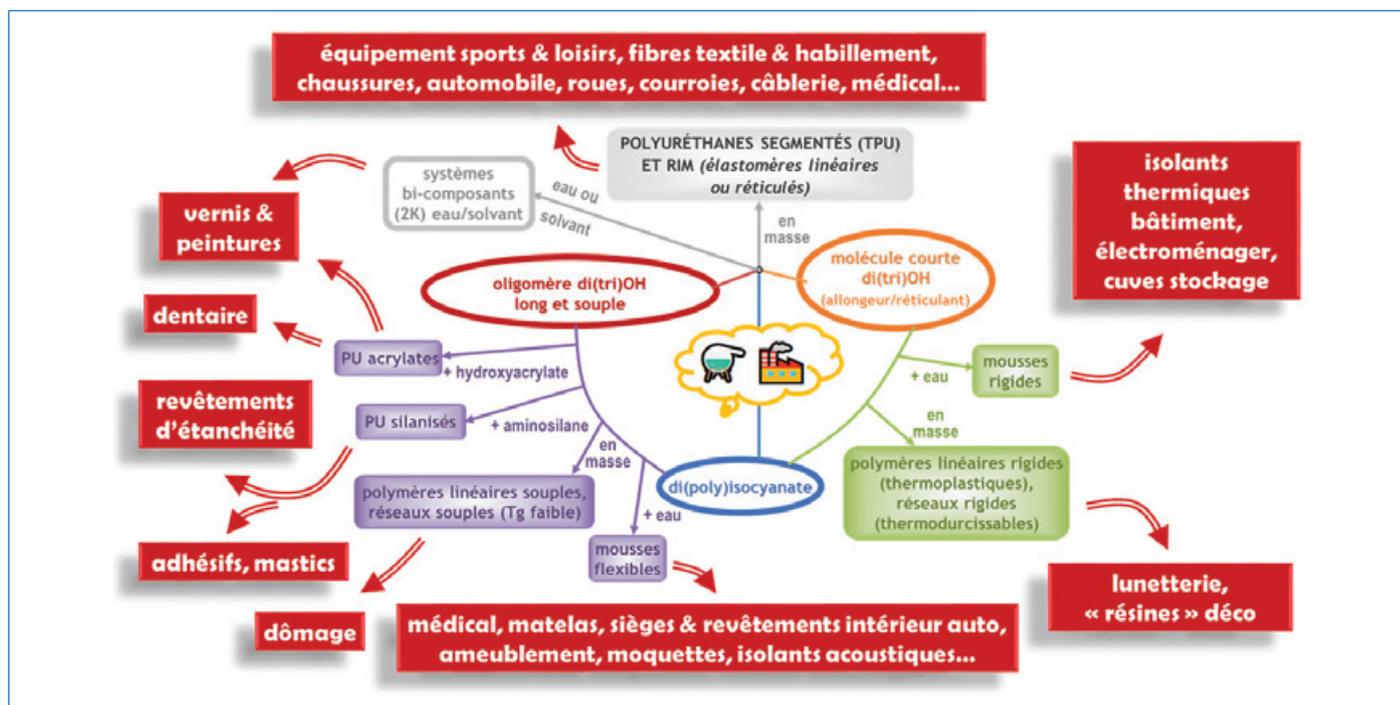


Figure 2 - À chaque application son polyuréthane.

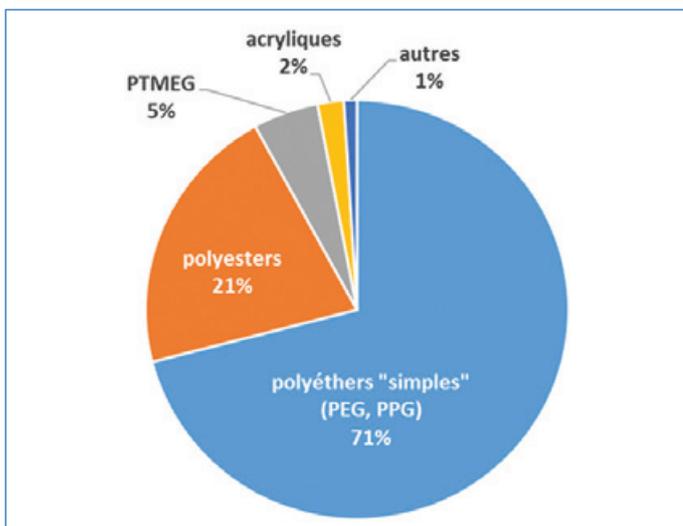


Figure 3 - Répartition en volume des polyols produits dans le monde en 2011 [1].

ou du poly(isobutylène), du polydiméthylsiloxane..., ainsi que de nouvelles gammes de polyols « verts » dérivés directement de triglycérides d'huiles végétales, bruts ou purifiés, et des dimères d'acides gras qui en proviennent. Les masses molaires vont classiquement de 400 à 5 000 g/mol ; plus le polyol est court, plus le matériau sera rigide.

Le choix du polyol est déterminé par le cahier des charges associé à l'application visée : résistance à la chaleur, à l'humidité, aux solvants... des caractéristiques qui dépendront à la fois de la nature chimique de la chaîne de l'oligomère, de sa longueur, de son architecture (linéaire ou ramifiée), de son aptitude à cristalliser ainsi que de sa fonctionnalité. On choisira plutôt un polyester pour une meilleure tenue en température ou une plus faible perméabilité aux gaz, mais si on a besoin d'une bonne tenue à l'abrasion, d'une bonne résistance à l'hydrolyse et/ou d'une grande souplesse

à froid, il faudra au contraire se tourner vers les polyéthers. Les polyéthers les plus simples – poly(éthylène glycol), PEG, et poly(propylène glycol), PPG – sont aussi les moins chers et procurent une grande flexibilité. Du fait de leur mode de synthèse, ils peuvent en outre (surtout les PPG) être disponibles sous forme di-, tri- ou tétrafonctionnelle ; on les retrouve donc beaucoup dans les mousses qui représentent les plus gros tonnages. Le poly(tétraméthylène glycol), PTMEG (obtenu par polymérisation du THF), est un cas particulier car son aptitude à cristalliser améliore le comportement mécanique des polyuréthanes qui en dérivent, mais il est aussi bien plus cher et exclusivement difonctionnel ; il est donc utilisé essentiellement pour la synthèse d'élastomères et de TPU.

Pour fixer les idées, en 2012, la capacité mondiale de production de polyols était d'un peu plus de 10 millions de tonnes (Mt), dont 2,3 Mt de polyester (73 % d'aliphatiques pour 27 % d'aromatiques) contre plus de 8 Mt de polyéthers, avec une croissance annuelle moyenne de 4 % mais variable suivant les régions – 2,5 % aux États-Unis contre 8 % en Chine [1].

• Isocyanates

L'autre levier dont dispose le formateur est le choix de l'isocyanate. Ceux-ci sont soit aromatiques, soit aliphatiques, les premiers accaparant en tonnage une part énorme du marché (plus de 90 %, dont environ un tiers de TDI (toluène diisocyanate) et deux tiers de MDI (4,4'-méthylène bis(phényl isocyanate) et dérivés). Les isocyanates aromatiques sont plus réactifs et plus rigides ; les isocyanates aliphatiques forment des liaisons uréthane plus stables en température et ne donnent lieu à quasiment aucun jaunissement en extérieur. En conséquence, plus de 90 % de ces aliphatiques sont utilisés dans les revêtements, contre 6 % dans les élastomères ; mais ils sont aussi plus chers. Cinq isocyanates principaux sont utilisés dans les polyuréthanes les plus courants (figure 4).

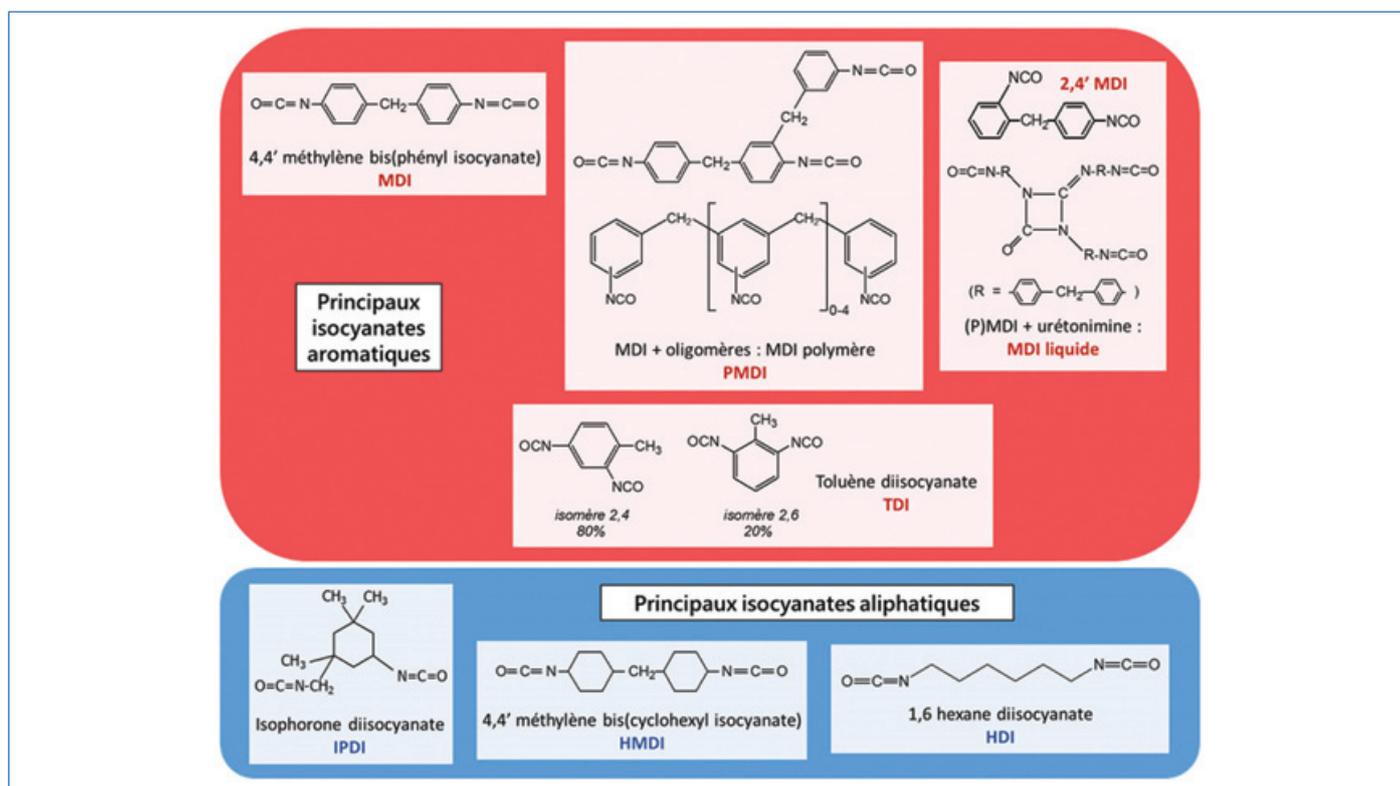


Figure 4 - En haut : les isocyanates aromatiques commerciaux les plus utilisés. En bas : les trois isocyanates aliphatiques qui constituent à eux seuls 95 % de la production mondiale de cette catégorie, dont environ 50 % pour le HDI, 30 % pour l'IPDI et 20 % pour le HMDI [1].

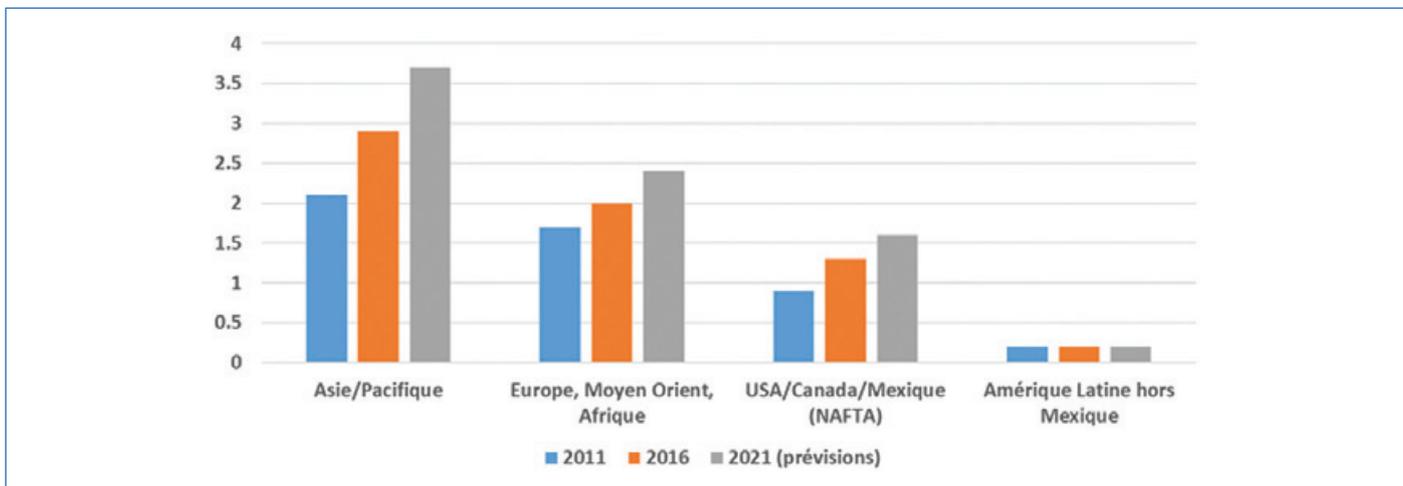


Figure 5 - Évolution de la demande mondiale en MDI par zone géographique en millions de tonnes (données Covestro).

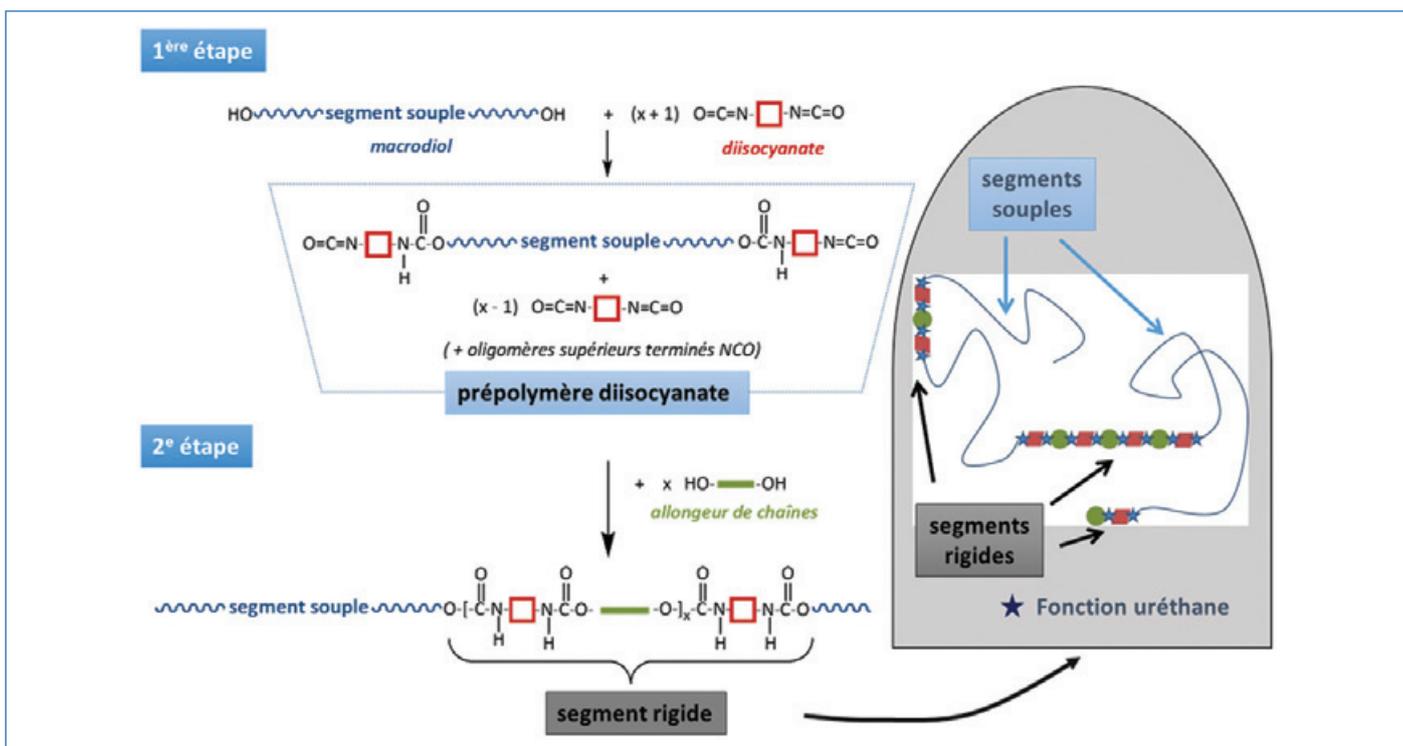


Figure 6 - Synthèse des polyuréthanes en deux étapes, conduisant à une structure segmentée. Les segments souples proviennent du macrodiol initial, les segments rigides de l'enchaînement diisocyanate-allongeur de chaîne.

D'un point de vue quantitatif, la *figure 5* donne une idée des quantités globales de MDI consommées dans quelques régions du monde.

• Cas particulier des polyuréthanes segmentés : allongeurs de chaînes

Dans le but de synthétiser un élastomère ou un thermoplastique à haute performance, un troisième composant diol (respectivement diamine) ou triol, tétrol... (respectivement tri-, tétramine...) de faible masse molaire peut être incorporé à la formulation. Les difonctionnels sont souvent appelés « allongeurs de chaînes », tandis que les composés de fonctionnalité supérieure seront dénommés « réticulants ». Leur présence va entraîner la formation de portions de chaînes ou de réseau où les motifs de l'isocyanate seront très rapprochés et la densité de liaisons uréthane forte. S'il existe une incompatibilité thermodynamique suffisamment importante entre ces deux types de chaînes polymères, ceci se traduira à

une échelle supérieure par une ségrégation plus ou moins marquée du matériau en domaines rigides et souples, qui resteront néanmoins de taille nanométrique puisque liés par des liaisons covalentes : on parle alors de microséparation de phase. Le phénomène est accentué lorsque le polymère est synthétisé en deux étapes par l'intermédiaire d'un prépolymère (*figure 6*), ce qui contraint les molécules d'allongeur à se rassembler dans l'enchaînement pour former un segment rigide plus long (élastomères de coulée), alors qu'une synthèse en une étape (cas en particulier des TPU synthétisés par extrusion réactive) résulte en une répartition plus statistique des différents motifs. Notons que certains produits sont commercialisés au stade du prépolymère.

La microséparation de phase est favorisée par la tendance des segments rigides à s'agréger sous l'effet des nombreuses liaisons hydrogène qui peuvent se créer entre eux, du fait de la densité locale de groupements uréthane ou urée (*figure 7*). Le nombre et la force de ces liaisons dépend de la géométrie

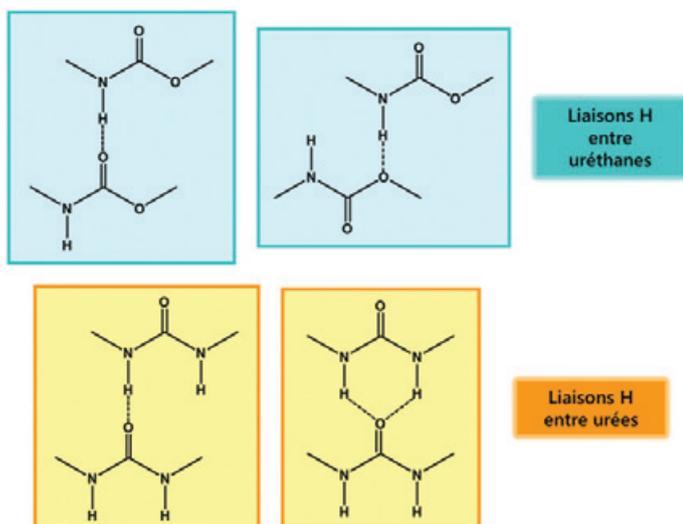


Figure 7 - Différentes liaisons hydrogène présentes dans les segments rigides ; les liaisons H entre urées peuvent être bidentées et tridimensionnelles, ce qui leur confère une plus grande force [6-7].

des molécules d'isocyanate et d'allongeur de chaînes. En revanche, une compétition peut exister avec d'autres liaisons H établies entre uréthanes et atomes d'oxygène de la chaîne du segment souple (polyéthers et surtout polyesters), ce qui peut être au détriment de la séparation de phase. De cette architecture macromoléculaire particulière découle le comportement « élastomère thermoplastique » présenté par de nombreux polyuréthanes segmentés, qui sont vitreux au-dessous de la température de transition vitreuse (T_g) de la phase dite souple, puis élastomères sur une large gamme de température allant de la T_g de la phase souple à celle des domaines rigides si ceux-ci sont amorphes (généralement entre 50 et 100 °C), voire à leur température de fusion (T_f) s'ils sont semi-cristallins (dans toute cette plage, les domaines rigides jouent le rôle de nœuds de réticulation physique), et enfin s'écoulent au-delà de la transition la plus élevée des domaines rigides (~ 140 à 200 °C). Différentes morphologies,

plus ou moins homogènes, peuvent ainsi être observées pour les TPU selon le degré de compatibilité thermodynamique entre segments souples et rigides et l'aptitude de ces derniers à cristalliser [8] (figure 8).

Parmi les allongeurs de chaînes les plus couramment utilisés, on peut citer le 1,4-butanediol, le 1,6-hexane-diol, le 1,4-bis(hydroxyméthyl)cyclohexane, l'éthylène diamine... Plus récemment, des molécules biosourcées telles que l'isosorbide se sont révélées intéressantes. Parmi les réticulants, le 2-éthyl-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol (triméthylolpropane, TMP) est particulièrement populaire.

Catalyseurs et additifs

La réaction entre un composé à hydrogène labile et un isocyanate est d'autant plus rapide que le premier est nucléophile et que le second est électrophile. On admet donc pour les réactivités des différents composés l'ordre général suivant, qui va avoir une grande importance pratique pour les conditions de synthèse (température, nécessité ou non d'un catalyseur, ou au contraire précautions à prendre par rapport à une trop forte réactivité...):

- amines secondaires \geq amines primaires \gg amines aromatiques
- amines aromatiques \geq alcools primaires \geq eau $>$ alcools secondaires $>$ alcools tertiaires, phénols, silanols
- isocyanates aromatiques $>$ isocyanates benzyliques $>$ isocyanates aliphatiques

Ainsi, la réaction isocyanate-amine est souvent tellement rapide qu'elle requiert des techniques de mise en œuvre spécifiques comme le RIM (« réaction injection molding » : mélange fait à haute pression et haute vitesse dans une tête spécifique, puis injecté dans le moule définitif en moins d'une minute). En revanche, bien que la réaction alcool-isocyanate soit en général également assez rapide, il peut être nécessaire de chauffer, voire de recourir à une catalyse (alcools secondaires, isocyanates aliphatiques par exemple). Les catalyseurs

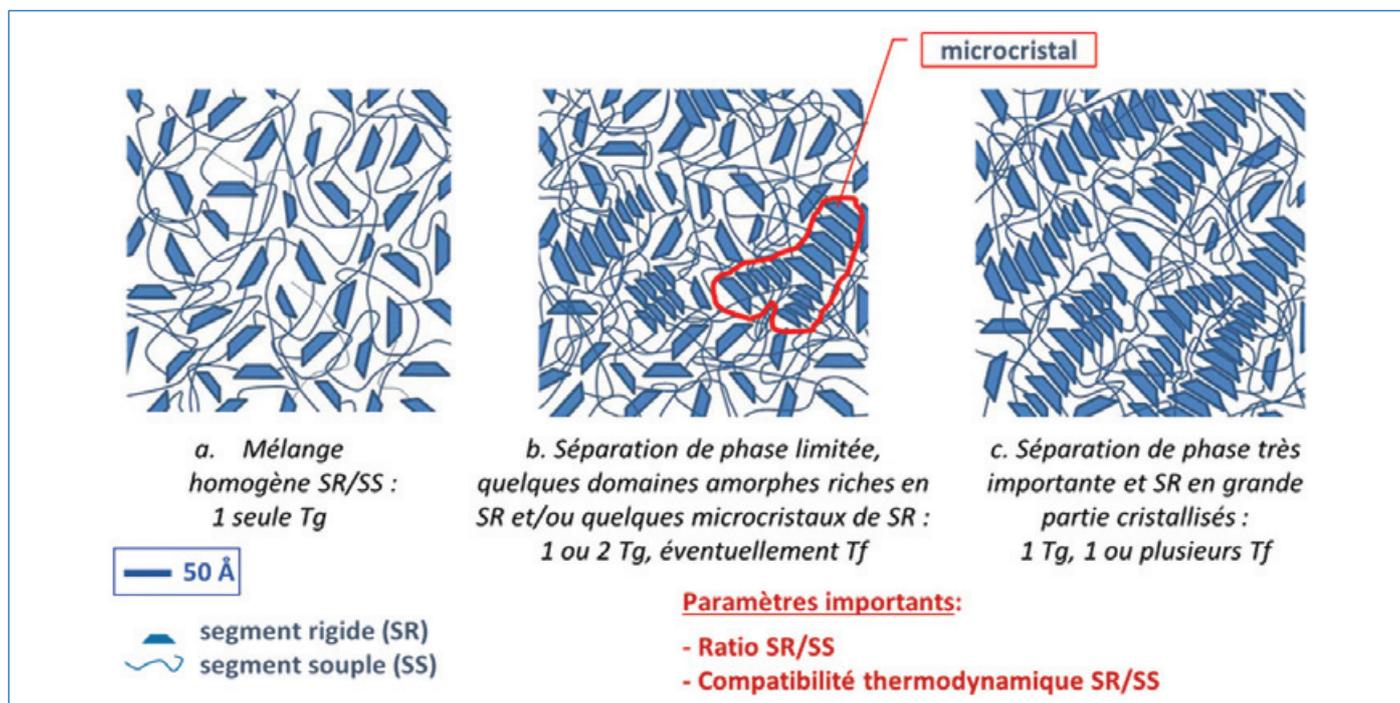


Figure 8 - Différents types de morphologies observables dans les polyuréthanes segmentés [8].

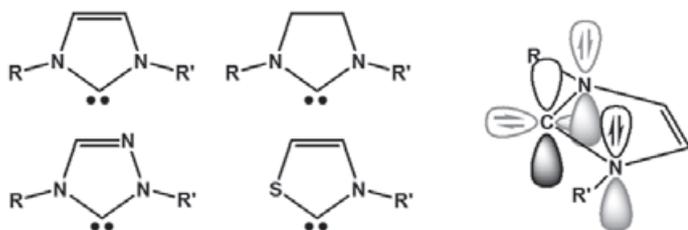


Figure 9 - Structure générale des carbènes NHC. La présence des atomes d'azote ou de soufre en α du carbone carbénique stabilise l'orbitale vide par résonance, conférant aux NHC une exceptionnelle stabilité (d'après [11]).

les plus utilisés relèvent de deux grandes familles, les bases de Brønsted et les acides de Lewis. La première catégorie comporte de nombreuses amines tertiaires suffisamment nucléophiles et pas trop volatiles – par exemple diazabicyclooctane/triéthylène tétramine (dite DABCO ou TEDA), *N,N*-diméthyl cyclohexylamine (DMCHA), pentaméthyl diéthylène triamine (PMDTA) – ; la seconde comporte divers sels ou complexes organométalliques – dérivés de l'étain, du bismuth, du zirconium, du zinc, du titane, du fer, du mercure... Les mécanismes proposés pour la réaction, catalysée ou non, restent très souvent encore controversés malgré une abondante littérature sur le sujet depuis plusieurs dizaines d'années. On peut au moins dire qu'ils impliquent la formation d'associations, voire de véritables complexes entre alcools et isocyanates. Les bases activeraient plutôt l'oxygène de l'alcool en augmentant sa nucléophilie, tandis que les complexes d'étain, après formation préalable d'un alcoxyde d'étain, permettraient une coordination par l'azote de l'isocyanate qui activerait son caractère électrophile, et aboutirait à un *N*-stannyl-carbamate se décomposant rapidement en uréthane et l'alcoxyde d'étain régénéré. De nombreuses équipes s'attachent actuellement à trouver en catalyse organique des solutions avantageuses pour remplacer ces dérivés organométalliques souvent (très) toxiques, et des résultats séduisants ont été obtenus avec des bases fortes telles que diverses guanidines (DBU, TBD...) [9] ou des

carbènes *N*-hétérocycliques (NHC) [10]. Ces composés organiques porteurs de deux électrons non liants sur le carbone central (figure 9) sont extrêmement nucléophiles et néanmoins très stables du fait de leur structure particulière ; ils sont donc des catalyseurs bien plus efficaces que les amines tertiaires.

Parmi les additifs courants, on trouve des antioxydants (les phases souples polyéther sont particulièrement sujettes à l'oxydation en température) ; dans le cas des mousses, des agents d'expansion physique – hydrocarbures (butane, pentane, iso- et cyclopentane) et hydrofluoroléfines (HFO) –, des tensioactifs (copolymères polysiloxane-polyéther) et des retardateurs de flamme ; enfin des pigments, colorants ou charges diverses.

Autres types de liaisons présentes dans les matériaux polyuréthanes

Du fait de leur importante réactivité due à une très forte électrophilie du carbone, les isocyanates sont susceptibles de donner lieu à de multiples réactions pouvant impliquer de nombreux types de partenaires, comportant des hydrogènes plus ou moins labiles, voire de réagir sur eux-mêmes (figure 10). Ces réactions conduisent à diverses liaisons (allophanates, biurets, urétidions, isocyanurates, carbodiimides, urétonimines...) qu'il est possible de retrouver au sein du matériau. Ainsi, les allophanates se forment relativement facilement en excès d'isocyanate, à des températures modérément élevées, et constituent des points de ramification, mais tout comme les uréthanes, ces liaisons sont réversibles en température.

Au contraire, les cycles isocyanurate qui sont également des jonctions trifonctionnelles sont thermiquement très stables, et certains trimères d'isocyanates sont d'ailleurs commerciaux – cas des trimères du HDI, de l'IPDI et récemment du 1,5-pentaméthylène diisocyanate, l'un des rares exemples d'isocyanate commercial biosourcé (Desmodur® eco N 7300 de Covestro ou STABiO™ de Mitsui Chemicals).

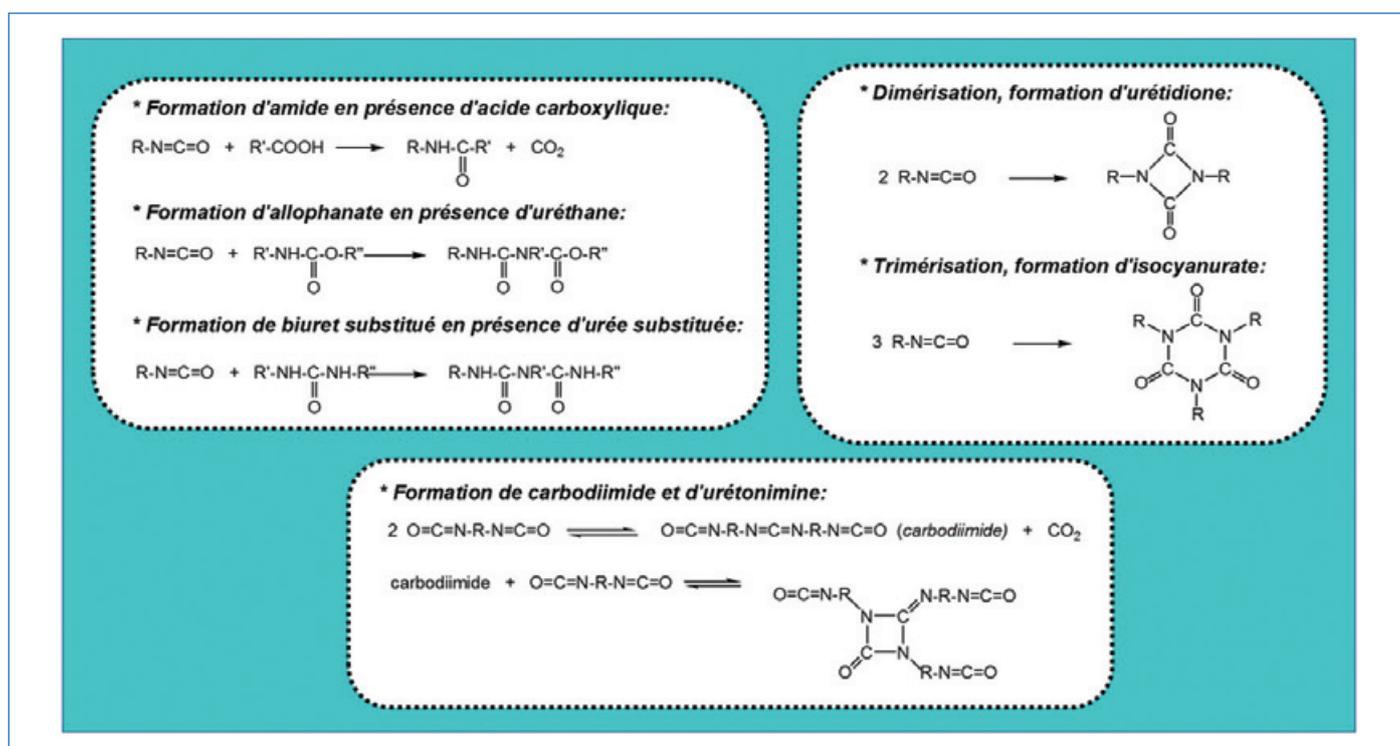


Figure 10 - Quelques structures chimiques secondaires rencontrées dans les polyuréthanes.

La présence d'isocyanurates augmente en outre la tenue au feu du matériau, d'où l'utilisation préférentielle de mousses polyisocyanurate au lieu de polyuréthane pour l'isolation thermique des bâtiments. En revanche, les dimères (urétidions) sont instables thermiquement et libèrent deux groupements isocyanate au-delà d'une température caractéristique, ce qui peut par contre être un bon moyen de disposer de fonctions isocyanate masquées lors d'une synthèse un peu compliquée.

Il n'est pas rare d'observer quelques liaisons carbodiimide provenant indirectement d'une dimérisation des isocyanates en présence de certains catalyseurs. Enfin, on se rappelle que la réaction isocyanate-eau produisant du CO₂ est à la base de la production de nombreuses mousses (figure 1), mais pour les matériaux massifs, la présence d'humidité entraîne souvent la formation d'urées et/ou de bulles indésirables via les fonctions amine, d'où la nécessité de bien sécher l'ensemble des réactifs pour un bon contrôle de la stœchiométrie (une molécule d'eau consomme deux isocyanates).

Importance des polyuréthanes dans le monde des polymères et enjeux majeurs

Compte tenu des multiples possibilités offertes pour leur synthèse (figure 2), les polyuréthanes prennent une part non négligeable (7 %) de la consommation mondiale de polymères au côté des autres polymères de grande diffusion (figure 11). Avec environ 18 Mt produites en 2011 [12], ils se placent en 6^e position.

Ainsi aux États Unis en 2017, on pouvait considérer qu'un emploi dans l'industrie des polyuréthanes au sens large (matières premières et objets manufacturés) en généraît quatre autres dans de multiples secteurs économiques, soit un total de plus de 270 000 salariés (55 600 + 214 500, respectivement) [14].

La quantité globale de polyuréthanes consommés annuellement dans le monde est en augmentation constante (figure 12). Près de deux tiers de ces polyuréthanes, soit environ 14 Mt, sont utilisés sous forme de mousses souples (litterie, ameublement, sièges auto, isolation acoustique...) ou rigides (isolation thermique des bâtiments, appareils électroménagers, cuves et canalisations...) (figure 13). Une autre part importante est occupée par les thermoplastiques (TPU) et les élastomères trouvant de nombreuses applications dans les domaines de la chaussure (notamment semelles), du textile (élasthanne, membranes), des équipements auto ou de sport et loisirs.

La part destinée au médical ne représente qu'un faible tonnage dans l'absolu (figure 14), comparée aux autres utilisations. Cependant, du fait de certaines propriétés telles que leur remarquable tenue en fatigue et à l'abrasion, leur résistance chimique, une certaine biocompatibilité et mouillabilité par les fluides corporels, de possibles biodégradabilité ou caractère antimicrobien... les polyuréthanes sous des formes diverses (élastomères, thermoplastiques, mousses) s'avèrent quasi irremplaçables pour certaines applications comme les cathéters (1 400 t), les pansements (2 300 t), ou encore les équipements de protection individuelle (gants, préservatifs) (4 500 t) [1-2].

Premier enjeu : des polyuréthanes plus « durables »

Il s'avère donc que l'essentiel des polyuréthanes utilisés dans le monde sont des thermodurcissables (mousses,

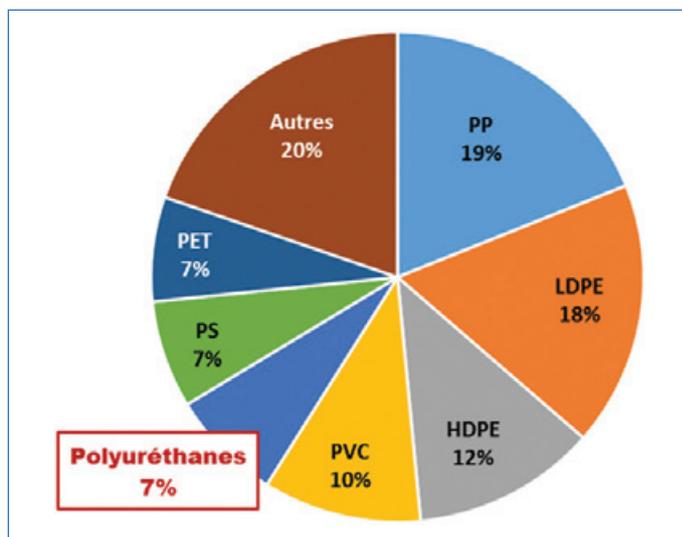


Figure 11 - Répartition de la consommation mondiale de matériaux polymères en 2018 [13] (PP : polypropylène, LDPE/HDPE : polyéthylène basse/haute densité, PVC : polychlorure de vinyle, PS : polystyrène, PET : poly(téréphthalate d'éthylène)).

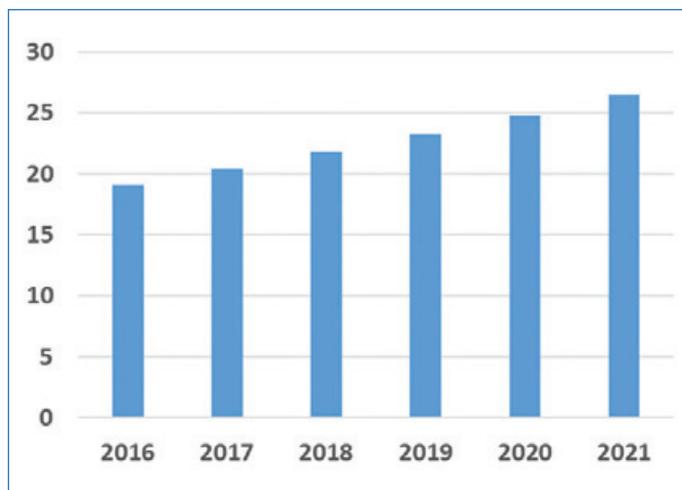


Figure 12 - Prévission de l'évolution du marché mondial des polyuréthanes en millions de tonnes [15].

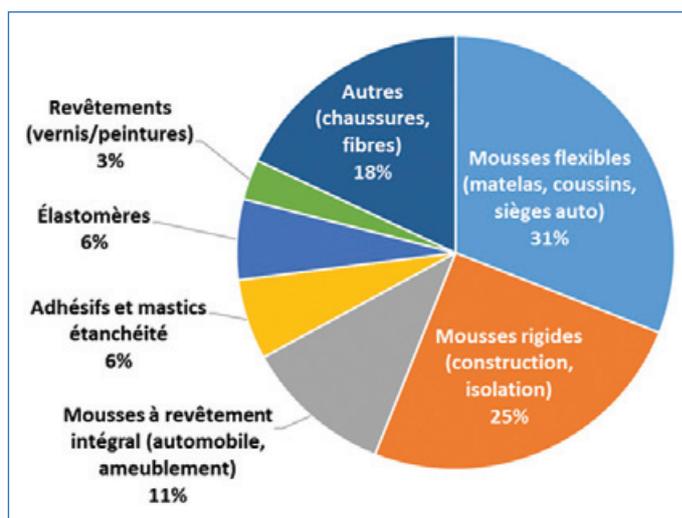


Figure 13 - Répartition des polyuréthanes consommés dans le monde par type de matériau (2016) [16].

revêtements, une partie des adhésifs, mastics et élastomères). Leur recyclage n'est donc pas simple, et la valorisation des déchets de polyuréthane est encore assez peu pratiquée,

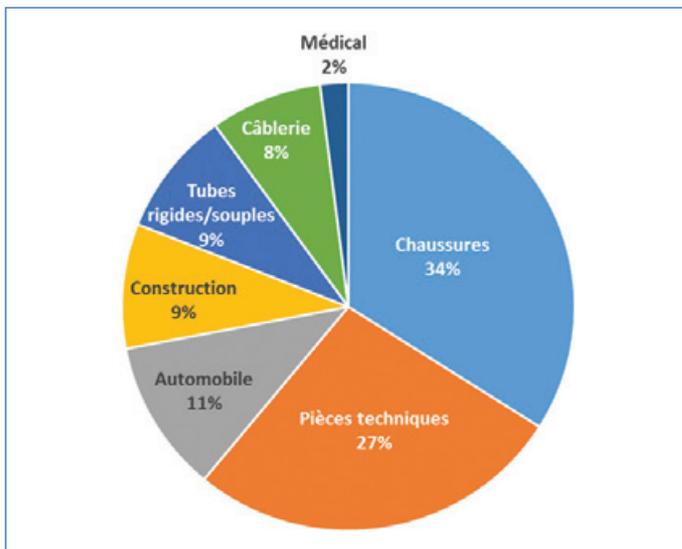


Figure 14 - Répartition des TPU consommés dans le monde par application (2015) [17].

leur « reprocessabilité » étant problématique. Cela représente pourtant des gisements considérables, et ce dès le niveau de la production. Celle des mousses rigides ou souples génère beaucoup de déchets, de 5 à 15 % suivant les régions du monde. Rien qu'en France, on doit gérer plus de 13 kt de chutes de production [12]. Il existe plusieurs techniques de recyclage, soit « physiques » (broyage/pulvérisation, agglomération, moulage par compression...), soit chimiques. Celles-ci consistent en une coupure des chaînes polymères par divers agents afin de récupérer des oligomères qui pourraient être réutilisés dans des synthèses ultérieures : hydrolyse, aminolyse, phosphorolyse, glycolyse. C'est cette dernière qui est la plus mature, dans la mesure où elle permet l'obtention directe de nouveaux polyols [18].

Deuxième enjeu : une chimie moins toxique

On l'a vu, la méthode traditionnelle de synthèse des uréthanes implique l'utilisation d'isocyanates. Or ceux-ci sont principalement synthétisés à partir du phosgène (figure 1), un gaz corrosif et suffocant, tellement toxique qu'il fit partie des gaz de combat vedette lors de la Première Guerre mondiale. Ne nous voilons pas la face, le phosgène peut aussi souvent se cacher quelque part derrière la synthèse des autres précurseurs possibles des uréthanes (en général des fonctions quadrivalentes : chloroformiates, carbonates). Mais en plus, les isocyanates eux-mêmes sont toxiques. Cela résulte de leur très grande réactivité, avec un atome de carbone électrophile près d'un atome d'azote assez nucléophile qui les font réagir avec

de nombreuses substances présentes dans les organismes vivants. En conséquence, presque tous les isocyanates couramment utilisés sont classés CMR (cancérogène, mutagène ou reprotoxique – cas des aromatiques MDI et TDI), ou du moins très toxiques. On a aussi évoqué la toxicité de certains catalyseurs, même s'ils ne sont utilisés qu'en faible quantité ; le problème est qu'ils demeurent dans le matériau fini, contrairement à la fonction isocyanate qui a en principe disparu (quoiqu'il en subsiste parfois au sein des mousses et que certains systèmes « bicomposants » sont commercialisés pour le grand public, notamment pour le bricolage). En vue de protéger la santé des utilisateurs et des opérateurs de l'industrie des polyuréthanes, le recours à des chimies alternatives semblerait donc nécessaire, mais fait face à plusieurs obstacles : le coût plus élevé des autres voies de synthèse, la lenteur de certaines réactions de remplacement, enfin la difficulté d'obtenir par ces réactions certaines structures chimiques pourtant à la base de nombreux matériaux à hautes performances.

Innovations et tendances actuelles : chimies alternatives, auto-réparabilité et possibilités de retraitement

De nombreux acteurs consacrent une énergie considérable à la recherche de nouvelles voies de synthèse impliquant moins de composés toxiques, au premier rang desquels figurent bien sûr les isocyanates.

Comment se débarrasser des isocyanates ?

La voie de substitution la plus avancée est la réaction carbonate amine (figure 1). Une première possibilité consiste en la polycondensation entre dicarbonates et diamines, conduisant à un polymère linéaire. Ceci suppose que ce soit le bon groupe partant qui soit effectivement libéré (rupture du carbonate du côté de son extrémité et non du motif central) et requiert de bien gérer l'alcool formé (figure 15).

Cet objectif est difficile à atteindre, aussi choisit-on plutôt de partir de précurseurs porteurs de fonctions carbonate cycliques. Ce sont ceux à 5 atomes, décrits dans la figure 1, qui sont les plus simples à synthétiser à partir de CO₂ et d'oxiranes (un bon moyen de consommer un peu de CO₂ !). La réaction avec une amine ne donne plus de sous-produit, mais conduit à des liaisons β-hydroxyuréthane dont l'alcool peut être primaire ou secondaire, avec des proportions dépendant des structures et des conditions expérimentales. La même réaction est possible avec des carbonates cycliques à 6 ou 7 atomes, la réactivité augmentant avec le nombre

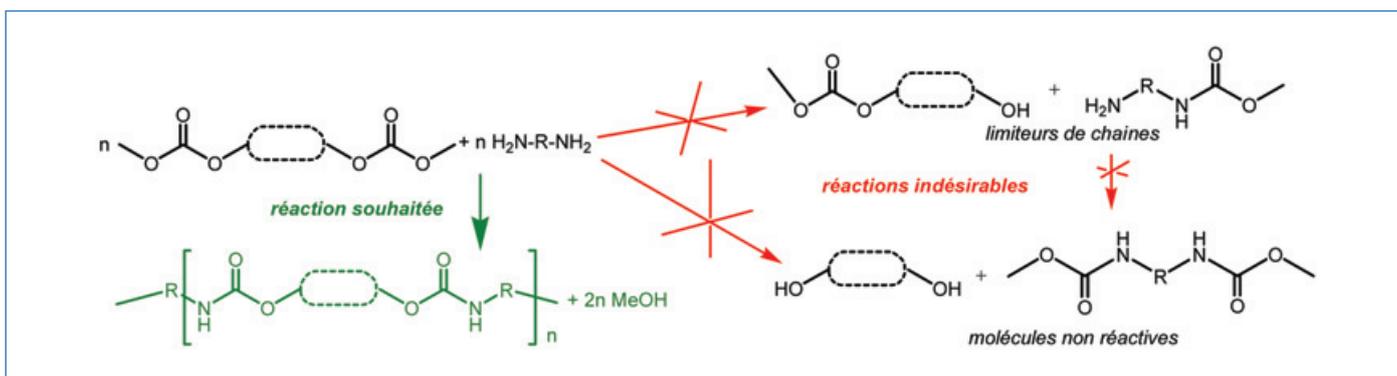


Figure 15 - Réaction souhaitée et réactions indésirables entre dicarbonates et diamines.

d'atomes... de même que la difficulté à synthétiser ces composés cycliques et leur coût. Les cycles à 5 atomes sont donc bien les plus prometteurs. Est-ce pour autant la panacée ? Pas forcément, ceci pour plusieurs raisons :

- La réaction demeure souvent assez lente en comparaison de la réaction alcool-isocyanate, ou requiert des catalyseurs spécifiques tels que des thiourées [19], et son rendement peut être altéré par des réactions secondaires [20] limitant les masses molaires.

- La présence des fonctions hydroxyle en β peut être un avantage ou un inconvénient pour les propriétés du matériau, en tout cas, elle est à prendre en compte.

- La réaction ne marche bien qu'avec les amines aliphatiques ; les structures uréthane aromatiques proches de celles obtenues avec le MDI ou le TDI sont difficiles à obtenir par cette voie, or elles sont de loin les plus répandues dans les polyuréthanes commerciaux courants.

- Peut-on quand même espérer générer par ce biais des élastomères à morphologies microséparées, avec domaines souples et rigides si favorables aux propriétés mécaniques ? Oui, en imaginant utiliser un mélange bien spécifique de diamines courtes et longues ; cependant, on a moins de choix dans les produits commerciaux aminés que dans la gamme des diols/polyols.

- Les isocyanates sont toxiques... mais les amines parfois aussi, ou du moins elles peuvent être extrêmement corrosives.

- Le coût : on peut estimer grossièrement que produire un élastomère par cette voie reviendra deux fois plus cher que par la voie classique [1].

D'autres réactions pouvant conduire à des liaisons uréthane sans isocyanate sont décrites dans la littérature, mais peu appliquées en pratique. Ainsi, la compagnie Dow a récemment proposé à travers une série de brevets [21] une réaction carbamate primaire + aldéhyde conduisant à des liaisons uréthane géminées (pont aminoré) ; cette réaction de polycondensation s'opère en présence d'un catalyseur acide fort et produit de l'eau (figure 16), aussi est-elle surtout adaptée à l'élaboration de revêtements réticulés à partir de précurseurs multifonctionnels. Plusieurs formulations sont commercialisées (comme Paraloid™ Edge Technology), principalement en tant que vernis industriels (bois, automobile, bâtiment).

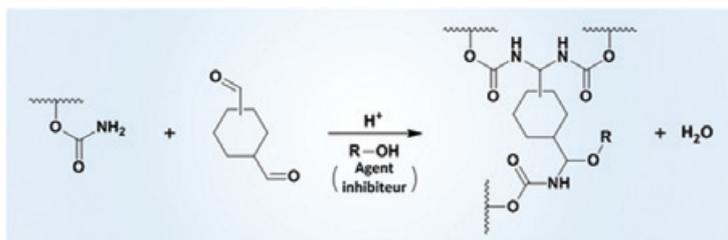


Figure 16 - Synthèse de réseaux polyuréthane par réaction carbamate-aldéhyde [21].

D'autres réactions sont possibles : acides hydroxamiques conduisant par un réarrangement de Lossen en présence d'alcool à un uréthane (mais via un intermédiaire isocyanate), réactions d'hydroxylamines en présence de CO_2 ou de carbonates...

Le procédé le plus élégant serait sans conteste la réaction directe entre un alcool, une amine et CO_2 (figure 17). Moyennant d'opérer à haute pression (typiquement 5 à 15 MPa), à haute température (180-200 °C) et éventuellement en présence d'un catalyseur organométallique adéquat (hélas souvent toxique), la réaction semble bien fonctionner sur



Figure 17 - Réaction « idéale » alcool-amine- CO_2 .

de petites molécules [22]... Mais qu'en serait-il pour produire des polymères de grandes masses molaires [23] ?

Vers des matériaux polyuréthane réutilisables... indéfiniment ?

Depuis quelques années, un intérêt grandissant est porté à de nouvelles catégories de matériaux polymères aux comportements atypiques, ni purement thermoplastiques, ni purement thermodurcissables : ceux-ci ont été nommés « vitrimères », par analogie avec la silice [24]. Ils présentent à la fois un état vitreux, associé à une architecture entièrement réticulée et à un caractère insoluble jusqu'à haute température, mais cependant une diminution graduelle de leur viscosité (et non une chute rapide) au-delà d'une température seuil qui leur confère une certaine malléabilité et rend possible une auto-réparation, voire une nouvelle mise en œuvre pour un véritable recyclage.

Ces mêmes facultés se retrouvent dans le concept élargi de réseaux covalents adaptables (« covalent adaptable networks », CAN) [25-26], qui regroupe les différents types de réseaux pouvant être « retravaillés » grâce à une élévation de température et cumulant les avantages des thermoplastiques et des thermodurcissables. Ils peuvent être dissociatifs – en chauffant, rupture des points de réticulation initiaux, passage par un état pseudo-liquide avec perte transitoire de la densité de réticulation, puis formation de nouveaux nœuds et récupération de la densité de réticulation après refroidissement –, ou associatifs – sur une liaison constituant un point de réticulation, agrégation d'un troisième groupe chimique, transfert de la liaison sur ce motif avec libération d'un groupe chimique équivalent, sans aucune perte transitoire de la connectivité : le réseau peut changer sa topologie en conservant toujours un nombre constant de liaisons covalentes.

Les liaisons uréthane/urée étant thermiquement réversibles, les réseaux PUR se rangent dans la première catégorie. Pour plus de facilité, les uréthanes formés à partir de phénols peuvent être rompus à relativement basse température, tout comme les urées substituées synthétisées à partir d'amines secondaires encombrées. Le catalyseur de synthèse résiduel peut aussi favoriser la réversibilité des liaisons. Enfin, si le matériau a été préparé avec un léger excès de fonctions à H labile, on peut alors envisager soit de pouvoir le remettre en œuvre plusieurs fois, soit de pouvoir en récupérer les matières premières pour de nouvelles utilisations, ce qui constituerait de toute façon une énorme avancée pour le recyclage des réseaux PUR et notamment des mousses [27].

Les réseaux associatifs sont quant à eux obtenus par des réactions parfois plus inhabituelles qui demandent à être bien étudiées. Ainsi, des liaisons particulières dénommées « uréthane vinylogues » (« vinylogous urethanes ») résultent de la réaction entre une amine et un acétocétate et peuvent être utilisées pour construire un réseau polymère proche par ses propriétés d'un PUR. Si l'amine est apportée en excès, des réactions d'échange sont alors possibles entre les liaisons uréthane « vinylogues » et les amines en surnombre (figure 18), sans même de catalyseur. Un tel réseau peut fluer

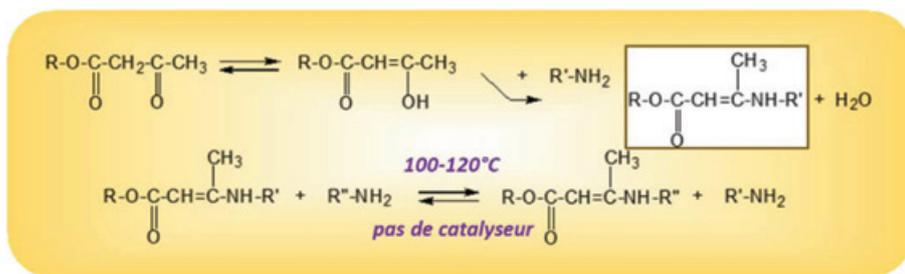


Figure 18 - Liaisons uréthane « vinylogues » à la base de réseaux covalents adaptables (CAN) associatifs.

totalemment en à peine plus d'une minute à 170 °C. On est alors en présence d'un réseau de type associatif à comportement vitrimère [28], donc malléable et transformable à chaud, tout en restant parfaitement réticulé, et qui peut être rendu entièrement soluble par contact avec une petite monoamine... en un mot aisément recyclable.

Quel avenir pour les polyuréthanes ?

Aujourd'hui encore, un nombre restreint d'acteurs majeurs se partagent le marché mondial des produits chimiques de base pour polyuréthanes : les Allemands Covestro (ex-Bayer) et BASF, les Américains Dow Chemicals et Huntsman, le Chinois Wanhua plus d'autres compagnies asiatiques. À eux seuls, ils assurent la presque totalité de la production des matières premières et en formulent une partie, le reste étant opéré directement par de petits formulateurs ou formulateurs-assembleurs [12]. Selon ces industriels [29], les futures améliorations à apporter à la production de polyuréthanes devront se faire suivant deux axes principaux, à savoir **le développement durable et la numérisation suivie de modélisation**.

Une meilleure durabilité environnementale peut revêtir différents aspects, tels que :

- l'utilisation de matières premières biosourcées ou à plus faible empreinte carbone (ex. polycarbonate-polyols produits à partir de CO₂) ;
 - la réduction des émissions et des odeurs des produits finis en intérieur (bâtiment et habitacle automobile) par l'utilisation de précurseurs (polyols) exempts de composés volatils, de catalyseurs incorporés chimiquement dans le polymère, ou de piègeurs d'aldéhydes ;
 - l'amélioration des matériaux d'isolation (mousses) par l'utilisation d'agents d'expansion moins polluants pour la haute atmosphère, ou la réduction drastique de la taille des cellules – c'est-à-dire en passant de quelques centaines de microns à environ 100 nm, ou en allant vers des aérogels : un véritable défi qui permettrait selon la théorie de réduire notablement la conductivité thermique ;
 - enfin le recyclage total des déchets de production et de consommation, quels que soient la nature et l'état du polymère, ce qui représente un enjeu considérable notamment pour les mousses d'ameublement et de literie.
- Le choix dès le départ de structures chimiques appropriées qui faciliteront le recyclage sans qu'il représente un coût additionnel rédhibitoire (écoconception) prend ici tout son sens.

Pour accélérer ces progrès, l'introduction du numérique dans la conception de nouveaux produits ou procédés de production est indispensable. Ainsi, la chimie quantique peut aider à optimiser les catalyseurs pour pouvoir sélectionner les moins toxiques, et des calculs de dynamique moléculaire ou de

mécanique des structures permettent de prévoir des propriétés essentielles des futurs matériaux en fonction de leur composition. La modélisation de certains procédés de moussage fait déjà l'objet de nombreuses études pour pouvoir répondre à des objectifs de conductivité thermique et/ou de résistance à la compression. Même si les modèles ne sont qu'imparfaits, ils pourront réduire considérablement le nombre d'essais à effectuer, pour peu que l'on construise en parallèle d'importantes banques de données (idéalement en accès libre !) pour les alimenter, ce qui contribuera en outre à la sauvegarde et à la transmission du savoir dans les équipes de travail.

Le monde des polyuréthanes a donc toujours du pain sur la planche. Mais gageons qu'au vu de leur polyvalence et des multiples applications pour lesquelles ils semblent aujourd'hui indispensables, nous saurons trouver les adaptations nécessaires pour les faire entrer dans le monde de demain. N'oublions pas par exemple que durant son temps de service, une mousse isolante de polyuréthane aura fait économiser plus de cent fois la quantité d'énergie nécessaire à sa fabrication [29], cela en vaut donc la peine !

[1] M.F. Sonnenschein, *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*, John Wiley & Sons, **2015**.

[2] M. Szycher, in *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, 2nd ed., CRC Press, **2013**.

[3] E. Delebecq, J.-P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud, On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, p. 80-118.

[4] W.P. Yang, C.W. Macosko, S.T. Wellinghoff, Thermal degradation of urethanes based on 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and 1,4-butanediol (MDI/BDO), *Polymer*, **1986**, *27*, p. 1235-1240.

[5] IG Farben Industrie AG, *Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen bzw. Polyharnstoffen*, DE Patentschrift 728981 (priorité **1937**).

[6] J. Mattia, P. Painter, A comparison of hydrogen bonding and order in a polyurethane and poly(urethane-urea) and their blends with poly(ethylene glycol), *Macromolecules*, **2007**, *40*, p. 1546-1556.

[7] S. Sami et al., Understanding the influence of hydrogen bonding and diisocyanate symmetry on the morphology and properties of segmented polyurethanes and polyureas: computational and experimental study, *Polymer*, **2014**, *55*, p. 4563-4576.

[8] J.T. Koberstein, T.P. Russell, Simultaneous SAXS-DSC study of multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers, *Macromolecules*, **1986**, *19*, p. 714-720.

[9] J. Alsarraf, F. Robert, H. Cramail, Y. Landais, Latent catalysts based on guanidine templates for polyurethane synthesis, *Polym. Chem.*, **2013**, *4*, p. 904-907.

[10] O. Coutelier et al., N-Heterocyclic carbene-catalysed synthesis of polyurethanes, *Polym. Chem.*, **2012**, *3*, p. 605-608.

[11] C.A. Smith et al., N-Heterocyclic carbenes in materials chemistry, *Chem. Rev.*, **2019**, *119*, p. 4986-5056.

[12] *Panorama du marché du polyuréthane et état de l'art de ses techniques de recyclage*, ADEME, **2014**.

[13] M. Crippa et al., *A circular economy for plastics – Insights from research and innovation to inform policy and funding decisions*, M. De Smet, M. Linder (eds), Commission européenne, Bruxelles, Belgique, **2019**.

[14] T.K. Swift, M. Gilchrist Moore, E. Sanchez, H. Rose-Glowacki, *The Economic Benefits of U.S. Polyurethanes Industry 2019*, **2020**, <https://polyurethane.americanchemistry.com/Resources-and-Documents-Library/Economic-Benefits-of-Polyurethane-Full-Report.pdf> (consulté le 10/06/20).

[15] *Plastics Insight*, Ceskaa, Statista, **2015**, <https://fr.statista.com> (consulté le 10/06/20).

[16] *Essential Chemical Industry*, Statista, **2017**, <https://fr.statista.com> (consulté le 10/06/20).

[17] IAL Consultants, *Global overview of the thermoplastic polyurethane (TPU) market*, Statista, **2016**, <https://fr.statista.com> (consulté le 10/06/20).

[18] D. Simón, A.M. Borreguero, A. de Lucas, J.F. Rodríguez, Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability, *Waste Manage.*, **2018**, *76*, p. 147-171.

- [19] M. Blain *et al.*, Urea- and thiourea-catalyzed aminolysis of carbonates, *ChemSusChem*, **2016**, *9*, p. 2269-2272.
- [20] V. Besse, F. Camara, F. Méchin, E. Fleury, S. Caillol, J.-P. Pascault, B. Boutevin, How to explain low molar masses in polyhydroxyurethanes (PHUs), *Eur. Polym. J.*, **2015**, *71*, p. 1-11.
- [21] J.R. Anderson, G.E. Spilman, P.J. Popa, J.N. Argyropoulos, Crosslinkable composition, a method of making the same and a crosslinked composition produced therefrom, US Patent 2015/0166828 (priorité **2013**).
- [22] M. Abila, J.C. Choi, T. Sakakura, Nickel-catalyzed dehydrative transformation of CO₂ to urethanes, *Green Chem.*, **2004**, *6*, p. 524-525.
- [23] S. Jiang *et al.*, Direct synthesis of polyurea thermoplastics from CO₂ and diamines, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*, p. 47413-47421.
- [24] M. Capelot, D. Montarnal, F. Tournilhac, L. Leibler, Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 7664-7667.
- [25] Z.P. Zhang, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, Polymer engineering based on reversible covalent chemistry: a promising innovative pathway towards new materials and new functionalities, *Prog. Polym. Sci.*, **2018**, *80*, p. 39-93.
- [26] G.M. Scheutz, J.J. Lessard, M.B. Sims, B.S. Sumerlin, Adaptable crosslinks in polymeric materials: resolving the intersection of thermoplastics and thermosets, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, p. 16181-16196.
- [27] X. Chen, S. Hu, L. Li, J.M. Torkelson, Dynamic covalent polyurethane networks with excellent property and crosslink density recovery after recycling and potential for monomer recovery, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, *2*, p. 2093-2101.
- [28] W. Denissen, G. Rivero, R. Nicolaj, L. Leibler, J.M. Winne, F.E. Du Prez, Vinylogous urethane vitrimers, *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, *25*, p. 2451-2457.
- [29] B. Eling, Ž. Tomović, V. Schädler, Current and future trends in polyurethanes: an industrial perspective, *Macromol. Chem. Phys.*, **2020**, *221*, art. 2000114.

Françoise MÉCHIN,

Chargée de recherche au CNRS, UMR 5223 Ingénierie des Matériaux Polymères, IMP, INSA Lyon, Villeurbanne.

*francoise.mechin@insa-lyon.fr



50 ans du Groupe Français des Polymères

49^e Colloque national du GFP

15-19 novembre 2021

Lyon

Thème 1 : Ingénierie macromoléculaire : Chimie et Procédés

Nouveaux développements en synthèse : chimie et procédés, polymères et chimie supramoléculaire, modification chimique et mise en œuvre des matériaux polymères, polymères biosourcés et polymères naturels, éco-conception

Thème 2 : Physique des Polymères, Physique avec des Polymères

Dynamique de l'état liquide à l'état solide, hétérogénéités structurales et dynamiques, surfaces, interfaces et polymères nanostructurés, fonctions et propriétés physiques, mécanismes d'endommagement, modélisation et simulation

Thème 3 : Polymères pour la Santé

Encapsulation, vectorisation et relargage de principes actifs, diagnostic, biocapteurs et bioimageries, Ingénierie tissulaire, biomatériaux et bioconjugués, matériaux et surfaces bioactifs, bioimpression 3D

Thème 4 : Polymères et Transition énergétique

Polymères à conduction ionique ou électronique, électrolytes polymères, membranes, séparateurs, cellules photovoltaïques, piles à combustible, batteries

Thème 5 : Polymères et Environnement

Devenir/dégradation des polymères en milieu naturel (milieu marin...), économie circulaire / recyclage (mécanique, chimique...) des polymères, analyse de cycle de vie

Thème 6 : Polymères et Industrie

Industries, applications, marchés, collaborations, suivi en ligne, industrialisation

Thème 7 : Histoire(s) des Polymères : 50 Ans du GFP

Histoire des polymères en France, histoire(s) du GFP

(Ré)ouverture des inscriptions et dépôts des résumés : janvier 2021.

• <http://gfp2020.univ-lyon1.fr/fr/pages/gfp-2020-programme>

Les polymères

grandes familles

Les polyoléfines, « what else ? »

Résumé Les polyoléfines sont la plus grande classe de matière plastique de par la combinaison d'un faible coût et de propriétés mécaniques remarquables. Elles rendent de grand service dans la vie de tous les jours dans les domaines de l'emballage, de l'automobile, du transport de fluides ou en médecine. Leurs utilisations variées permettent aux polyoléfines de contribuer largement aux exigences de développement durable via la réduction de la consommation d'énergie en particulier. Leur succès repose sur une activité de recherche innovante à la fois en chimie et en procédés de polymérisation, permettant d'accéder à de nouvelles propriétés et donc à de nouvelles applications où les polyoléfines remplacent d'autres matériaux. Au-delà de la synthèse des polyoléfines, le futur de ces polymères va s'inscrire de plus en plus dans une démarche d'économie circulaire en faisant appel à des bioressources, en développant leur écoconception ainsi que leur recyclage chimique et mécanique.

Mots-clés Polyoléfines, polyéthylène, polypropylène, ingénierie de la réaction, mélanges de polyoléfines, économie circulaire.

Abstract Polyolefins, « what else? »

Polyolefins are the major class of plastics combining low production costs and outstanding mechanical properties. They are everywhere in our daily life with applications in advanced packaging, automotive industry, fluid transport, or medicine. Based on their diverse uses they meet the demand of sustainable development via in particular the reduction of energy consumption. Their success lies on an innovative research activity both in chemistry and processes of polymerization. These researches have led to polymers with innovative properties and thus to new applications where polyolefins have replaced other materials. Beyond the synthesis of polyolefins, the future of these polymers will integrate a circular economy model. This will lead to the use of bio-resources, the ecoconception and the mechanical and physical recycling of polyolefins.

Keywords Polyolefins, polyethylene, polypropylene, reaction engineering, polyolefin blends, circular economy.

Les polyoléfines sont les polymères de commodité par excellence. Leur production annuelle avoisine les 170 millions de tonnes par an et leur progression annuelle autour de 3-4 % pour les polyéthylènes et le polypropylène isotactique est remarquable. Cette famille représente à elle seule plus de 60 % de la production de matière plastique [1-2]. De façon simplifiée, on peut estimer qu'il existe quatre grandes classes de polyoléfines semi-cristallines : le polypropylène isotactique (*i*PP), le polyéthylène de basse densité (PEBD), le polyéthylène de basse densité linéaire (PEBDL) et le polyéthylène haute densité (PEHD). La répartition à la fin des années 2010 de la production de polyoléfines est de l'ordre de 40 % pour le *i*PP, 15 % pour le PEBD, 18 % pour le PEBDL et 27 % pour le PEHD. Les polyéthylènes se différencient par la présence de ramifications courtes et longues qui vont impacter leur cristallinité et leurs propriétés d'usage (figure 1).

Les polyoléfines sont produites par polymérisation radicalaire ou par catalyse de polymérisation. La polymérisation radicalaire de l'éthylène est un procédé très ancien développé dès les années 1930 par ICI. Les conditions de polymérisation sont extrêmes avec des pressions ($P > 1\ 000$ bars) et des températures très élevées ($T > 150$ °C). Dans ces conditions, des réactions de transfert intra- ou intermoléculaires au polymère sont très fréquentes et en conséquence, le polyéthylène obtenu est très ramifié, donc moins cristallin et moins dense que les polyéthylènes obtenus par catalyse de polymérisation ; c'est le cas du polyéthylène basse densité (PEBD). Des copolymères polaires sont également obtenus, notamment des copolymères de l'éthylène et de l'acétate de vinyle (EVA) de compositions très variées. La catalyse de polymérisation a été développée dans les années 1950 autour des catalyses Phillips et Ziegler-Natta et permet de travailler dans

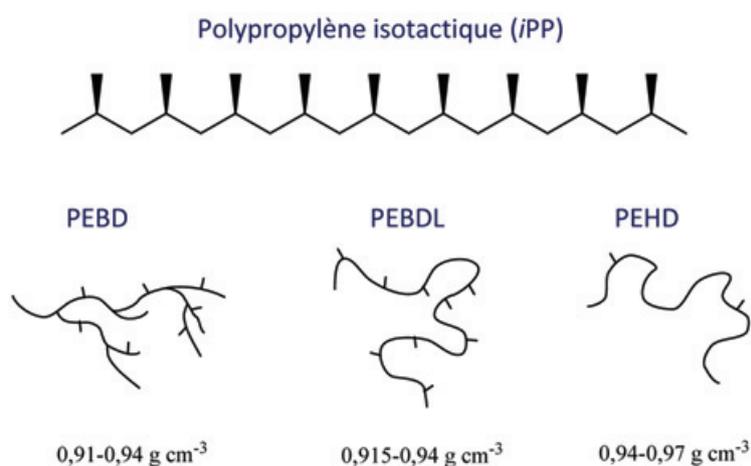


Figure 1 - Représentation schématique d'un polypropylène isotactique et des trois grandes familles de polyéthylène.

des conditions de polymérisation beaucoup plus douces [3]. Ces catalyseurs dits conventionnels sont des catalyseurs solides et hétérogènes (sauf pour certains catalyseurs Ziegler-Natta qui sont utilisés en solution) et multi-sites ; ils sont très utilisés industriellement du fait de leurs spécificités. La catalyse Phillips à base de chrome est uniquement utilisée pour la polymérisation de l'éthylène et elle fonctionne sans cocatalyseur (contrairement à la catalyse Ziegler-Natta). Sa caractéristique est de permettre de produire des PEHD de très larges distributions de masses molaires avec des ramifications longues combinant facilité de mise en forme et propriétés originales. La catalyse Ziegler-Natta domine la synthèse des polyoléfines. Elle est utilisée pour la production des polyéthylènes (PEHD, PEBDL) ainsi que du polypropylène isotactique

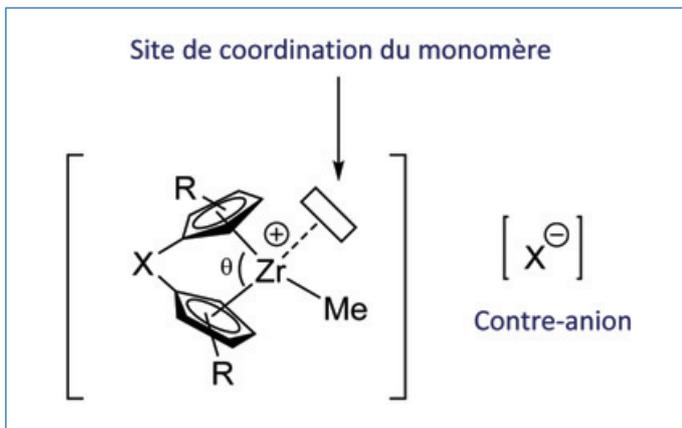


Figure 2 - Schéma général d'un catalyseur métallocène cationique du zirconium.

(iPP). Les catalyseurs modernes utilisés aujourd'hui sont toujours à base chlorure de titane activés par des composés organométalliques de l'aluminium, mais plusieurs générations de catalyseur Ziegler-Natta se sont succédées depuis les travaux pionniers de Ziegler et Natta dans les années 1950. Ceci a permis d'améliorer la productivité des catalyseurs (les résidus de catalyseur à l'état de traces ne sont plus séparés du polymère), la sélectivité, en particulier l'isospécificité de la polymérisation du propylène par des processus de sélection de sites actifs utilisant des bases de Lewis, mais aussi d'améliorer la morphologie du solide catalytique, paramètre essentiel pour garantir une croissance de particules de polymères [4]. En complément des catalyseurs conventionnels, des catalyseurs moléculaires de polymérisation des oléfines ont été développés à partir des années 1980-90. Les catalyseurs les plus connus à l'origine de cette révolution technologique sont les métallocènes (figure 2). Une chimie de ligands permet de maîtriser plus finement qu'en catalyse hétérogène multi-site le fonctionnement du catalyseur, et ainsi d'accéder à un meilleur contrôle de la composition chimique des (co)polymères et donc de leurs propriétés [3]. Ces catalyseurs ou leurs mélanges sont utilisés dans des procédés solution ou peuvent être supportés sur des solides de façon à être utilisés dans les procédés hétérogènes dans lesquels les polymères se façonnent sous forme de particules [5]. La chimie de synthèse des polyoléfinés est intimement associée aux procédés de polymérisation. La polymérisation radicalaire est généralement effectuée dans l'éthylène super-critique dans des réacteurs tubulaires à haute température et haute pression ($P > 1\ 000$ bars, $T > 150$ °C). Du côté de la catalyse de polymérisation, des procédés en solution d'une part et hétérogènes d'autre part sont utilisés. Si les procédés en solution permettent des changements de grades très rapides du fait des temps de résidence courts, ils présentent certains inconvénients. Ils demandent l'utilisation de solvant, sont très demandeurs en énergie et la viscosité augmente très rapidement avec la masse molaire, ce qui rend difficile la production de polymères de hautes masses molaires. Ils sont surtout utilisés pour la synthèse de polymères possédant une basse température de ramollissement ou/et très solubles. Il s'agit des polyéthylènes de basse densité linéaire (PEBDL), de très et ultra basse densité (VLDPE, ULDPE), les élastomères comme les EPDM (éthylène-propylène-diène monomère) et les plastomères. Les procédés les plus utilisés dans l'industrie pour la production de polyoléfinés de commodité par catalyse sont les procédés hétérogènes en suspension (« slurry ») et en phase gaz. Ces procédés sont caractérisés par le fait que

le polymère est formé sous forme de particules sphériques de façon à ne pas encrasser les réacteurs. Chaque grain de catalyseur donne lieu à une particule de polymère à l'échelle de la centaine de μm au mm [4]. Ceci implique l'utilisation de catalyseurs hétérogènes qui sont généralement supportés sur des solides de grande surface spécifique (silice poreuse ou chlorure de magnésium). La production de polyoléfinés peut être réalisée dans un seul réacteur, mais l'utilisation de plusieurs réacteurs, souvent de nature différente, en série (cascade) a été largement développée. En fait, dans le cas des procédés pour lesquels le polymère est formé sous forme de particules, la croissance du polymère se fait à l'intérieur de la structure poreuse de celles-ci, là où se trouvent les fragments de catalyseurs actifs. Si les conditions de polymérisation sont modifiées d'un réacteur à l'autre, il est alors possible de réaliser des mélanges intimes de polymères au sein d'une même particule. Cette méthode est plus avantageuse que le mélange de polymères après polymérisation. Un exemple de réacteurs en série est décrit sur la figure 3 pour la synthèse de polypropylène à haute résistance aux chocs. Dans un premier temps, le polypropylène isotactique est produit dans des réacteurs en boucle (40-45 barg*, 75-80 °C), puis un copolymère amorphe éthylène-propylène est synthétisé dans les réacteurs à lit fluidisé (10-14 barg, 70-80 °C) pour apporter des propriétés de résistance aux chocs.

L'ensemble des possibilités offertes par le contrôle de la chimie et des procédés de polymérisation est à la base de la richesse des innovations dans le domaine des polyoléfinés. Il peut sembler paradoxal que des chaînes macromoléculaires constituées d'enchaînement de simples groupes CH_2 , CH et CH_3 suscitent un tel engouement. Cela apparaît plus clair si nous mettons cela en perspective des nombreuses possibilités d'arranger ces groupements afin de contrôler la distribution de composition chimique (DCC) et de masses molaires (DMM) de ces polymères, mais aussi la possibilité de réaliser des mélanges de ces polymères pour améliorer les performances. Il en résulte l'existence de plusieurs centaines de références (grades) de polyoléfinés. La créativité des chercheurs autour de ces simples motifs que sont l'éthylène, le propylène et les α -oléfinés supérieures semble donc inépuisable. Les polyoléfinés sont largement utilisées car elles sont une solution de choix dans de nombreuses applications en contribuant à la vie de tous les jours dans un contexte de développement durable [6]. Elles sont employées en

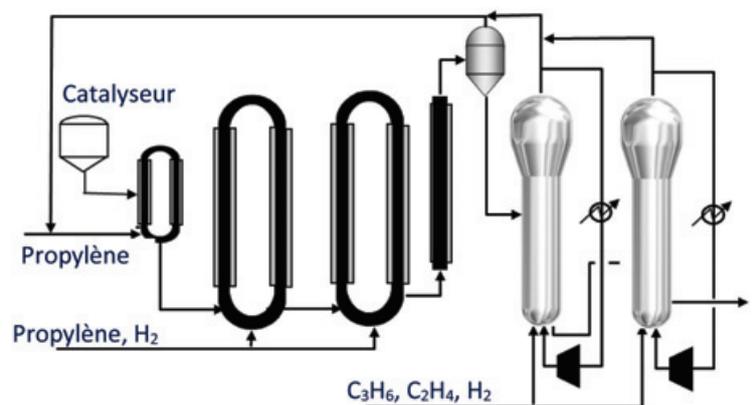


Figure 3 - Exemple de procédé en série (Spheripol de LyonDellBasell) pour la synthèse de polypropylène (PP) à résistance élevée aux chocs. Trois réacteurs boucles tubulaires sont utilisés pour obtenir la partie homopolypropylène isotactique du PP choc en suspension dans le propylène liquide, puis deux réacteurs phase gaz à lit fluidisé sont utilisés pour obtenir la partie copolymère éthylène-propylène du PP choc.

procurant des avantages majeurs dans de nombreux domaines [7] comme :

- Les infrastructures pour le transport en toute sécurité d'eau, de gaz et d'électricité ;
- L'emballage, en permettant un conditionnement sûr et allégé, ce qui permet d'augmenter la durée de vie des aliments et de réduire la consommation d'énergie pour le transport ;
- L'automobile, en remplaçant le métal, permettant encore une fois un allègement et donc une réduction des émissions ;
- La médecine, en étant utilisées dans des prothèses ou comme fil de suture.

Ces caractéristiques associées à leur inertie chimique, la possibilité de les recycler installent les polyoléfines au tout premier rang en termes d'analyse de cycle de vie (ACV) [8]. Ceci étant dit, elles souffrent du problème du devenir des déchets plastiques, notamment lorsqu'ils se retrouvent en décharge ou pire, disséminés dans les océans. La collecte et le recyclage chimique et mécanique de ces plastiques apparaît donc comme un enjeu majeur dans le futur.

Les enjeux du domaine des polyoléfines

Les polyoléfines sont des polymères composés uniquement de carbone et d'hydrogène. L'absence de fonctions polaires leur confère des propriétés d'interface limitées. L'introduction de groupements fonctionnels polaires dans des polyoléfines représente un défi qui permettrait de leur amener des propriétés d'usage importantes comme, par exemple, dans le domaine de la coloration, de l'impression ou de l'adhésion. Pratiquement, on pourrait imprimer directement sur un sachet plastique sans passer par un post-traitement physico-chimique du film de polyéthylène [9]. Il existe une gamme limitée de polyoléfines polaires obtenues par polymérisation radicalaire de l'éthylène avec l'acétate de vinyle (EVA) ou des acrylates (par exemple Lotader®) dans des procédés hautes pressions et hautes températures. Le développement d'une polymérisation radicalaire dans des conditions plus douces et via des techniques de polymérisation contrôlées est un axe de recherches qui connaît actuellement un grand engouement [10]. Par exemple, différentes structures originales de copolymères possédant des blocs de polyéthylène, de poly(acétate de vinyle) ou de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) ont ainsi été synthétisées. La modification de polyoléfines permet d'y introduire des fonctionnalités, comme dans le cas du polyéthylène greffé anhydride maléique. L'extrusion réactive fait l'objet de développements pour introduire des fonctionnalités de plus en plus spécifiques. Cependant, l'enjeu majeur reste la synthèse directe par catalyse de coordination de copolymères d'oléfines apolaires et de monomères vinyliques fonctionnels polaires. Certains catalyseurs permettent d'obtenir des polymères aux propriétés remarquables, mais jusqu'à ce jour, aucun catalyseur n'a montré des performances suffisantes pour être industrialisé [9].

La recherche de meilleures performances est un grand défi dans le domaine des polyoléfines qui a permis à ces polymères de remplacer des matériaux comme l'acier dans l'industrie automobile ou pour le transport d'eau potable. L'ingénierie macromoléculaire est largement utilisée pour créer des polyoléfines de performance. Ceci concerne à la fois la production de polyoléfines séquencées ou de polyoléfines multimodales. Pour atteindre ces objectifs, les chercheurs vont tirer profit de l'immense boîte à outils que constituent les catalyseurs

de polymérisation. Cela concerne les catalyseurs moléculaires basés sur des complexes de coordination de métaux de transition dont les propriétés peuvent être ajustées très finement, mais aussi sur les avancées récentes dans le domaine des catalyses Phillips et Ziegler-Natta. Des polymères multi-séquencés (figure 4) ont été développés par Dow Chemical en combinant deux catalyseurs et un agent de transfert de chaînes dans un procédé en solution [11].

La préparation de polyoléfines bimodales ou multimodales fait également l'objet d'intenses efforts de recherche. Il s'agit ici de contrôler finement la distribution des masses molaires et de la composition chimique dans les chaînes de polymères, de façon à combiner facilité de transformation et propriétés des polyoléfines. Ces résines sont fabriquées dans des procédés hétérogènes et font appel soit à l'utilisation de réacteurs en cascade permettant de modifier les conditions de polymérisation d'un réacteur à l'autre, soit en combinant des catalyseurs aux propriétés différentes sur un même support [7, 12].

Comme nous l'avons vu plus haut, les polyoléfines s'inscrivent dans une démarche de développement durable et dans ce cadre, le recyclage est un enjeu majeur. Pour anticiper le recyclage, des recherches autour de l'écoconception de matériaux à base de polyoléfines ont émergé. Un bon exemple concerne le développement de composites tout hydrocarbonés qui font appel à la combinaison de plusieurs catalyseurs. Chaque catalyseur va permettre de produire du polyéthylène de nature différente et en particulier une fraction de polyéthylène d'ultra haute masse molaire (UHMWPE). Ce dernier va jouer le rôle de phase de renfort sous la forme de nanofibres dispersées dans le polymère [13].

Directions futures et perspectives

La recherche, tout au moins dans l'industrie, va continuer à étendre les capacités des catalyseurs Ziegler-Natta et Phillips pour la préparation de nouveaux grades de polyoléfines. Les catalyseurs moléculaires sont l'objet de grands enjeux car en faisant varier les métaux et les ligands, il est possible de modifier très finement les propriétés des catalyseurs. Des propriétés comme la « réponse » au comonomère ou à l'hydrogène, la stabilité en température ou les réactions de transfert au métal ont particulièrement besoin d'être ajustées.

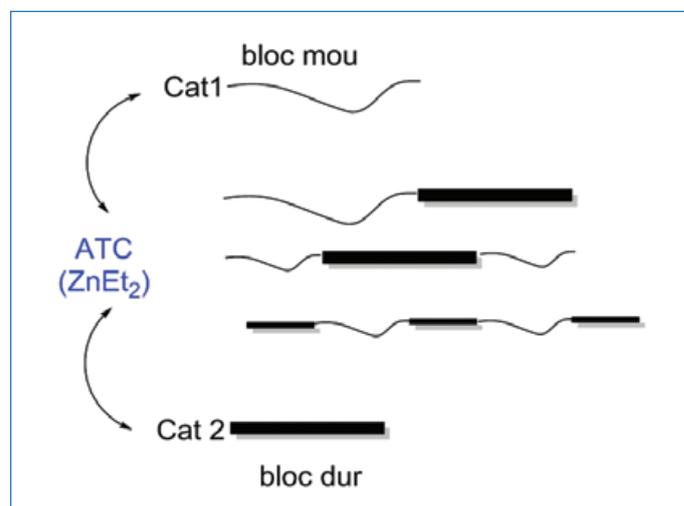


Figure 4 - Représentation schématique de la synthèse de copolymères oléfiniques à blocs. ATC : agent de transfert de chaînes.

Les enjeux concernent la large gamme de mélanges de polyoléfines ou des architectures polyoléfines de type multi-blocs pouvant être obtenus par la combinaison de catalyseurs (y compris avec des catalyseurs Ziegler-Natta ou Phillips) [7]. Il est primordial de pouvoir faire varier très finement la distribution de compositions chimiques et de masses molaires de ces nouveaux grades en jouant sur les paramètres du procédé de polymérisation. La bonne association de catalyseurs nécessite une boîte à outils fournie. Du fait d'une grande compétition entre les différents industriels, la découverte de nouveaux catalyseurs dont les caractéristiques sont décalées par rapport à l'état de l'art est donc très importante. Au-delà de la combinaison de catalyseurs pour l'ingénierie macromoléculaire, l'association de la catalyse de coordination avec d'autres chimies de polymérisation comme la polymérisation radicalaire [14] ou anionique [15] est un domaine encore sous-exploité qui permettra dans le futur d'accéder à de nouveaux matériaux, par exemple des élastomères thermoplastiques comme des copolymères à blocs *PS-bloc-poly(éthylène-co-propylène)-bloc-PS*.

La recherche de nouveaux catalyseurs bénéficie des progrès en chimie théorique, et notamment de la modélisation des mécanismes de polymérisation en utilisant la DFT comme méthode [16]. Le développement de modèles prédictifs va permettre dans l'avenir d'orienter les travaux expérimentaux vers la synthèse de nouveaux composés organométalliques. Le développement de modèles cinétiques permettra également aux ingénieurs de mieux en mieux contrôler le procédé de polymérisation.

Une autre direction qui va être poursuivie est l'adaptation des catalyseurs moléculaires aux procédés hétérogènes qui nécessitent des catalyseurs supportés. Les solutions les plus utilisées concernent les activateurs supportés comme le méthylaluminium (MAO) ou les sels de borates supportés sur silice, mais l'utilisation de la réactivité de surface des supports inorganiques offre des possibilités à exploiter pour la création de nouveaux activateurs. Par exemple, la chimie organométallique de surface a permis d'accéder à des complexes bis(pentafluorophénoxyaluminates) supportés sur silice qui se sont révélés d'excellents activateurs pour des composés métallocènes (*figure 5*) [17].

La préparation de polyoléfines polaires demeure un enjeu très important et continuera de bénéficier d'efforts de recherche. Si le développement de catalyseurs capables de copolymériser directement une oléfine apolaire avec un monomère polaire continuera à être étudié dans le but de découvrir des systèmes suffisamment performants pour être industrialisés, le renouveau de la polymérisation radicalaire de l'éthylène va permettre d'accéder à de nouvelles architectures macromoléculaires (copolymères à blocs d'éthylène et de comonomères vinyliques polaires comme l'acétate de vinyle ou des méth(acrylates)) qui pourront répondre à certains défis dans le domaine des matériaux polymères (compatibilisation polymère-polymère ou polymère-charge). L'introduction de groupes fonctionnels dans les polyoléfines va permettre également d'accéder à de nouvelles propriétés. Par exemple, l'introduction de liaisons covalentes réversibles via la modification chimique du polyéthylène a permis récemment de faire rentrer le polyéthylène dans le monde des vitrimères [18]. L'obtention de polyéthylènes réticulés mais transformables apparaît comme un enjeu pour le recyclage des polyoléfines. Comme mentionné dans la première partie, les polyoléfines répondent par bien des caractéristiques aux ambitions de



Figure 5 - Préparation d'un catalyseur métallocène supporté sur silice à partir d'un activateur bipodal bis(pentafluorophénoxyaluminat).

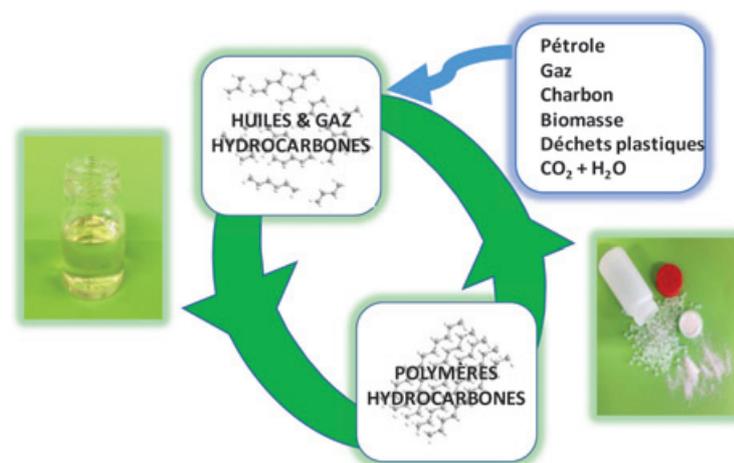


Figure 6 - Économie circulaire illustrée pour le polyéthylène (adaptée avec permission de *Macromol. Rapid Commun.*, 2019, 40, 1800608 [13], © 2018 John Wiley & Sons).

développement durable. En plus d'une chimie verte en termes d'économie d'atome ou de procédés sans solvant (polymérisation en phase gaz), l'utilisation d'éthylène biosourcé est déjà une réalité. On peut cependant se poser la question de l'impact sur l'environnement de la production d'éthylène à partir de bioéthanol issu de la canne à sucre. De façon très intéressante, des travaux en cours dans le domaine de la catalyse montrent la possibilité d'utiliser le CO₂ comme source de carbone (d'éthylène) par un procédé de photosynthèse artificielle [19]. L'utilisation de monomères biosourcés, dont la pureté sera différente d'un éthylène pétrosourcé, amènera sans doute les chercheurs à adapter les catalyseurs pour les rendre moins sensibles aux impuretés.

Des recherches sont également effectuées pour obtenir par polycondensation ou polyaddition de monomères α - ω -difonctionnels à longues chaînes aliphatiques (le plus souvent biosourcés) des simili-polyéthylènes avec des propriétés physiques proches [20].

Les industriels et les laboratoires académiques ont également pris conscience du problème environnemental provoqué par les déchets plastiques. Les projections actuelles prévoient que la croissance future de la production des polyoléfines sera portée par des unités de recyclage de ces polymères et non pas par de nouvelles unités de synthèse, intégrant ainsi les principes de l'économie circulaire (*figure 6*).

De nombreuses recherches sont mises en place pour développer le recyclage chimique des polyoléfines [21] et aller au-delà de leur incinération pour produire de l'énergie (accompagnée d'émission de CO₂) ou de leur recyclage mécanique (accompagné le plus souvent d'une dégradation des propriétés

physiques). Des procédés de dissolution/précipitation (y compris dans des milieux supercritiques) permettent de séparer des mélanges de polyoléfines ou d'en retirer les additifs pour obtenir des grades de polymère réutilisables sans toucher à la chaîne du polymère. Des procédés de pyrolyse à haute température ($T > 400\text{ °C}$) conduisent à une dégradation du polymère pour produire des mélanges de gaz, d'huiles et de cires. En jouant sur les paramètres du procédé (température, temps de séjour...), il est possible d'optimiser le rendement en oléfines (retour au monomère). Les huiles de pyrolyse peuvent aussi alimenter un vapocraqueur pour produire plus classiquement des oléfines. La catalyse joue un rôle important pour mener les pyrolyses dans des conditions plus douces et de manière plus sélective vers certains produits (monomères, composés aromatiques...) [22]. D'autres réactions catalytiques sont mises en œuvre pour dégrader les polyoléfines dans des conditions plus douces que la pyrolyse ($T < 200\text{ °C}$) comme la métathèse croisée d'alcane, l'hydrogénolyse [23]. La chimie pourrait être facilitée par un stimulus mécanique externe (broyage à billes, extrusion réactive...), comme cela a été mis en œuvre pour la dégradation de polymères naturels comme la lignine ; on parle alors de mécanochimie (voire de mécanocatalyse). En vue du recyclage, l'écoconception (« design for recycling ») des polyoléfines va constituer aussi une orientation majeure dans ce domaine, avec par exemple comme déjà évoqué des composites tout polyoléfines sans additifs.

*Le *bar* : bar jauge dont le zéro correspond à la pression atmosphérique (le bar est la pression absolue).

- [1] T.J. Huttley, M. Quederni, *Polyolefin Compounds and Materials. Fundamentals and Industrial Applications*, M. Al-Ali AlMa'adeed, I. Krupa (eds), Springer Series on Polymer and Composite Materials, Springer, **2016**, p. 13-50.
- [2] D. Sauter, M. Taoufik, C. Boisson, Polyolefins, a success story, *Polymers*, **2017**, *9*, 185.
- [3] R. Mülhaupt, Catalytic polymerization and post polymerization catalysis fifty years after the discovery of Ziegler's catalysts, *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, *204*, p. 289-327.
- [4] L.L. Böhm, The ethylene polymerization with Ziegler catalysts: fifty years after the discovery, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 5010-30.
- [5] J.R. Severn, J.C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friederichs, "Bound but not gagged" - Immobilizing single-site α -olefin polymerization catalysts, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, p. 4073-4147.
- [6] M. Stürzel, S. Mihan, R. Mülhaupt, From multisite polymerization catalysis to sustainable materials and all-polyolefin composites, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, p. 1398-1433.
- [7] J.R. Severn, *Multimodal Polymers with Supported Catalysts*, A.R. Albuñia, F. Prades, D. Jeremic (eds), Springer, **2019**, p. 1-53.
- [8] M.D. Tabone, J.J. Cregg, E.J. Beckman, A.E. Landis, Sustainability metrics: life cycle assessment and green design in polymers, *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, *44*, p. 8264-69.
- [9] N.M.G. Franssen, J.N.H. Reek, B. de Bruin, Synthesis of functional "polyolefins": state of the art and remaining challenges, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, p. 5809-32.
- [10] A. Kermagoret, A. Debaigne, C. Jérôme, C. Detrembleur, Precision design of ethylene- and polar-monomer-based copolymers by organometallic-mediated radical polymerization,

Nat. Chem., **2014**, *6*, p. 179-187 ; Y. Nakamura, B. Ebeling, A. Wolpers, V. Monteil, F. D'Agosto, Y. Yamago, Controlled radical polymerization of ethylene using organotellurium compounds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, p. 305-309 ; A. Wolpers, C. Bergerbit, B. Ebeling, F. D'Agosto, V. Monteil, Aromatic xanthates and dithiocarbamates for the polymerization of ethylene through reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, p. 14295-302.

- [11] P.D. Hustad, Frontiers in olefin polymerization: reinventing the world's most common synthetic polymers, *Science*, **2009**, *325*, p. 704-707.
- [12] V. Monteil, C. Boisson, Les polyoléfines, des matériaux toujours aussi innovants, *L'Act. Chim.*, **2017**, *422-423*, p. 24-32.
- [13] T. Hees, F. Zhong, M. Stürzel, R. Mülhaupt, Tailoring hydrocarbon polymers and all-hydrocarbon composites for circular economy, *Macromol. Rapid Commun.*, **2019**, *40*, 1800608.
- [14] A. Keyes *et al.*, Olefins and vinyl polar monomers: bridging the gap for next generation materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, p. 12370-91.
- [15] S.S. Park *et al.*, Biaxial chain growth of polyolefin and polystyrene from 1,6-hexanediylzinc species for triblock copolymers, *Macromolecules*, **2017**, *50*, p. 6606-16.
- [16] J.N. Harvey, F. Himo, F. Maseras, L. Perrin, Scope and challenge of computational methods for studying mechanism and reactivity in homogeneous catalysis, *ACS Catal.*, **2019**, *9*, p. 6803-13.
- [17] D.W. Sauter, N. Popoff, M. Ahsan Bashir, K.C. Szeto, R.M. Gauvin, L. Delevoye, M. Taoufik, C. Boisson, The design of a bipodal bis(pentafluorophenoxy)aluminate supported on silica as activator for ethylene polymerization using surface organometallic chemistry, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, p. 4776-79.
- [18] M. Röttger, T. Domenech, R. van der Weegen, A. Breuillac, R. Nicolaj, L. Leibler, High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis, *Science*, **2017**, *356*, p. 62-65 ; N.J. Van Zee, R. Nicolaj, Vitrimers: permanently crosslinked polymers with dynamic network topology, *Prog. Polym. Sci.*, **2020**, *104*, 101233.
- [19] T.N. Huan *et al.*, Low-cost high-efficiency system for solar-driven conversion of CO_2 to hydrocarbons, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2019**, *116*, p. 9735-40.
- [20] L. Maisonneuve, T. Lebarbé, E. Grau, H. Cramail, Structure-properties relationship of fatty acid-based thermoplastics as synthetic polymer mimics, *Polym. Chem.*, **2013**, *4*, p. 5472-5517 ; F. Stempfle, P. Ortmann, S. Mecking, Long-chain aliphatic polymers to bridge the gap between semicrystalline polyolefins and traditional polycondensates, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, p. 4597-4641 ; S. Mecking, Polyethylene-like materials from plant oils, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2020**, *378*, doi.org/10.1098/rsta.2019.0266.
- [21] A. Rahimi, J.M. García, Chemical recycling of waste plastics for new materials production, *Nat. Rev. Chem.*, **2017**, *1*, 0046 ; I. Vollmer *et al.*, Beyond mechanical recycling: giving new life to plastic waste, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, p. 15402-23.
- [22] F. Zhang *et al.*, Polyethylene upcycling to long-chain alkylaromatics by tandem hydrogenolysis/aromatization, *Science*, **2020**, *370*, p. 437-441.
- [23] X. Jia, C. Qin, T. Friedberger, Z. Guan, Z. Huang, Efficient and selective degradation of polyethylenes into liquid fuels and waxes under mild conditions, *Sci. Adv.*, **2016**, *2*, e1501591.

Vincent MONTEIL et **Christophe BOISSON**, directeurs de recherche au CNRS, Laboratoire Chimie, Catalyse, Polymères, Procédés (C2P2), UMR 5265 (CNRS/Université Claude Bernard Lyon 1/ESPE Lyon), École Supérieure de Chimie Physique Électronique de Lyon (ESPE), Villeurbanne.

*vincent.monteil@univ-lyon1.fr ;
christophe.boisson@univ-lyon1.fr

Retrouvez-nous en ligne !

lactualitechimique.org

Archives, actus, photothèque...

Les caoutchoucs : vers plus de performance

Résumé Cet article donne un état des lieux de la connaissance acquise dans les cinquante dernières années concernant les nouveaux polymères développés dans l'industrie du pneumatique et du caoutchouc industriel. Il présente également les évolutions dans le domaine du renforcement avec les nouvelles charges au-delà du noir de carbone, les évolutions dans la réticulation et la protection des produits, ainsi que les perspectives futures.

Mots-clés **Caoutchouc naturel, caoutchouc synthétique, réticulation, renforcement, protection pneumatique, caoutchouc industriel.**

Abstract **Rubber(s)**

This article presents an overview of the knowledge acquired in the last fifty years regarding new polymers developed in the tire and industrial rubber industry. It also presents the evolutions in the field of reinforcement with new charges beyond carbon black and gives developments in crosslinking and product protection, as well as the future prospects.

Keywords **Natural rubber, synthetic rubber, crosslinking, fillers, oxidative protection, tires, industrial rubber.**

Le mot caoutchouc vient du mot maya «cao-chu» qui signifie l'arbre qui pleure. Les conquérants ont découvert au XVI^e siècle ce produit utilisé depuis plusieurs siècles par les Indiens pour réaliser des jouets, des balles et pour imperméabiliser leurs chaussures. En 1745, Charles-Marie de la Condamine, scientifique et explorateur français, rapporta à l'Académie des sciences un échantillon de caoutchouc naturel collecté lors d'une expédition en Amazonie [1]. Les scientifiques commencèrent alors à s'intéresser à ce matériau aux capacités de rebond inconnues pour l'époque et aux propriétés de solubilité étonnantes. Cependant, il faudra attendre le début du XX^e siècle pour que les chimistes arrivent à produire des caoutchoucs synthétiques. Aujourd'hui, les caoutchoucs sont utilisés dans plusieurs dizaines de milliers de produits et font partie de la grande famille des polymères ou macromolécules.

Qu'est-ce qu'un caoutchouc ?

Comme montré sur la *figure 1*, si on décrit le module élastique en fonction de la température, un polymère est un matériau présentant une phase vitreuse, un plateau caoutchoutique et une zone d'écoulement. En ce qui concerne les caoutchoucs, leur température de transition vitreuse (T_g) est inférieure à la température d'utilisation : le matériau est alors dans sa phase caoutchoutique.

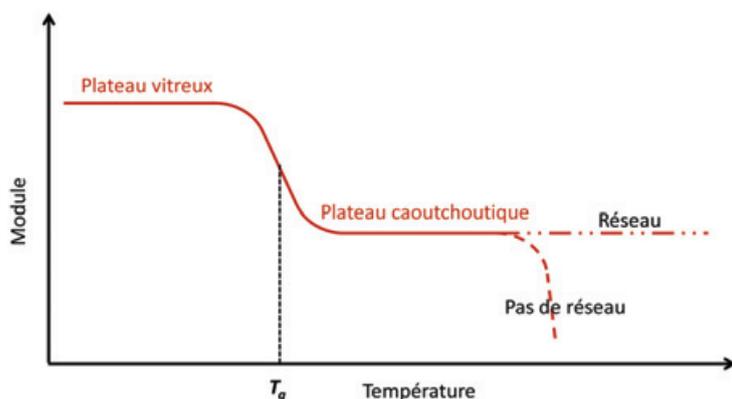


Figure 1 - Évolution schématique du module élastique d'un caoutchouc en fonction de la température.

On attribue en général trois caractéristiques aux produits caoutchoucs : leur élasticité, leur imperméabilité et leur amortissement.

Concernant les propriétés élastiques – c'est-à-dire la capacité de retour aux dimensions initiales après déformation –, elles sont assurées naturellement par les enchevêtrements des macromolécules entre elles. Mais ce retour élastique est souvent insuffisant et complété par une réticulation chimique ou physique ; dans ce dernier cas, on parle d'élastomères thermoplastiques. Cet article portera uniquement sur les caoutchoucs réticulés chimiquement.

Le caoutchouc : un produit formulé

La macromolécule élastomère, très rarement utilisée seule, est formulée avec les ingrédients suivants :

- des charges, principalement renforçantes, pour améliorer les propriétés mécaniques ;
- des plastifiants, pour faciliter la mise en œuvre ou permettre des réglages de T_g ;
- un système de vulcanisation, pour les propriétés élastiques ;
- un système de protection, pour améliorer les propriétés de vieillissement ;
- des produits divers, en fonction des exigences des cahiers des charges.

Les élastomères, polymères utilisés dans le caoutchouc

L'industrie du caoutchouc utilise un produit d'origine végétale, le caoutchouc naturel (NR), et des polymères d'origine pétrochimique, les caoutchoucs synthétiques (SR). En 2018, la production de NR a été de 13,6 Mt et celle de SR de 15,3 Mt [2].

• Le caoutchouc naturel, NR

Le caoutchouc naturel est récolté à partir d'un arbre, l'*Hevea Brasiliensis* (*figure 2*), dont la production est concentrée en Asie du Sud-Est (91 % de la production mondiale). Les principaux producteurs sont la Thaïlande, l'Indonésie, le Vietnam et la Malaisie, les autres étant en Afrique et en Amérique Centrale et du Sud. Le produit qui sort de l'arbre est un latex liquide qui peut être utilisé comme tel. Toutefois, cette utilisation est



Figure 2 - Récolte du caoutchouc à partir de l'hévéa et balles de RSS et TSR.

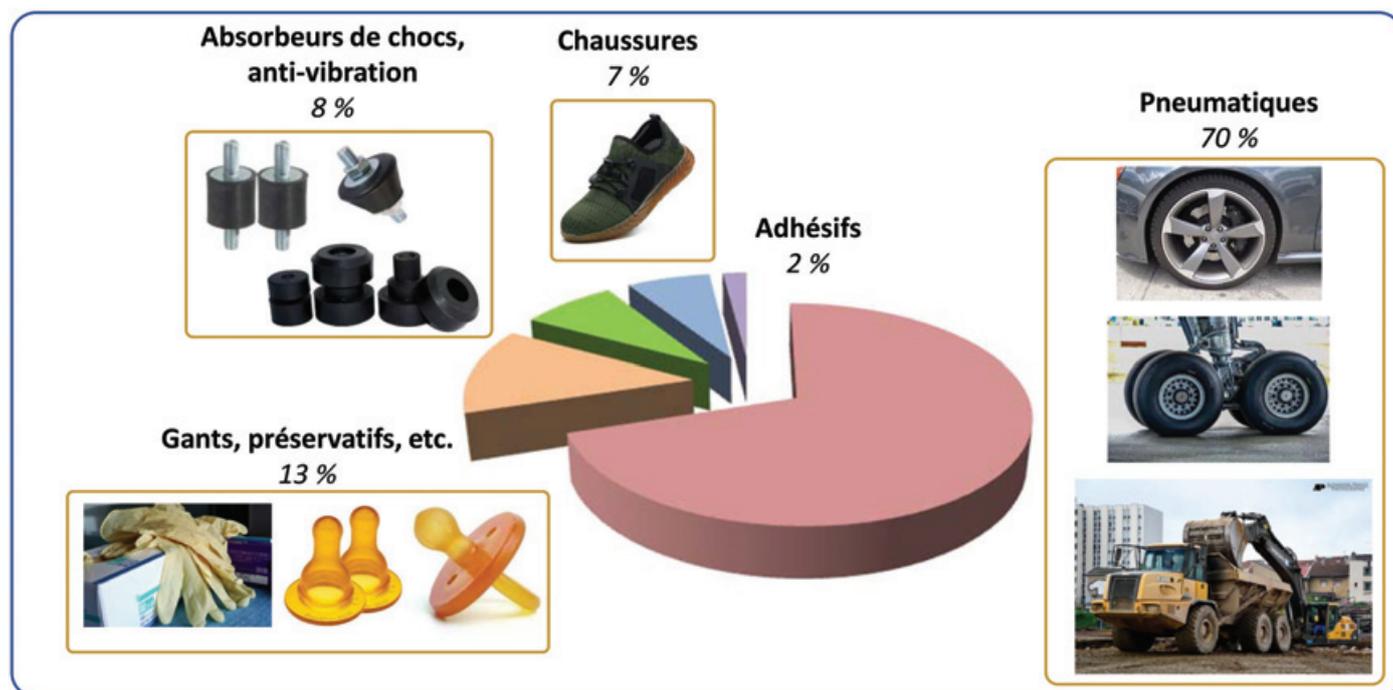


Figure 3 - Produits utilisant le caoutchouc naturel.

faible ; il est plutôt coagulé et le NR est vendu sous forme de RSS (« ribbed smoked sheets ») ou de TSR (« technically specified rubber »).

Le NR est un polyisoprène à taux de liaisons 1,4-cis proche de 100 % et de très haute masse molaire. Il contient également de l'ordre de 5 % de composés appelés « non-caoutchouc ». Ce non-caoutchouc (protéines, lipides, sucres, minéraux...) associé aux très hautes masses molaires confère au NR ses propriétés de cristallisation sous tension, propriétés indispensables pour les pneumatiques, tant dans leurs propriétés que dans leur mise en œuvre. Plus de 70 % du caoutchouc naturel est utilisé par l'industrie du pneumatique (figure 3). D'autres plantes sont capables de synthétiser du caoutchouc naturel : des études sont en cours principalement sur une plante appelée dandelion et un arbuste appelé guayule [3].

• Les caoutchoucs synthétiques, SR

Il existe un très grand nombre de caoutchoucs synthétiques (figure 4). Par ordre d'importance de production, on peut citer :
 - Les copolymères styrène-butadiène (SBR, 36 % en tonnage), avec une gamme importante qui est fonction du taux de styrène et de la microstructure de la partie butadiène (1,4-cis,

1,4-trans, 1,2), ces deux paramètres permettant de contrôler la température de transition vitreuse. Deux procédés permettent de les synthétiser : un procédé radicalaire en émulsion et un procédé anionique en solution avec une catalyse au butyl lithium. Le pneumatique est le principal utilisateur de caoutchouc SBR profitant de cette flexibilité dans les T_g pour adapter en particulier les propriétés d'adhérence mouillée. Les SBR sont également utilisés pour faire des courroies ou des bandes transporteuses.

- Les homopolymères de butadiène (BR, 22 %). Plusieurs procédés utilisant des métaux de transition (Nd, Ti, Co, Ni, V) permettent de synthétiser des BR 1,4-trans, 1,2 syndiotactiques ou à fort taux de liaisons 1,4-cis. Ils peuvent aussi être produits par polymérisation anionique (catalyse au butyl lithium). Ce sont les BR à fort taux de cis qui sont les plus largement utilisés, en particulier pour la fabrication du polystyrène choc. En couplage avec les SBR et le NR, on les utilise dans les pneumatiques.

- Les copolymères éthylène, propylène avec un ter monomère diénique (1,4-hexadiène, dicyclopentadiène, éthylidène norbornène) (EPDM, 11 %), fabriqués en utilisant des catalyseurs métallocènes. Les EPDM ont d'excellentes tenues à la

lumière, à la température et à l'oxydation, mais par contre une très mauvaise tenue au solvant. On les trouve dans des joints de portes ou de parebrises, des tuyaux pour le transport de l'eau ou de la vapeur, etc., mais pas (ou très peu) dans le pneumatique.

- Le polyisoprène (IR, 7 %), un polymère proche du NR, obtenu en solution par catalyse avec des métaux de transition (Ti, Nd) ou par polymérisation anionique. Les capacités importantes de fabrication se trouvent en Russie. Il est utilisé pour des applications médicales ou paramédicales car le NR présente des réactions allergiques au contact avec la peau à cause de ses composés non-caoutchouc et particulièrement les protéines.

- Le copolymère d'isoprène et d'isobutylène (IIR), appelé caoutchouc butyle, obtenu par polymérisation cationique. Il a d'excellentes propriétés d'imperméabilité et est donc utilisé dans les applications où l'étanchéité est recherchée (revêtements, applications médicales) et bien sûr dans la fabrication des chambres à air ou de gommes internes des pneumatiques. Dans ce dernier cas, le produit est halogéné (Cl, Br) pour favoriser la compatibilisation avec les autres caoutchoucs du pneumatique. Il est également très présent dans la fabrication des chewing-gums.

- Les copolymères butadiène-acrylonitrile (NBR et HNBR, 4 %), obtenus par polymérisation radicalaire en émulsion et éventuellement hydrogénés (d'où le nom de HNBR). Ils ont une excellente tenue aux solvants et à la température, d'où leurs applications de transports des fluides chauds. Ils sont également utilisés dans des applications médicales.

- Le polychloroprène (CR, 3 %), obtenu par polymérisation en émulsion du chloroprène. De structure principalement 1,4-trans, il a une très bonne tenue à l'oxygène et à l'ozone. Il résiste très bien à l'eau de mer, d'où ses applications dans les combinaisons pour les plongeurs.

Il existe encore toute une catégorie d'autres élastomères vulcanisables, parmi lesquels on peut citer les caoutchoucs

à base d'épichloridrine, les polyacrylates, les élastomères fluorés, et bien entendu les silicones qui peuvent également être fluorés pour des applications très exigeantes en température et en milieu agressif.

Les charges

On distingue plusieurs types de charges, les plus utilisées étant les charges renforçantes, qui confèrent aux caoutchoucs des propriétés mécaniques élevées (modules et propriétés ruptures). Pour être renforçante, une charge doit avoir une taille nanométrique dans le mélange, être fortement structurée (surface spécifique importante), être dispersible, et être liée au caoutchouc.

La charge très largement utilisée est **le noir de carbone**. Son pouvoir renforçant a été identifié en 1912 et son utilisation à la place d'oxyde métallique a permis à l'époque d'augmenter la performance d'usure du pneu d'un facteur 10.

Il existe plusieurs types de noir de carbone. Dans le caoutchouc, on utilise essentiellement des « furnace black » obtenus par combustion incomplète d'huiles aromatiques et de gaz. Il convient dans le noir de carbone de distinguer trois niveaux de taille : les pellets (millimétrique), les agglomérats (micrométrique) et les agrégats (nanométrique). Un bon mélange est un mélange dans lequel la majorité du noir de carbone est sous forme d'agrégats. Il existe toute une variété de noirs de carbone (séries N100 à N900, classification ASTM) allant d'une surface spécifique de 8 m²/g (N900) à 140 m²/g (N100). Il est à noter l'utilisation de noirs recyclés obtenus par pyrolyse des pneumatiques.

Une autre charge est maintenant largement utilisée : **la silice**. La mise au point d'une silice hautement dispersible, liée à l'utilisation d'un agent de liaison du type de celui présenté dans la *figure 5*, à l'association avec un polymère particulier et un procédé original de mélangeage, a permis d'améliorer les propriétés hystériques en diminuant les pertes d'énergie liées à l'échauffement des caoutchoucs, et en particulier de

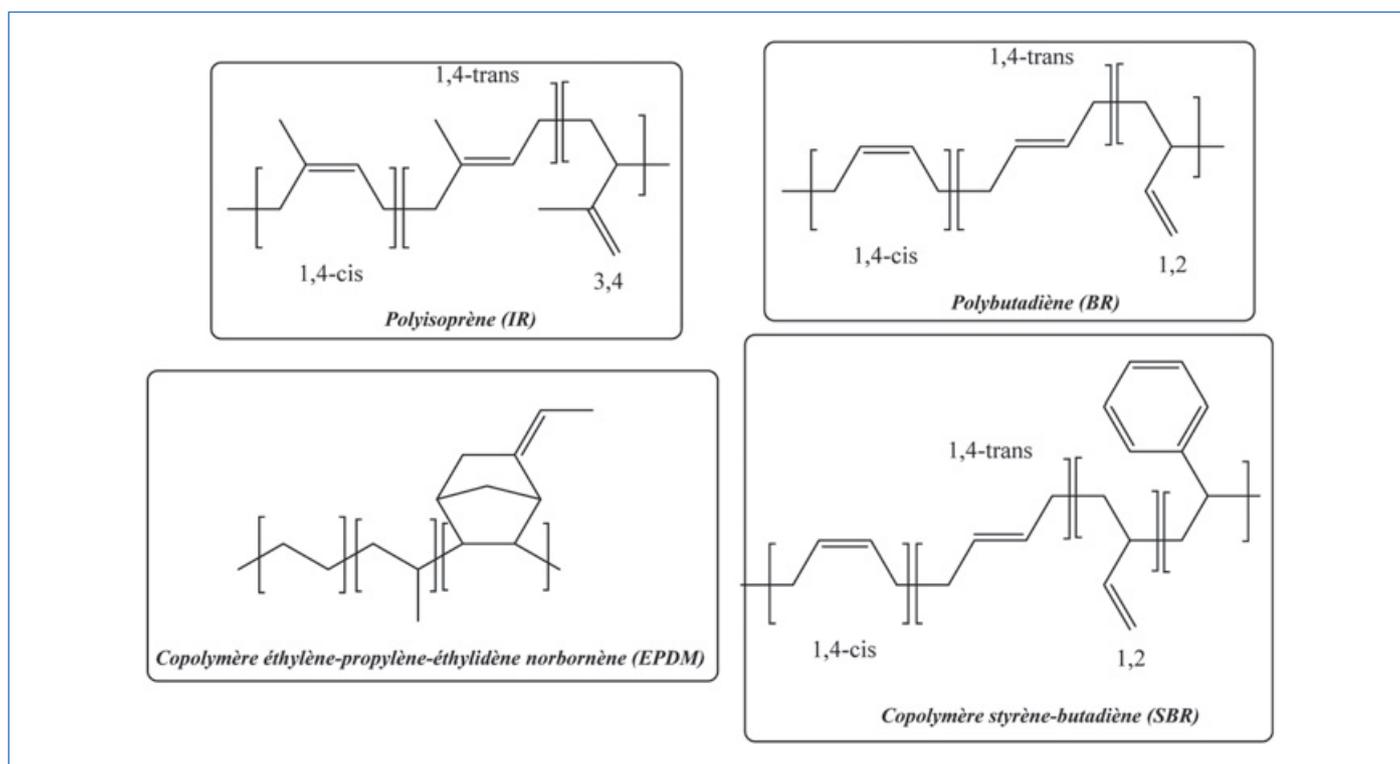


Figure 4 - Structure des principaux élastomères synthétiques.

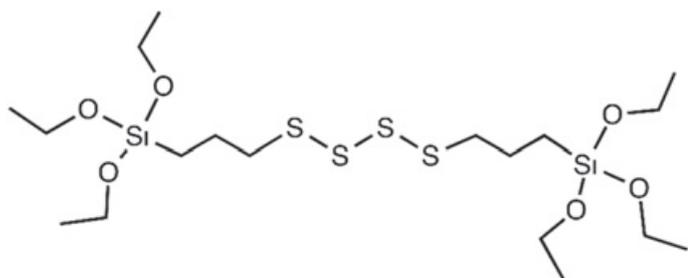


Figure 5 - Formule d'un agent de liaison Si69 pour lier la silice au caoutchouc.

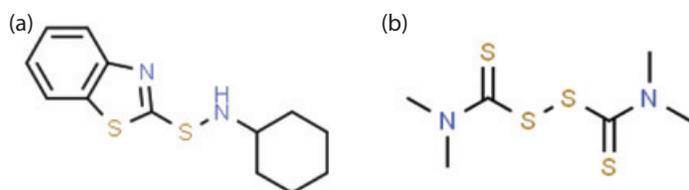


Figure 6 - Un accélérateur rapide : le cyclohexylbenzothiazylsulfénamide (CBS) (a), et un ultra-accélérateur : le disulfure de tétraméthylthiurame (TMTD) (b).

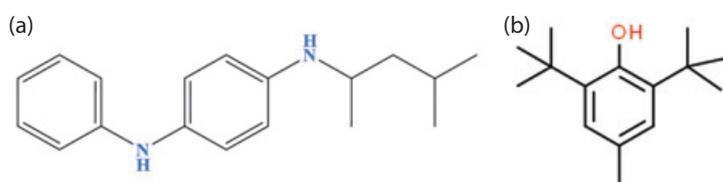


Figure 7 - Un antioxydant aminé (6PPD) (a), et un antioxydant phénolique : le di-tert-butyl para-crésol (DBPC) (b).

diminuer la résistance au roulement des pneumatiques. C'est l'invention du pneu vert [4], dans lequel la bande de roulement est renforcée à la silice, permettant une diminution de la consommation de carburant jusqu'à 5 % pour les véhicules de tourisme. Comme pour le noir de carbone, on distingue des tailles millimétriques (microperles ou granulés) à nanométriques.

D'autres charges sont utilisées pour des propriétés spécifiques : des charges lamellaires pour augmenter l'imperméabilité (argiles ou graphite expansé), des nanotubes, plus récemment le graphène pour les propriétés de conductibilité électrique [5], et des charges végétales à base d'amidon pour diminuer la résistance au roulement ou de cellulose (« nanowhiskers ») [6].

Enfin, on utilise également des charges non (ou peu) renforçantes comme les kaolins, les talcs, le carbonate de calcium... La motivation de leur utilisation est essentiellement économique dans le but de baisser les prix de revient des produits.

Les plastifiants

Les plastifiants sont souvent considérés comme des agents de mise en œuvre (baisse des viscosités, lubrification au frottement), mais ils ont néanmoins un autre intérêt du fait de leur compatibilité avec les élastomères. Cette compatibilité permet de jouer sur la position de la T_g et de régler ainsi un certain nombre de propriétés, en particulier l'adhérence des pneumatiques.

Il y a une dizaine d'années, la décision prise par l'ensemble des fabricants de pneumatiques de supprimer pour des raisons environnementales l'utilisation des huiles aromatiques a conduit à un travail important de reformulation [7-8].

Les huiles non (ou moins) aromatiques développées alors décalaient de manière différente les T_g des mélanges et un recalage a été nécessaire pour retrouver les propriétés d'adhérence. On utilise également des huiles paraffiniques, en particulier dans les EPDM.

Des développements ont aussi été réalisés avec des huiles d'origine végétale à base de soja ou de tournesol.

La réticulation

Pour conférer aux caoutchoucs ses bonnes propriétés d'élasticité, surtout quand le produit est soumis à des déformations importantes, une réticulation est nécessaire. La majorité des réticulations est effectuée avec du soufre : on parle alors de vulcanisation. Découverte par Charles Goodyear en 1844, elle consiste à réaliser des liaisons covalentes entre les chaînes de polymères. Ces liaisons peuvent être monosulfure, disulfure, polysulfure, voire des liaisons intra-chaînes. La vulcanisation classique utilise le système suivant : du soufre ; des activateurs – classiquement le couple acide stéarique/oxyde de zinc – ; des accélérateurs – lents (en général des dérivés de l'urée), rapides (dérivant du groupe thiazole) et ultra-accélérateurs (thiurame, carbamates de zinc) (figure 6).

En jouant sur les types d'accélérateurs et sur le rapport entre le soufre et les accélérateurs, on peut maîtriser le type de liaisons de mono- à polysulfure, et par là même maîtriser les propriétés mécaniques.

Toutefois, il existe d'autres systèmes de réticulation :

- une réticulation au peroxyde créant des liaisons carbone-carbone, utilisée avec les élastomères dont le taux d'insaturation est faible (EPDM, nitrile hydrogéné, élastomères fluorés) ; un couple peroxyde-co-agents permet cette réticulation ;
- une réticulation aux oxydes métalliques (ZnO, MgO...), utilisée pour les caoutchoucs halogénés ;
- une réticulation avec des résines formophénoliques, utilisée dans le caoutchouc butyl.

Il existe également des retardateurs de vulcanisation pour piloter les temps de grillage ; le produit le plus utilisé est un *N*-cyclohexylthiophatlimide (PVI).

La protection

Les caoutchoucs subissent des réactions de vieillissement qui sont fonction de leur nature. Ces vieillissements sont de divers types : thermique, thermo-oxydant, thermomécanique, oxydant, action de l'ozone, et ils résultent en des coupures des chaînes principales et des réticulations.

On utilise principalement des agents anti-vieillessement aminés. Le plus largement employé est la *N*-1,3-diméthylbutyl-*N'*-phényl-*p*-phénylènediamine (6PPD, figure 7a). Le passage de la structure diamine à une structure quinoléique libère de l'hydrogène qui bloque les radicaux hydroperoxydes formés lors du vieillissement.

On utilise également des agents de protection phénoliques stériquement encombrés, des dérivés quinoléiques, des phosphites, des thioesters... (figure 7b).

À noter que vis-à-vis de la dégradation par les UV, le noir de carbone est un excellent agent de protection. Pour des caoutchoucs colorés, on utilise le couple largement utilisé dans les plastiques : HALS (« hindered amine light stabilisers ») et UVA (« ultra-violet absorber »).

Enfin, comme agent de protection, on utilise également des cires qui, introduites dans les formulations, migrent à la surface et assurent une protection contre l'ozone en particulier.

Autres adjuvants

Des adjuvants spécifiques sont ajoutés aux formulations pour répondre à des cahiers des charges très spécifiques. On peut citer à titre d'exemple les agents ignifugeants (halogénés, intumescents, oxydes métalliques) et les agents gonflants.

Quelles perspectives pour le caoutchouc réticulé ?

Les demandes des clients des fabricants de caoutchouc vont essentiellement vers plus de performances :

- Pour le pneumatique, améliorer simultanément les propriétés de résistance au roulement, d'adhérence humide, d'usure, avec en particulier le maintien des performances d'adhérence avec l'usure.

- Pour le caoutchouc industriel, répondre à des besoins d'utilisation dans des environnements de plus en plus exigeants : températures hautes et basses, résistance aux produits chimiques, résistance aux rayonnements divers, et également obtenir des propriétés spécifiques : conductivité thermique, conductibilité électrique, résistance au feu... Globalement, une meilleure maîtrise du comportement à long terme des pièces en vieillissement et en fatigue est un enjeu important pour de nombreuses applications industrielles.

Pour répondre à ces exigences, les polymères ont bien entendu leur rôle à jouer. À titre d'exemple, l'utilisation de polymères fonctionnalisés permettant une meilleure interaction avec les charges est en train de se développer avec des propriétés hystérétiques améliorées. Par ailleurs, de nouvelles charges permettent l'obtention de propriétés spécifiques d'imperméabilité et de conductivité électrique, et d'autres additifs permettent par exemple l'obtention de caoutchoucs mousses. Tout ceci en intégrant les apports de l'intelligence artificielle – tant dans la conception que la fabrication –, des objets (pneumatiques, caoutchouc industriel) connectés à leur environnement, l'usine 4.0 et ses impacts, la fabrication additive, et une économie circulaire (produits biosourcés, recyclage, énergie des procédés).

[1] C. Bottier, L. Vaysse, S. Lecomte, F. Peruch, J. Sainte-Beuve, F. Bonfils, Le caoutchouc naturel d'*Hevea brasiliensis* : un bioélastomère aux propriétés inégales, *L'Act. Chim.*, **2018**, 427-428, p. 66-69.

[2] *Intelligence caoutchouc*, SNCP, **2018**.

[3] C. Janin, B. Pary, Le dandelion : une alternative à l'hévéa pour le caoutchouc naturel, *L'Act. Chim.*, **2019**, 446, p. 43-46 ; P. Venkatachalam, N. Geetha, P. Sangeetha, A. Thukaseedharan, Natural rubber producing plants: an overview, *Afr. J. Biotechnol.*, **2013**, 12, p. 1297-1310.

[4] R. Rauline, Copolymer rubber composition with silica filler, tires having a base of said composition and method of preparing same, Brevet US 5227425, **1991**.

[5] D. Fraca, Multifonctionnal multilayer graphene/elastomer nanocomposite, *Eur. Polym. J.*, **2015**, 71, p. 99-112.

[6] E.G. Joseph, Microfibers to nanofibers, *69th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2011)*, **2011**, p. 1040-1044.



Partenaire privilégié de l'innovation pour les entreprises en Chimie, Matériaux et Procédés

ÉNERGIE SANTÉ COSMÉTIQUE CHIMIE DURABLE

MATÉRIAUX TRANSPORT MATÉRIAUX HAUTE PERFORMANCE

www.carnot-chimie-balard-cirimat.fr

CNRS ENSCM CHIMIE Montpellier INP UNIVERSITÉ TOULOUSE III PAUL SABATIER UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

[7] ETRMA (European Tire and Rubber Association), Document du 12/07/2010.

[8] A. Petchkaew, K. Sahakaro, W.K. Dierkes, J.W.M. Noordermeer, Petroleum-based safe process oils in NR and NR/SBR blends. Part III. Effects of oil types and contents on the properties of carbon black filled compounds, *KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **2015**, 68, p. 20-29.

Claude JANIN,

Retraité consultant, ex-directeur des recherches matériaux chez Michelin.

Frédéric PERUCH,

Directeur de recherche au CNRS, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, Pessac.

* claude.janin@orange.fr ; peruch@enscbp.fr

Les élastomères silicone thermoplastiques : un éternel recommencement

Résumé Les silicones sont des matériaux élastomères très prisés commercialement, entre autres pour leurs propriétés thermiques uniques et leur grande pureté. La recherche actuelle vise à générer des matériaux sans ajout de charges ni réticulation, pour diverses raisons (transparence, recyclabilité, auto-cicatrisation). Après un état de l'art succinct sur les élastomères silicone thermoplastiques conventionnels, cet article décrit quelques exemples de la recherche menée actuellement sur de nouvelles voies de synthèse et de mise en œuvre d'élastomères réticulés physiquement à base de silicones.

Mots-clés Silicone, thermoplastique, urée, copolymères, élastomères.

Abstract Thermoplastic silicone elastomers: an endless story

Silicones are outstanding elastomers with great thermal properties and purity that make them important commercial materials. Current R&D aims at generating filler-free, non-cross-linked materials so that to bring to them transparency, reusability, self-healing propensity. After a short summary of conventional thermoplastic silicone elastomers genesis, this article gives some examples of current research in synthesis and processing of silicone-based physically cross-linked elastomers.

Keywords Silicone, thermoplastic, urea, copolymers, elastomers.

Les silicones sont des polymères présents dans la vie de tous les jours, soit sous forme de fluides (en cosmétique, comme base pour l'ignifugation de textiles, par exemple) ou d'élastomères (joints, moules, tétines...). Découverts juste avant la Première Guerre mondiale, les silicones représentent un domaine d'expertise à part, avec une mise en jeu de réactions chimiques très spécifiques au domaine (hydrosilylation entre Si-H et Si-vinyle, réaction de Piers Rubinszjan entre Si-H et Si-Oalkyle) et un mode de fabrication intégré unique (de la silice en passant par le silicium métal jusqu'aux fluides et matériaux finaux). Un article paru dans *L'Actualité Chimique* en 2017 donne un très bon état de l'art sur ces matériaux et les défis d'alors, qui restent encore à relever aujourd'hui [1].

En particulier, un objectif de longue date dans le monde académique vise à travailler à façon les silicones sur la durée pour les rendre recyclables, voire auto-cicatrisants. Or, ceci n'est pas envisageable avec les techniques de préparation d'élastomères conventionnels. En effet, pour générer un matériau élastomère aux propriétés mécaniques exacerbées, deux étapes complémentaires et essentielles sont nécessaires (*figure 1*) :

- L'addition de charges minérales « dures » dans la matrice « molle », souvent en concentrations élevées : dans les silicones, on utilise principalement de la silice pyrogénée (issue de la combustion dans une cheminée de chlorosilanes), elle-même (post-)hydrophobisée en surface afin de limiter les interactions hydrogène entre charges et matrice (*figure 1*).

- Une faible réticulation des chaînes de polymères entre elles : cela permet d'immobiliser les chaînes de polymères dans un réseau très lâche, tel un filet de pêche, pour éviter qu'elles ne fluent. Différentes voies sont accessibles pour effectuer cette réaction : la condensation, la voie radicalaire ou l'hydrosilylation [1].

On comprend bien qu'une fois formé, le matériau n'est plus modulable : les interactions silice-silicone sont trop importantes pour que les deux matières soient aisément séparées, et une dé-réticulation complète du réseau n'est ni anticipée ni envisageable dans les procédés actuels.

Afin de générer des matériaux silicones solides à température ambiante mais réutilisables à chaud, il faut donc utiliser la chimie supramoléculaire, c'est-à-dire l'association de groupements « adhésifs » (« stickers » en anglais) pour générer *in situ* des points de réticulation physique et permettre, via une séparation de phases entre zones polaires et apolaires, la rigidification du matériau. Plusieurs voies sont possibles : la génération de copolymères di- ou tri-blocs, le greffage de groupements associatifs ou la génération de multiblocs ayant en leur sein des groupements auto-associatifs (voir [2] pour une description de ces différentes voies). Nous nous intéresserons ici principalement aux silicones modifiés par des groupements générant de fortes liaisons H (principalement à base d'urées), puis aux technologies récentes permettant des associations plus fortes bien que réversibles.

Les élastomères thermoplastiques silicone-urée

Synthèse conventionnelle et propriétés mécaniques de copolymères « multiblocs »

Sur la base des polyuréthanes thermoplastiques (TPU) développés dans les années 1940, Yilgör et d'autres chercheurs ont extensivement travaillé à partir des années 1980 jusqu'aux années 2010 sur des copolymères multiblocs, silicone-urée principalement (*figure 2*) [3]. Ces polymères sont (relativement facilement) obtenus par réaction d'aminosilicones commerciaux avec différents types de diisocyanates conventionnels (voir quelques exemples de structures vs. propriétés en *figure 2*). La difficulté principale ici consiste à promouvoir une montée en masse suffisante (typiquement au-delà de 30 000 g/mol) lors de la réaction de polyaddition pour favoriser l'enchevêtrement des chaînes et donc privilégier de bonnes propriétés mécaniques. Ceci a été rendu possible par l'utilisation d'isopropanol comme cosolvant des réactifs de départ et du polymère final [4].

Comme d'autres polymères organiques (polyisobutène, polyisoprène), la forte hydrophobie des silicones permet une séparation de phase efficace des urées sous forme de

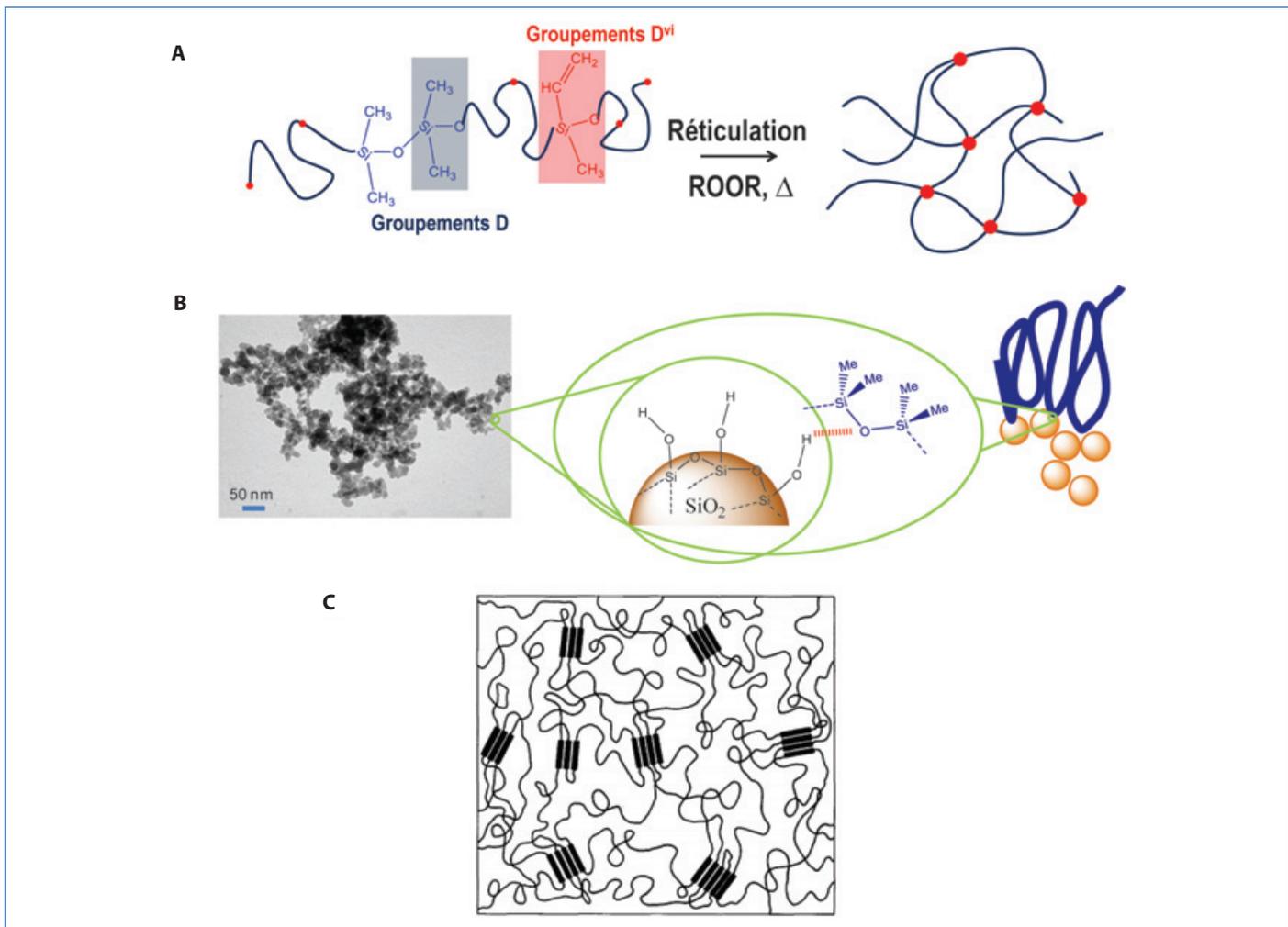


Figure 1 - A-B) Microstructure type d'un caoutchouc silicone chargé en silice et réticulé : A) réaction de réticulation catalysée à chaud avec un peroxyde ; B) interactions spécifiques de type liaisons hydrogène entre la silice pyrogénée à structure fractale très aérée (photo TEM à gauche) et les chaînes de silicone. C) Schéma de principe d'un élastomère thermoplastique composé de blocs durs associés entre eux (traits gras) et de la matrice « molle » (traits fins).

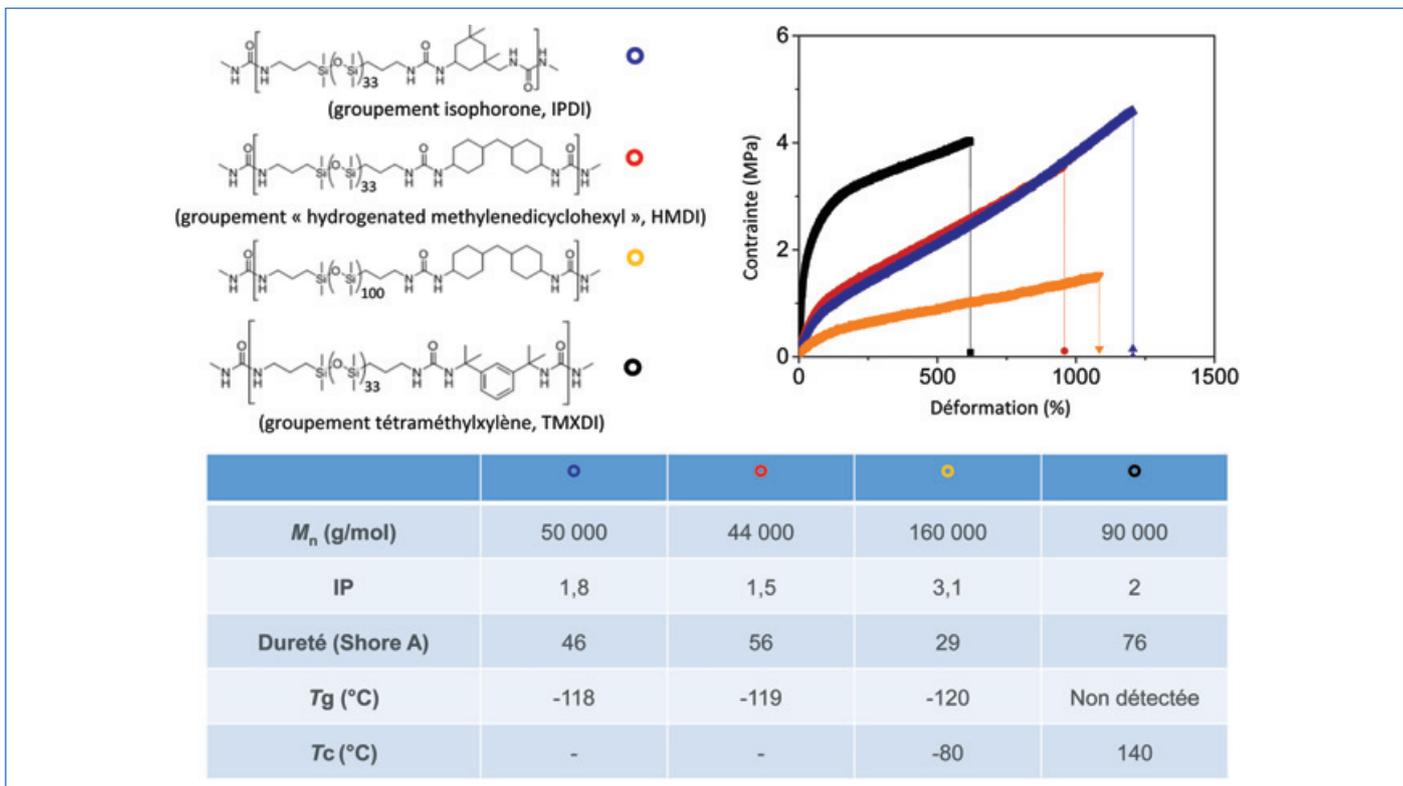


Figure 2 - Structures-propriétés de quelques copolymères multiblocs étudiés au laboratoire. On peut observer les variations de propriétés mécaniques entre élastomères à ponts urée symétriques et dissymétriques (en bleu vs. les autres matériaux), l'influence des groupements urée prompts à cristalliser (en noir) et l'influence de la longueur de chaînes (rouge et orange).

Tableau 1 - Comparaison des propriétés mécaniques ultimes entre des copolymères silicones urée (bloc polydiméthylsiloxane PDMS de 2 500 g/mol) et de polyuréthanes conventionnels (bloc PEO de 2 000 g/mol) selon le type de diamines utilisées comme extenseurs de chaîne (ED : éthylène diamine ; HM : hexaméthylène diamine ; DY : 2-méthyl-1,5-diaminopentane) ; PEU : polyéther urée ; PSU : polymère silicone urée (extrait de [8b]).

	Bloc mou	Taux d'urée (%)	Module de cisaillement (MPa)	Élongation à la rupture (%)
PSU-DY-20	PDMS	20	7,9	205
PSU-HM-20	PDMS	20	8,1	195
PSU-ED-19	PDMS	19	8,3	180
PEU-DY-20	PEO	20	25,4	1 320
PEU-HM-20	PEO	20	25,8	1 325
PEU-ED-19	PEO	19	26,5	1 450

segments durs physiquement associés et donc une rigidification du matériau thermoplastique (figure 1C). En revanche, l'absence d'interaction entre la matrice et les clusters polaires, contrairement aux polyuréthanes conventionnels, limite relativement les propriétés mécaniques des élastomères obtenus par rapport aux TPU (pas de gradient de propriétés entre phases molles et dures) (voir tableau 1). Les données obtenues en traction sont cependant comparables à celles mesurées sur des silicones réticulés chimiquement, typiquement une résistance au déchirement (σ) autour de quelques MPa et des élongations à la rupture (λ) pouvant atteindre jusqu'à 1 500 % (figure 2). Le meilleur matériau recensé dans la bibliographie (à ma connaissance) a été obtenu à partir d'un silicone de faible masse molaire (900 g/mol) et de HMDI (« hydrogenated methylene dicyclohexyl isocyanate », figure 2) avec un taux de segments durs très élevé (~ 33 %). Dans ce cas, σ dépasse 20 MPa avec un λ autour de 400 % (figure 3) [5]. Le plateau caoutchoutique est étrangement très large (de - 120 à 150 °C dans le meilleur des cas) et la stabilité thermique est relativement intéressante comparée à celle de matériaux silicones conventionnels.

Comme ces polymères peuvent être également préparés par extrusion réactive, la société Wacker Chemie AG a lancé un vaste programme de commercialisation de silicone

thermoplastique (« thermoplastic silicone elastomer », TPS) sous la marque Geniomer® en 2004. L'un des challenges industriels relevé par Wacker a été de synthétiser des aminosilicones de fonctionnalité (presque) parfaitement égale à 2, grâce à une technique de fonctionnalisation « in house ». A priori, ce sont les seuls élastomères thermoplastiques à base silicone-urée actuellement disponibles commercialement.

Variation autour des copolymères multiblocs à base urée

En procédant à une synthèse en deux étapes avec une première addition de diisocyanates sur le silicone aminé et une post-réaction avec des extenseurs de chaînes de type diamine, il est possible de sélectionner des segments mous de masse molaire plus élevée, tout en conservant des propriétés élastomères. Un taux d'enchevêtrement plus grand permet de diminuer significativement les phénomènes d'hystérèse en traction cyclique, une des faiblesses principales des élastomères thermoplastiques [4, 6]. On observe la même tendance (une faible hystérèse en traction cyclique) avec des silicones multiblocs portant des ponts urée-oxamide, cette fois-ci grâce à une séparation de phase différente et plus franche [7].

D'autres études ont cherché à combiner les copolymères silicone-urée avec d'autres segments mous (poly(oxyde de propylène), PPO, ou poly(oxyde d'éthylène), PEO), soit en copolymérisation en solution à partir des synthons diamines correspondants [8], soit par mélangeage de TPU et TPS commerciaux en extrusion [9]. Dans le premier cas, une meilleure compatibilisation entre segments durs et mous dans les matériaux optimisés permet d'améliorer les propriétés en élongation. Les matériaux obtenus dans le second cas (TPU/TPS 90/10 en poids) contiennent des nodules de silicone de faibles diamètres (inférieurs à 250 nm) qui laissent présumer l'existence de réaction de trans-urésation entre les deux copolymères lors de l'extrusion à chaud. On peut finalement citer la société Multibase, filiale de Dupont, qui propose à la vente différents types de mélanges TPE/silicones (réticulés chimiquement) synthétisés en extrudeuse.

Auto-cicatrisation des copolymères multiblocs (à température ambiante)

Sur la base des travaux préliminaires menés par Yilgör *et coll.*, de nombreuses équipes ont apporté des modifications aux formulations originales pour amener de la dynamique aux élastomères et favoriser ainsi des réparations à température ambiante.

Une stratégie efficace consiste à préparer des multiblocs avec différents précurseurs diisocyanates et/ou différents oligomères silicone. On peut, par exemple, combiner un diisocyanate symétrique très auto-associant (HMDI) à un diisocyanate dissymétrique (isophorone diisocyanate, IPDI, figure 2) pour moduler les forces d'interaction au sein des clusters [10]. On peut également utiliser un mélange de silicones portant des fonctions amine ou alcool en bout de chaînes avec le même diisocyanate (HMDI) pour générer à la fois des segments urée très associatifs et des segments uréthane plus lâches [11]. Les élastomères cicatrisent en quelques jours sans besoin d'un stimulus externe (figure 4A).

Une autre approche consiste à introduire dans un TPS commercial des « stoppeurs », c'est-à-dire des oligomères silicone bis-urée monosubstitués dédiés à casser l'arrangement des édifices supramoléculaires et donc à « dynamiser » le matériau. Une cicatrisation complète a été observée après quelques jours (figure 4B) [12].

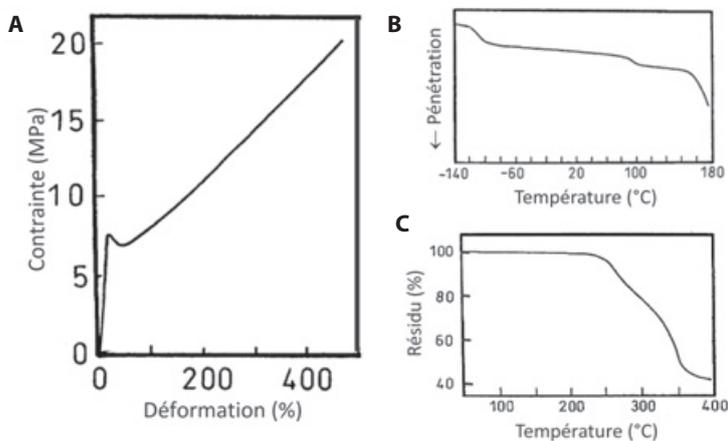


Figure 3 - Silicone-urée thermoplastique idéal. A) Propriétés mécaniques en traction ; B) dureté relative obtenue par test Vicat, c'est-à-dire pénétration d'un stylet calibré dans une plaque silicone selon la température. On remarque deux transitions, entre lesquelles se trouve le plateau caoutchoutique : la transition vitreuse à - 120 °C, et la relaxation des segments durs vers 100 °C ; C) stabilité thermique obtenue par analyse thermogravimétrique, qui est remarquablement stable jusqu'à 250 °C sous atmosphère inerte.

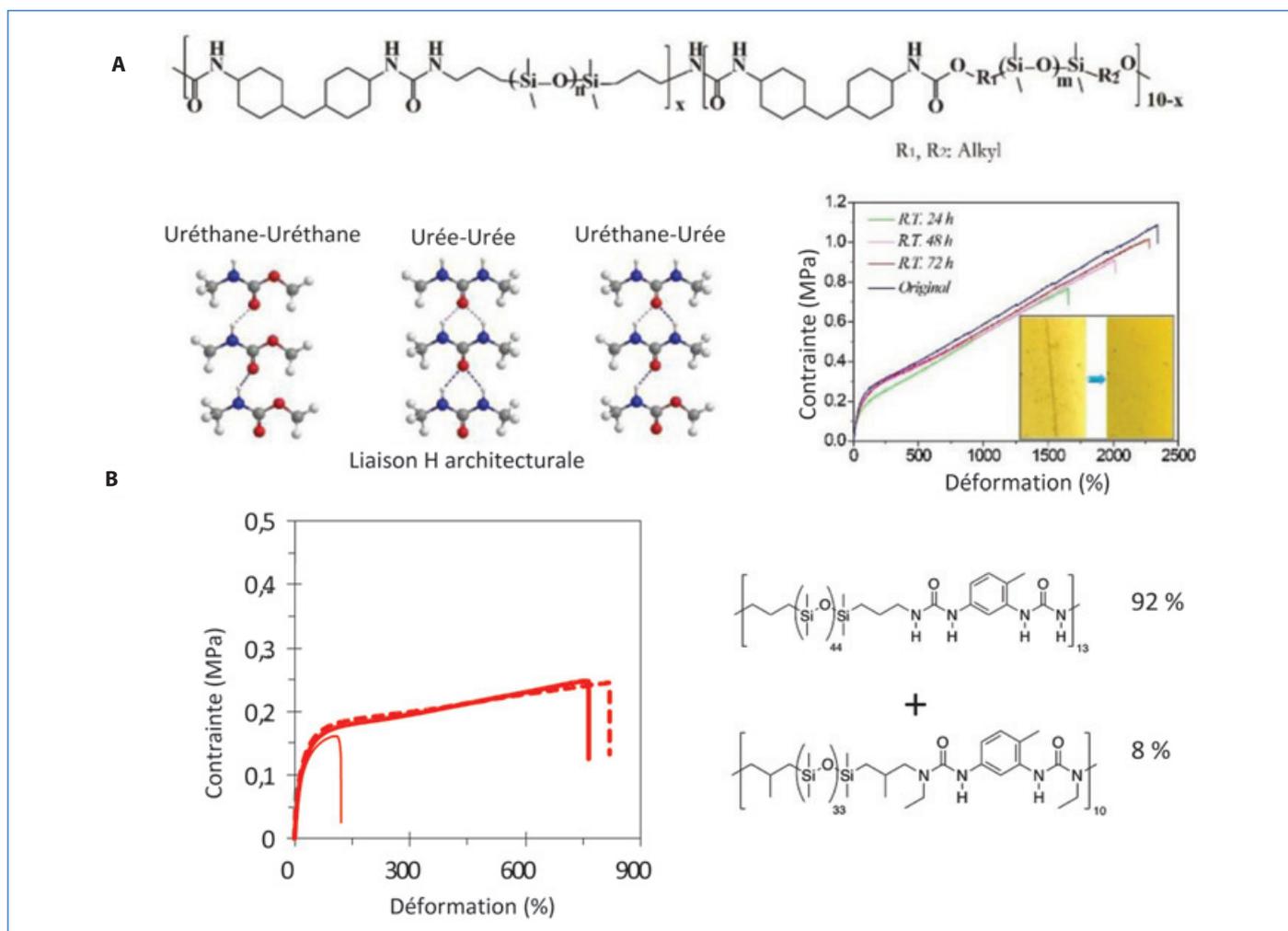


Figure 4 - Nouvelles stratégies pour conférer à des copolymères silicone-urée des propriétés d'auto-réparation. A) Copolymère à bloc mixte urée/uréthane (base HMDI) permettant de moduler les forces d'interaction des blocs durs; B) ajout d'un « stoppeur » dans un silicone thermoplastique commercial (base toluène diisocyanate, TDI) pour le rendre auto-cicatrisant (pointillé : matériau original ; trait fin : juste après coupure ; trait gras : 48 h après).

Chimies sans isocyanates et auto-cicatrisation

Les précurseurs diisocyanates sont très réactifs et donc potentiellement dangereux et toxiques. Pour éviter leur utilisation, il existe principalement deux moyens de générer des silicones multiblocs comportant des groupements urée sans précurseurs diisocyanate.

La première voie consiste à faire réagir directement l'urée sur des fonctions amine téléchéliques, pour générer des pontages entre chaînes via des groupements urée et d'autres groupements associants de type imidazolidone, monoalkyl et dialkyl urées. Sur la base de cette chimie largement décrite dans la bibliographie, plusieurs groupes ont généré des matériaux, soit à partir de silicones carboxylés en deux étapes [13] – selon la technique décrite par Leibler *et coll.* pour générer des matériaux cicatrisants [14] – ou directement sur des silicones aminés tétrafonctionnels ou difonctionnels avec allongeurs de chaînes (figure 5A) [15]. Dans tous les cas, des élastomères avec des rigidités relativement faibles, mais capables de cicatriser, sont obtenus (module à la rupture inférieur à 1 MPa). Cette chimie reste mal comprise, certains auteurs soupçonnant une réticulation chimique par création de groupements biuret.

Une autre réaction consiste à faire réagir des silicones aminés avec un cyclocarbonate simple pour générer des polysiloxanes téléchéliques dont la fonction hydroxy-uréthane est suffisante pour générer des interactions fortes et une

séparation de phase au sein du matériau (figure 5B) [16]. Ces élastomères cicatrisent également au bout de 24 h à plus de 80 %, même après cinq cycles consécutifs.

Il faut noter que bien avant ces travaux, des silicones modifiés avec des groupements uréido-pyrimidone (UPy) ont été publiés originellement par Meijer *et coll.* [17], suivis par d'autres équipes. Malgré un pontage quadripolaire, il est difficile de générer des matériaux sur la base de ces simples synthons. D'autres groupements latéraux plus associants, tels que des bis-urées ou des benzocarboxamides [18], sont nécessaires pour générer des élastomères.

Vers des associations plus fortes

Interactions ioniques simples

Les associations de types coulombiennes sont hautement polaires et peuvent être de fortes énergies (proches d'une liaison covalente). Cela favorise bien sûr une démixtion importante de clusters vis-à-vis de la matrice et la formation d'élastomères thermoplastiques rigides, respectivement.

La synthèse la plus simple consiste à mélanger un silicone aminé avec des molécules organiques portant plusieurs acides carboxyliques. Le mélange de différents types de silicones à fonctions amine latérales avec principalement de l'acide citrique (trifonctionnel) génère des matériaux souples (σ autour de 0,5 MPa et λ autour de 350 %) [19]. Utiliser l'acide

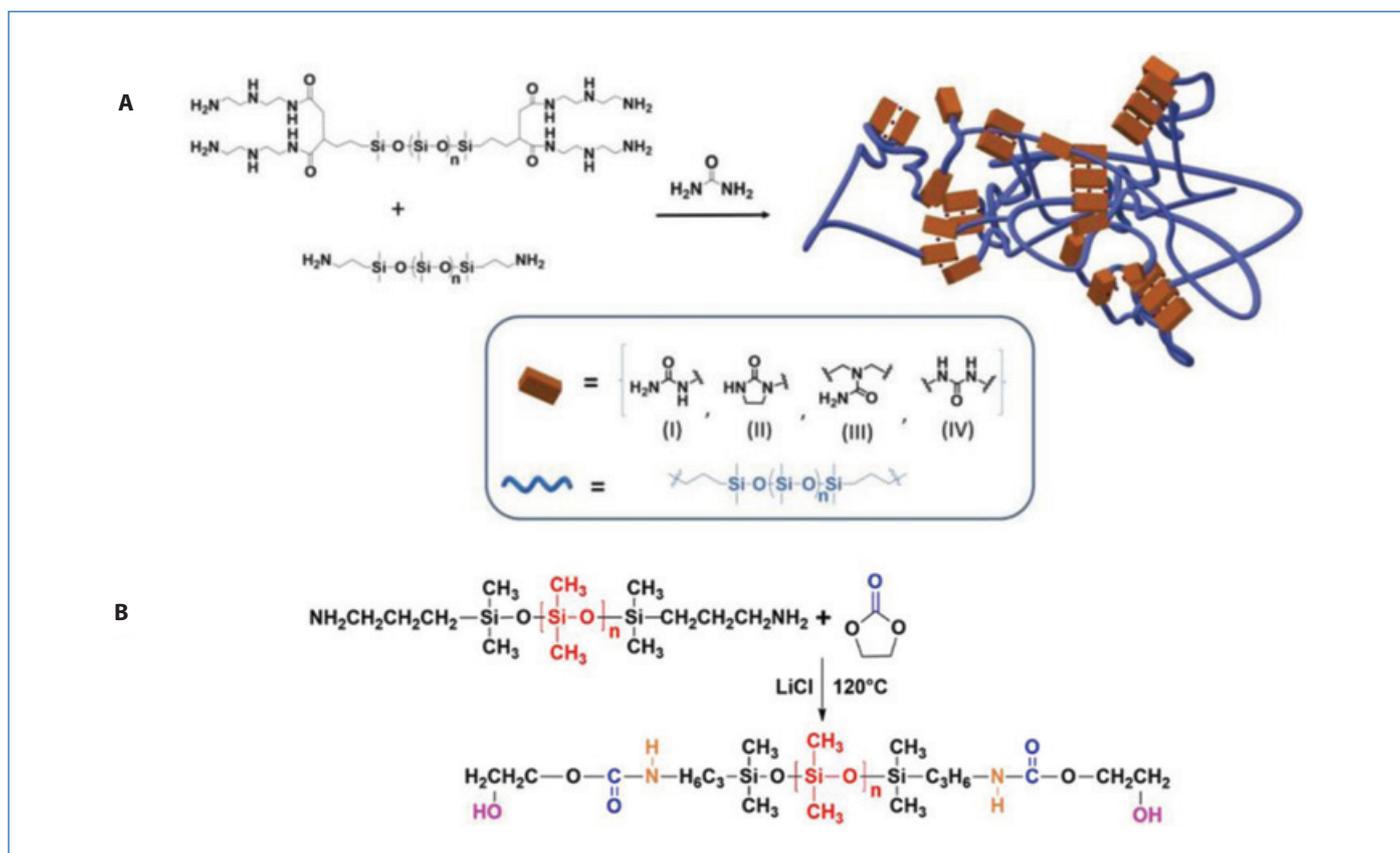


Figure 5 - Synthèse de copolymères silicone-urée sans isocyanate. A) Réaction de l'urée sur différents silicones aminés pour générer une large panoplie de fonctions différentes tout en favorisant l'allongement de chaînes ; B) réaction silicone aminé/cyclocarbonate donnant des polyuréthanes α -hydroxylés qui s'auto-associent spontanément.

oxalique (difonctionnel) et des silicones aminés de fortes masses molaires et hautes fonctionnalités permet d'obtenir des propriétés encore plus intéressantes (σ jusqu'à 4 MPa et λ supérieur à 1 000 %), a priori du fait d'une cristallisation des clusters organiques. Assez étrangement, ces élastomères sont remarquablement stables en analyse thermogravimétrique (ATG) sous azote, ce qui laisse supposer une réticulation covalente catalysée thermiquement (conversion d'une paire d'ions en groupement amide) [20].

Une autre stratégie consiste à mélanger des silicones aminés avec des silicones carboxylés. Dans les deux cas rapportés dans la bibliographie, les propriétés mécaniques de ces élastomères sont relativement faibles (σ de l'ordre de 0,2 MPa), mais ils ont des propriétés diélectriques très intéressantes du fait de la forte conductivité ionique de ces matériaux [21].

La réaction d'aza-Michael n'a, jusqu'il y a peu de temps, pas été utilisée pour générer des matériaux supramoléculaires (cf. une récente revue sur cette réaction appliquée aux silicones [22]). Cette réaction est particulièrement intéressante car elle présente l'avantage de ne pas nécessiter de solvants, et elle est active même à température ambiante et en l'absence de catalyseurs. Le greffage de fonctions amine par de l'acide acrylique génère des silicones portant des fonctions zwitterioniques qui s'associent par interactions ioniques et démixent pour former des élastomères de hautes déformations à la rupture (*figure 6*) [23]. Une multitude de clusters de petites tailles (inférieures à 20 nm de diamètre) ont été mis en évidence par microscopie électronique à transmission et confirmés par diffraction X.

Tous les matériaux cités ci-dessus auto-cicatrisent à température ambiante, tout du moins partiellement.

Interactions avec des métaux

L'addition de sels de métaux (si possible non toxiques) permet d'augmenter les forces d'interactions non spécifiques (agrégats ioniques) et spécifiques (liaisons datives ligand-métal) dans les clusters polaires.

Une première stratégie consiste à introduire au sein d'une matrice silicone portant des fonctions carboxylate des métaux positifs multivalents pour générer des paires d'ions multivalentes (exactement comme dans les peintures acryliques aqueuses). Les silicones porteurs de fonctions acide sont obtenus soit par réaction thiol-ène sur des polydiméthylsiloxane (PDMS) vinylés [24], soit par aza-Michael de l'acide (méth)acrylique sur aminosilicones [25]. Que ce soit une association avec des ions zinc (divalent) ou fer et aluminium (trivalent), les élastomères ainsi obtenus sont rigides (σ de l'ordre de quelques MPa) mais fortement viscoélastiques, comme le montrent des tests de traction cyclique.

Selon une technologie plus poussée, il est possible d'introduire des ligands spécifiques (généralement aromatiques azotés et oxygénés) pour générer des interactions datives fortes avec différents types d'ions [26]. Cependant, dans ce cas, les phases polaires (non ioniques) ne démixent pas systématiquement, ce qui peut générer de faibles propriétés mécaniques aux matériaux associés. De plus, ceux-ci sont pour la plupart (très) colorés, donc pas viables commercialement. On notera tout de même les travaux de l'équipe de Z. Bao avec des élastomères montrant une élongation à la rupture de plus de 10 000 % et la proposition de J.-M. Lehn (dès 2008) de redistribuer le réseau par échange de ligands.

Tous ces matériaux présentent des propriétés de cicatrisation à froid.

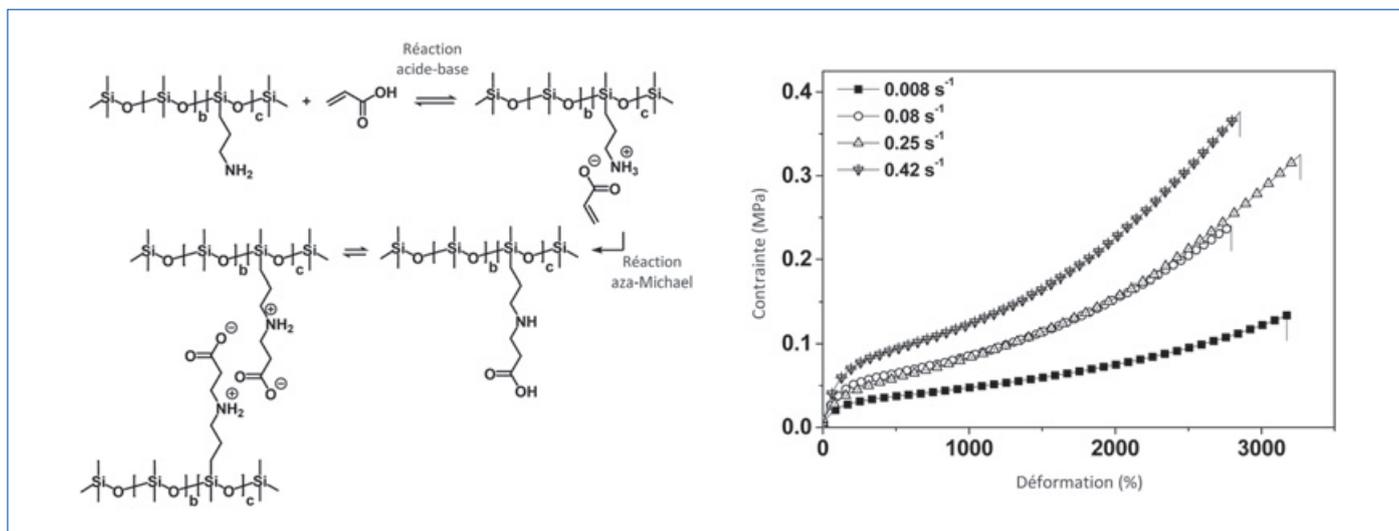


Figure 6 - Interactions ioniques pour générer des matériaux silicones supramoléculaires : silicones zwitterioniques obtenus par aza-Michael pour former des matériaux mous et élastiques, transparents et nano-organisés.

Réticulation par des liaisons covalentes réversibles

Depuis la revue de Engle et Wagener [27] qui présentait déjà en 1993 différents types de liaisons covalentes réversibles thermiquement, de l'eau a coulé sous les ponts, mais ce domaine de recherche connaît un regain d'intérêt qui s'applique également aux matériaux silicones. On peut sérier ces travaux en deux catégories : ceux qui s'appuient sur des liaisons covalentes labiles seules [28], et ceux qui associent un double réseau covalent et supramoléculaire [29]. Les premiers génèrent des matériaux aux propriétés mécaniques généralement assez faibles, alors que les seconds entrent en compétition avec des élastomères conventionnels.

La figure 7 montre quelques chimies mises en œuvre pour créer ces matériaux. Plusieurs études rapportent la génération de dérivés imines (par la réaction aldéhyde aromatique + amine ou carbohydrazide) ou de ponts disulfures. D'autres chimies plus spécifiques, les vinylogues ou boro-oxygène (dérivée de la « Silly Putty »), ont également été rapportées. La réparation des matériaux se fait au cas par cas selon les réseaux formés : cicatrisation à froid ou à chaud, en masse ou dans l'eau, avec ou sans catalyseur, mais toujours en présence d'un excès de fonctions réactives de départ (typiquement les groupements aminés, figure 7). Concernant les doubles réseaux covalents/supramoléculaires, il est intéressant de noter que des silicones polyuréés réticulés par un tricyanurate peuvent être redistribués chimiquement par l'ajout d'un catalyseur à base de zinc.

Pour un compte rendu plus complet de ces différentes stratégies, voir [30].

Futurs défis

Une forte rigidité des matériaux et une propension à l'auto-cicatrisation sont généralement antinomiques dans les matériaux. Une façon de joindre les deux bouts pourrait consister à former un deuxième réseau physique par percolation de charges dans ces matériaux supramoléculaires. Les quelques exemples disponibles dans la bibliographie sur un silicone polyuréé conventionnel [31], un matériau ionique [19] et un réseau covalent réversible [32] montrent que le gain en propriétés mécaniques n'est pas très grand mais réel. Dans le dernier cas par exemple, le module de

cisaillement est multiplié par 5 (de 0,1 à 0,55 MPa) et l'élongation à la rupture presque par 2 (de 110 à 180 %) en introduisant 20 % en poids de kaolin dans l'élastomère [32]. Un autre moyen de renforcer l'élastomère sans perturber le réseau consiste à ajouter des résines silicones qui génèrent des points durs nanométriques (figure 7D).

Également, l'intérêt des élastomères thermoplastiques tient dans leur transformation industrielle relativement simple par extrusion ou injection. L'impression 3D est un « nouveau » procédé de transformation qui intéresse à la fois l'industrie et le milieu académique, et où les élastomères thermoplastiques silicone pourraient avoir un rôle à jouer, par exemple via la technique de dépôt de fil [10b, 33]. Ce mode de transformation demande généralement une mise au point spécifique d'un couple matériau/machine et nécessite une recherche ciblée sur la rhéologie et les propriétés en dynamique des matériaux préparés à façon.

Le mot de la fin

Cette communication avait pour premier but de rendre hommage à Jean-Pierre Pascault, dont la disparation récente nous a tous affectés. Il a beaucoup œuvré dans la recherche académique sur les matériaux polyuréthanes et thermodurs, travaux aujourd'hui largement repris autour de la thématique de matériaux biosourcés. Nous avons eu l'occasion de beaucoup échanger dans le cadre de projets autour de la cicatrisation des silicones, à chaud (isocyanates bloqués) ou à froid (élastomères auto-cicatrisants). Jean-Pierre aimait poser cette question fondamentale de type « l'œuf ou la poule ? » : dans les polyuréthanes, est-ce la séparation de phase qui permet de favoriser les interactions supramoléculaires au sein des clusters, ou l'inverse ? Cette question essentielle reste ouverte...

L'auteur remercie les étudiants des Laboratoires IMP et auparavant IAM qui ont travaillé sur des projets silicones supramoléculaires et/ou cicatrisants avec lui (Étienne Delebecq, Lucile Fauvre, Aymeric Genest, Claire Longuet, Emmanuel Pouget), ses collègues « siliconiers » (Étienne Fleury, Daniel Portinha), ses relecteurs (Frédéric Lortie, Françoise Méchin), ainsi que la société Elkem Silicones et l'ANRT pour leur support financier récurrent sur ces projets (et d'autres !).

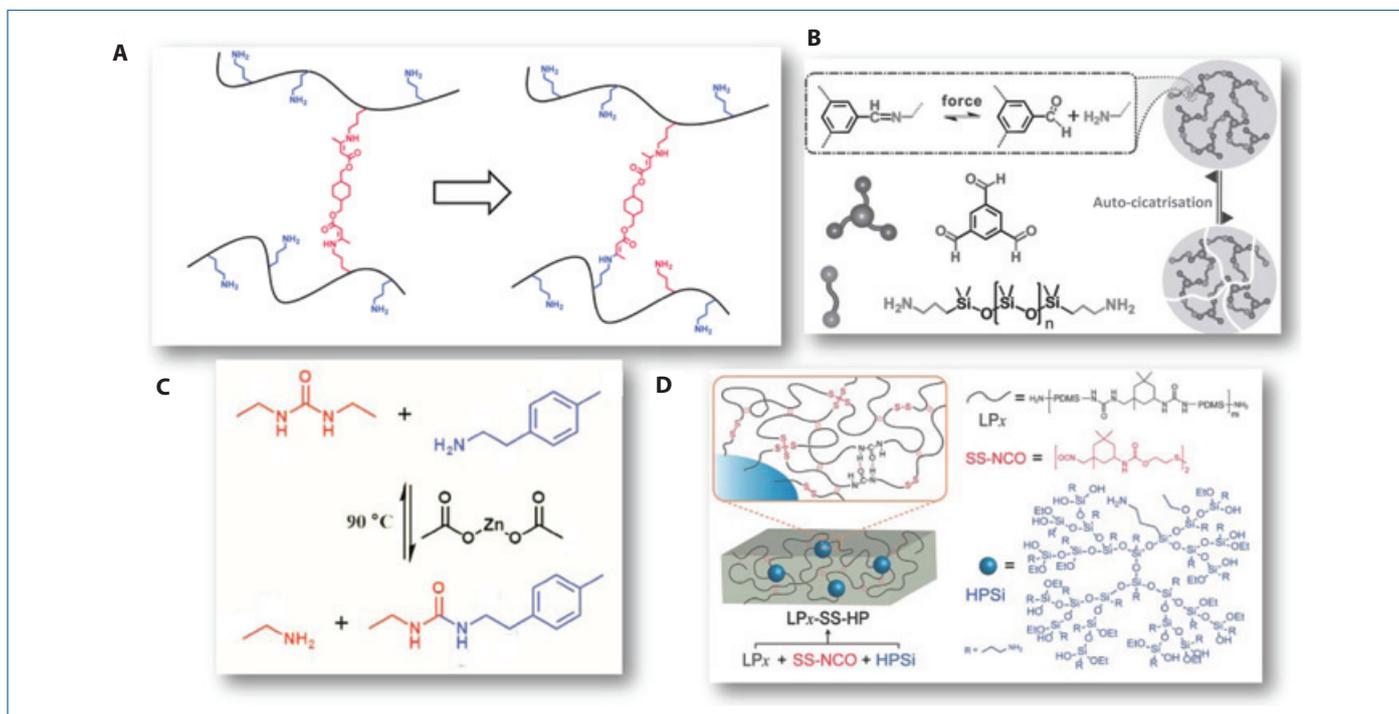


Figure 7 - Quelques chimies covalentes réversibles : A) fonctions vinylogues ; B) fonctions imines aromatiques ; C) redistribution de fonctions urées ; D) ponts disulfures. On notera dans ce dernier cas l'ajout de résines silicones dendritiques pour renforcer le matériau.

[1] J.-M. Francès, Les silicones : état de l'art et nouveaux défis pour leur industrie, *L'Act. Chim.*, **2017**, 422-423, p. 33-40.

[2] E. Yilgör, I. Yilgör, Silicone containing copolymers: synthesis, properties and applications, *Prog. Polym. Sci.*, **2014**, 39, p. 1165-95.

[3] I. Yilgör, E. Yilgör, G.L. Wilkes, Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: a comprehensive review, *Polymer*, **2015**, 58, p. A1-A36.

[4] E. Yilgör, G. Ekin Atilla, A. Ekin, P. Kurt, I. Yilgör, Isopropyl alcohol: an unusual, powerful, 'green' solvent for the preparation of silicone-urea copolymers with high urea contents, *Polymer*, **2003**, 44, p. 7787-93.

[5] E. Yilgör, I. Yilgör, Hydrogen bonding: a critical parameter in designing silicone copolymers, *Polymer*, **2001**, 42, p. 7953-59.

[6] I. Yilgör, T. Eynur, S. Bilgin, E. Yilgör, G.L. Wilkes, Influence of soft segment molecular weight on the mechanical hysteresis and set behavior of silicone-urea copolymers with low hard segment contents, *Polymer*, **2011**, 52, p. 266-274.

[7] D.J. Buckwalter, M. Zhang, D.L. Inglefield Jr., R.B. Moore, T.E. Long, Synthesis and characterization of siloxane containing poly(urea oxamide) segmented copolymers, *Polymer*, **2013**, 54, p. 4849-57.

[8] a) J.P. Sheth *et al.*, Structure-property behavior of poly(dimethylsiloxane) based segmented polyurea copolymers modified with poly(propylene oxide), *Polymer*, **2005**, 46, p. 8185-93; b) I. Yilgör, E. Yilgör, Silicone-urea copolymers modified with polyethers, *ACS Symp. Series*, **2007**, 964, p. 100-115.

[9] F. Fenouillot *et al.*, Coarsening of nanodomains by reorganization of polysiloxane segments at high temperature in polyurethane/ α,ω -aminopropyl polydimethylsiloxane blends, *Eur. Polym. J.*, **2012**, 48, p. 284-295.

[10] a) J. Kang *et al.*, Tough and water-insensitive self-healing elastomer for robust electronic skin, *Adv. Mater.*, **2018**, 30, 1706846; b) D. Döhler *et al.*, Tuning the self-healing response of poly(dimethylsiloxane)-based elastomers, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, 2, p. 4127-39.

[11] H. Chen *et al.*, Super tough and self-healable poly(dimethylsiloxane) elastomer via hydrogen bonding association and its applications as triboelectric nanogenerators, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12, p. 31975-83.

[12] L. Simonin *et al.*, A macromolecular additive to turn a thermoplastic elastomer into a self-healing material, *Macromolecules*, **2020**, soumise.

[13] a) A. Zhang *et al.*, Novel supramolecular elastomer films based on linear carboxyl-terminated polydimethylsiloxane oligomers: preparation, characterization, biocompatibility, and application in wound dressings, *J. Biomat. Sci. Polym. Ed.*, **2014**, 25, p. 1346-61; b) Y. You, A. Zhang, Y. Lin, Crosslinking mechanism of supramolecular elastomers based on linear bifunctional polydimethylsiloxane oligomers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2016**, 133, 43385.

[14] D. Montarnal, F. Tournilhac, M. Hidalgo, L. Leibler, L'oléochimie rencontre la chimie supramoléculaire : le caoutchouc autoréparant, *L'Act. Chim.*, **2011**, 348-349, p. 49-53.

[15] a) J.M. Serrine, S.A. Schexnayder, J.M. Dennis, T.E. Long, Urea as a monomer for isocyanate-free synthesis of segmented poly(dimethyl siloxane) polyureas, *Polymer*, **2018**, 154, p. 225-232; b) P.-F. Cao *et al.*, Superstretchable, self-healing polymeric elastomers with tunable properties, *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 1800741.

[16] Y. Liu *et al.*, A type of hydrogen bond cross-linked silicone rubber with the thermal-induced self-healing properties based on the nonisocyanate reaction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58, p. 21452-58.

[17] a) R.P. Sijbesma *et al.*, Reversible polymers formed from self-complementary monomers using quadruple hydrogen bonding, *Science*, **1997**, 278, p. 1601-04; b) J.H.K. Ky Hirschberg *et al.*, Supramolecular polymers from linear telechelic siloxanes with quadruple-hydrogen-bonded units, *Macromolecules*, **1999**, 32, p. 2696-2705.

[18] a) O. Colombani *et al.*, Attempt toward 1D cross-linked thermoplastic elastomers: structure and mechanical properties of a new system, *Macromolecules*, **2005**, 38, p. 1752-59; b) B.A.G. Lamers *et al.*, Tuning polymer properties of non-covalent crosslinked PDMS by varying supramolecular interaction strength, *Polym. Chem.*, **2020**, 11, p. 2847-54.

[19] F. Ganachaud *et al.*, Matériaux silicones, FR3078335, **2019**.

[20] H. Lu, S. Feng, Supramolecular silicone elastomers with healable and hydrophobic properties crosslinked by "salt-forming vulcanization", *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2017**, 55, p. 903-911.

[21] a) R. Suriano, O. Boumezgane, C. Tonelli, S. Turri, Viscoelastic properties and self-healing behavior in a family of supramolecular ionic blends from silicone functional oligomers, *Polym. Adv. Technol.*, sous presse, **2020**; b) H. Sun *et al.*, Silicone dielectric elastomer with improved actuated strain at low electric field and high self-healing efficiency by constructing supramolecular network, *Chem. Eng. J.*, **2020**, 384, 123242.

[22] A. Genest, D. Portinha, E. Fleury, F. Ganachaud, The aza-Michael reaction as an alternative strategy to generate advanced silicon-based (macro)molecules and materials, *Prog. Polym. Sci.*, **2017**, 72, p. 61-110.

[23] a) F. Ganachaud, E. Fleury, D. Portinha, A. Genest, E. Pouget, Organopolysiloxanes et leur procédé de préparation, FR3030536A1, **2016**; b) A. Genest *et al.*, Zwitterionic silicone materials derived from aza-Michael reaction of amino-functional PDMS with acrylic acid, *Macromol. Rapid Commun.*, **2020**, sous presse.

[24] a) Y. Lei, W. Huang, Q. Huang, A. Zhang, A novel polysiloxane elastomer based on reversible aluminum-carboxylate coordination, *New J. Chem.*, **2019**, 43, p. 261-268; b) J. Shi *et al.*, Design of a mechanically strong and highly stretchable thermoplastic silicone elastomer based on coulombic interactions, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8, p. 5943-51.

[25] a) H. Lu, Z. Hu, D. Wang, K. Chen, S. Feng, Self-recoverable dual-network silicon elastomer applied in cell adhesives, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2019**, 1, p. 2826-32; b) L. Bai, P. Qv, J. Zheng, Colorless, transparent, and healable silicone elastomers by introducing Zn(II)-carboxylate interactions via aza-Michael reaction, *J. Mater. Sci.*, **2020**, 55, p. 14045-57.

[26] a) C.-F. Chow, S. Fujii, J.-M. Lehn, Metallo-dynamers: neutral double-dynamic metallosupramolecular polymers, *Chem. Asian J.*, **2008**, 3, p. 1324-35; b) C. Li *et al.*, A highly stretchable autonomous self-healing elastomer, *Nature Chem.*, **2016**, 8, p. 618-624; c) X.-Y. Jia, J.-F. Mei, J.-C. Lai, C.-H. Li, X.-Z. You, A highly stretchable polymer that can be thermally healed at mild temperature, *Macromol. Rapid Commun.*, **2016**, 37, p. 952-956; d) J. Pignagnelli, Z. Qian, X. Gu, M.J. Ahamed, S. Rondeau-Gagné, Modulating the thermomechanical properties and self-healing efficiency of siloxane-based soft polymers through metal-ligand coordination, *New J. Chem.*, **2020**, 44, p. 8977-85.

[27] L.P. Engle, K.B. Wagener, A review of thermally controlled covalent bond formation in polymer chemistry, *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1993**, C33, p. 239-257.

[28] a) B. Zhang *et al.*, A transparent, highly stretchable, autonomous self-healing poly(dimethylsiloxane) elastomer, *Macromol. Rapid Commun.*, **2017**, 38, 1700110; b) X. Li *et al.*, A self-healing polysiloxane elastomer based on siloxane equilibration synthesized through amino-ene Michael addition reaction, *Eur. Polym. J.*, **2018**, 108, p. 399-405; c) J.S.A. Ishibashi, J.A. Kalow, Vitrimeric silicone elastomers enabled by dynamic Meldrum's acid derived cross-links, *ACS Macro Lett.*, **2018**, 7, p. 482-86; d) Z. Feng *et al.*, Multifunctional vitrimer-like polydimethylsiloxane (PDMS): recyclable, self-healable, and water-driven malleable covalent networks based on dynamic imine bond, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58, p. 1212-21; e) Q. Wu *et al.*, Highly stretchable and self-healing "solid-liquid" elastomer with strain-rate sensing capability, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11, p. 19534-40.

[29] a) N. Roy, E. Buhlerb, J.-M. Lehn, Double dynamic self-healing polymers: supramolecular and covalent dynamic polymers based on the bis-iminocarbohydrazide motif, *Polym. Int.*, **2014**, 63, p. 1400-05; b) T. Stukenbroeker *et al.*, Polydimethylsiloxane quenchable vitrimers, *Polym. Chem.*, **2017**, 8, p. 6590-93; c) Y. Zhang, L. Yuan, G. Liang, A. Gu, Simultaneously

achieving superior foldability, mechanical strength and toughness for transparent healable polysiloxane films through building hierarchical crosslinked networks and dual dynamic bonds, *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, p. 23425-34; d) Z. Wang *et al.*, Dynamic covalent urea bonds and their potential for development of self-healing polymer materials, *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7, p. 15933-43; e) G. Chen *et al.*, Designed preparation of silicone protective materials with controlled self-healing and toughness properties, *Prog. Org. Coat.*, **2020**, 140, 105483.

[30] Z. Wang, X. Lu, S. Sun, C. Yu, H. Xia, Preparation, characterization and properties of intrinsic self-healing elastomers, *J. Mater. Chem. B*, **2019**, 7, p. 4876-4926.

[31] D. Tyagi, I. Yilgör, J.E. Mc Grath, G.L. Wilkes, Segmented organosiloxane copolymers: 2 Thermal and mechanical properties of siloxane-urea copolymers, *Polymer*, **1984**, 25 p. 1807-16.

[32] Y. Spiesschaert, M. Guerre, L. Imbernon, J.M. Winne, F. Du Prez, Filler reinforced polydimethylsiloxane-based vitrimers, *Polymer*, **2019**, 172, p. 239-246.

[33] Z. Liu *et al.*, Self-healing, reprocessing and 3D printing of transparent and hydrolysis-resistant silicone elastomers, *Chem. Eng. J.*, **2020**, 387, 124142.

François GANACHAUD,

Directeur de recherche au CNRS, Université de Lyon, INSA Lyon
CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères.

* francois.ganachaud@insa-lyon.fr





Chimie "made in France"

Avec deux sites de production et un centre logistique en France, CARLO ERBA Reagents est votre partenaire de choix pour vos produits chimiques de haute qualité avec un catalogue de plus de 6000 références :

- Solvants pour la chromatographie liquide et gaz (HPLC, UHPLC, GC-MS, etc...)
- Standards
- Acides et bases
- Sels et additifs
- Mélanges, solutions titrées
- Du conditionnement flacon jusqu'au vrac
- [...]







www.carloerbareagents.com





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).

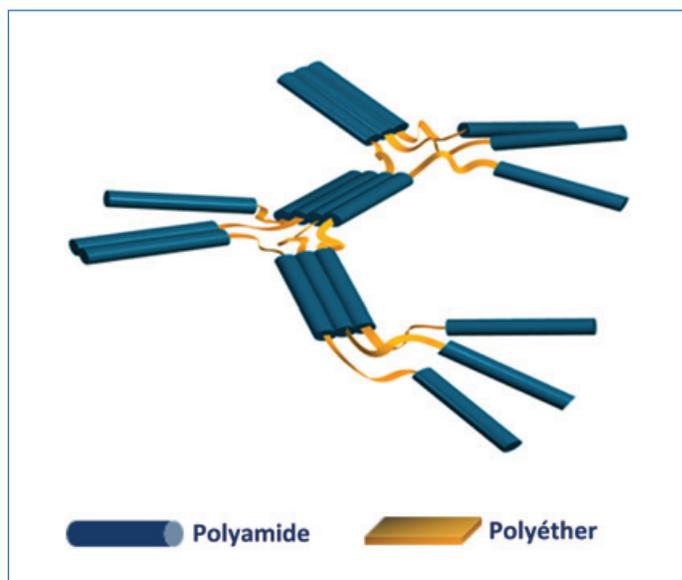


Figure 1 - Représentation schématique de l'organisation en blocs souples/rigides des poly éthère bloc amides (PEBA).

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

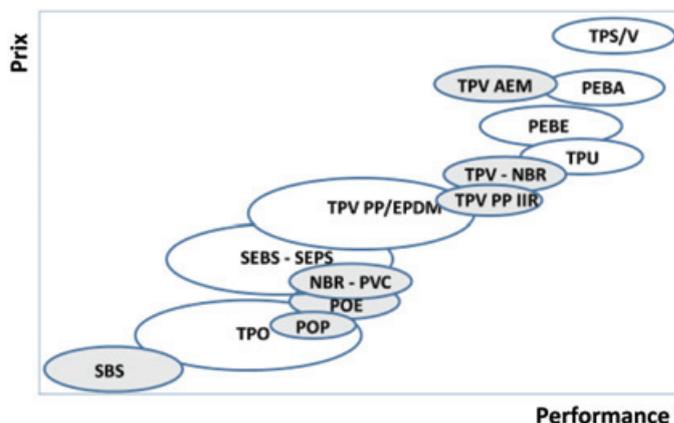


Figure 2 - Pyramide des élastomères thermoplastiques.

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.

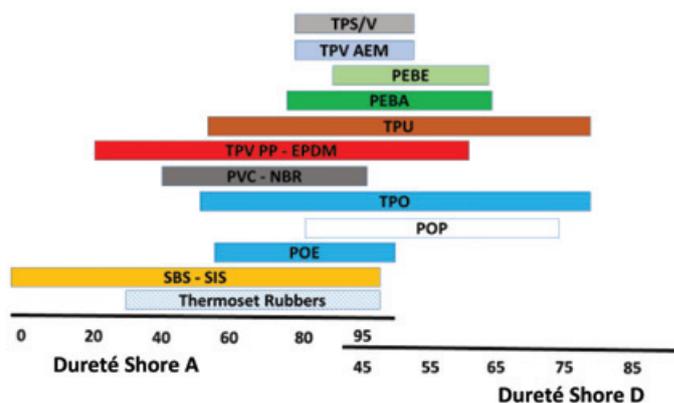


Figure 3 - Dureté Shore (A : pour les matériaux mous, D : pour les matériaux durs) des différentes familles d'ETP (« thermoset rubbers » : caoutchoucs thermodurs ; SIS : copolymère styrène-isoprène-styrène ; pour les autres sigles, voir glossaire en figure 2).

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 bloc 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

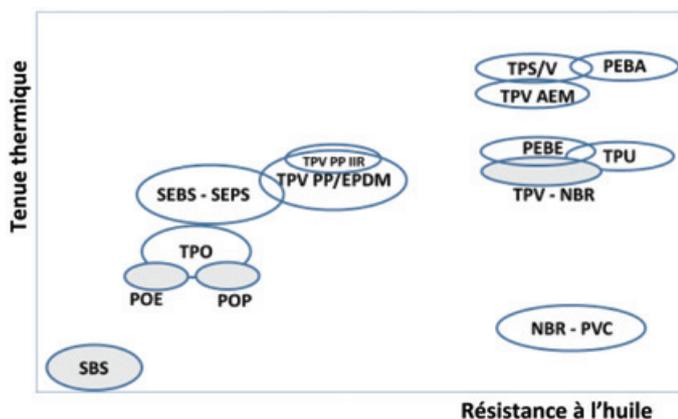


Figure 4 - Tenue thermique/aux huiles des différentes familles d'ETP (voir glossaire en figure 2).

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	

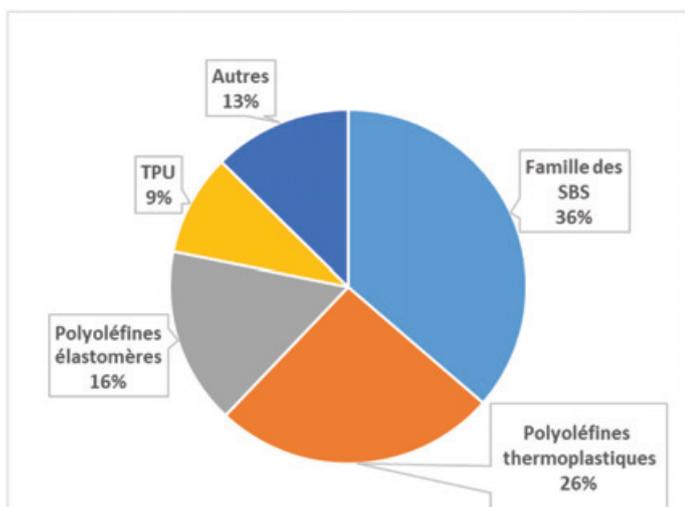


Figure 5 - Répartition des ETP par produits.

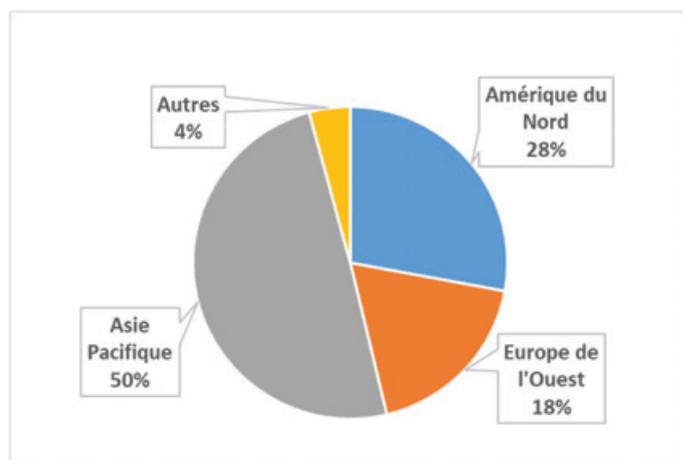


Figure 7 - Production des ETP par zones géographiques.

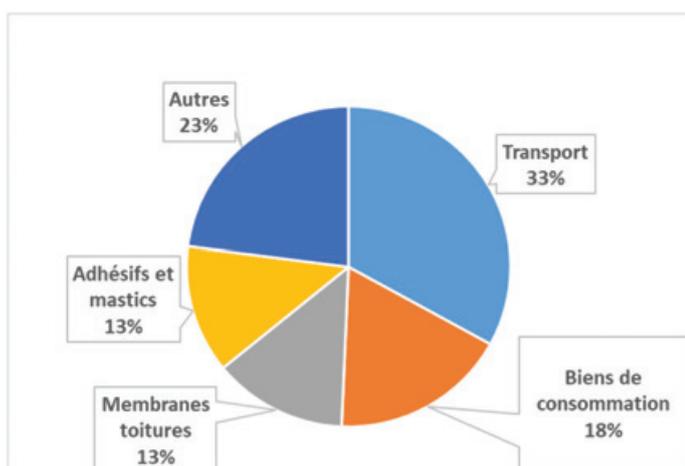


Figure 6 - Répartition des ETP par marchés.

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®, Hytrel®), 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 polyoléfines peu cristallines 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

Les polymères

grandes familles

Les polymères thermodurcissables de structure

Hier, aujourd'hui et demain

Cet article est dédié à Jean-Pierre Pascault, polymériste lyonnais passionné qui a très fortement contribué aux recherches dans le domaine des thermodurcissables, un sujet d'étude de prédilection...

Résumé Il faut revenir sur l'origine des polymères thermodurcissables ou réseaux polymère qui ont été parmi les premiers décrits comme la galalithe ou la Bakelite® pour comprendre l'intérêt de tels types de polymères dans des domaines d'applications comme l'aéronautique ou l'automobile en tant que composants de matériaux structuraux, mais aussi les enjeux pour la chimie de polymérisation pour répondre à des préoccupations environnementales et faire de ceux-ci des éléments d'une économie circulaire. C'est donc en parcourant l'histoire des thermodurcissables que l'on comprendra les challenges de chimie de tels polymères pour substituer des composés entrant dans la synthèse des monomères comme le bisphénol A pour les résines époxy ou leurs monomères eux-mêmes, comme le formaldéhyde ou le styrène pour les phénoliques et les polyesters insaturés respectivement. Comme pour d'autres types de polymères, les recherches actuelles s'orientent évidemment vers des composés biosourcés, c'est-à-dire issus de ressources renouvelables, et sur leur durabilité en apportant à la fois des capacités d'auto-réparation et de recyclabilité. Cette classe de polymères a également une spécificité, le couplage entre chimie de polymérisation tridimensionnelle et procédé de mise en forme. Dans ce domaine, il faut souligner les travaux récents pour gommer leur frontière avec les thermoplastiques avec les vitrimères et la recherche de polymérisations très rapides pour leur permettre d'être considérés dans des domaines d'applications où les temps de cycle sont courts.

Mots-clés Polymère thermodurcissable, réseau polymère, polymérisation, procédé de mise en forme, auto-réparation, réseau clivable.

Abstract Thermoset polymers for structural applications: past, present, and future

It is necessary to go back to the origin of the thermoset polymers (or polymer networks) which were among the first described such as galalithe or Bakelite® to understand the interest of such types of polymers in application fields such as aeronautics or automotive as components of structural materials, but also the challenges for polymerization chemistry to meet environmental concerns and make them elements of circular economy. It is therefore by going through the history of thermoset materials that we will understand the challenges of the chemistry of such polymers to substitute compounds used in the synthesis of monomers such as bisphenol A for epoxy resins or their monomers themselves such as formaldehyde or styrene for phenolics and unsaturated polyesters, respectively. As for other types of polymers, current research is obviously oriented towards biosourced compounds, *i.e.* from renewable resources, and their durability by providing both self-repair and recyclability capabilities. This class of polymers also has a specificity, *i.e.* the coupling between three-dimensional polymerization chemistry and shaping process. In this field, it is necessary to underline the recent works to erase their frontier with thermoplastics with vitrimers and the search for very fast polymerizations to allow them to be considered in application fields where cycle times are short.

Keywords Thermoset polymer, polymer network, polymerization, processing, self-healing, cleavable network.

Un peu d'histoire... des leçons pour les actions du futur

Un retour sur l'histoire des thermodurcissables semble utile pour mieux comprendre les défis scientifiques et technologiques d'aujourd'hui pour de tels types de polymères qui contribuent au développement durable, comme par exemple en permettant avec les matériaux composites d'alléger les structures automobiles ou aéronautiques.

C'est en 1897 en Allemagne, pour répondre à un concours public – celui de trouver un matériau pour avoir des tableaux d'école non plus noirs mais blancs –, que l'on date la naissance des thermodurcissables avec la solution proposée par Spittler et Krische qui procèdent à une réaction de condensation de la caséine du lait avec le formaldéhyde. C'est pourtant en Grande-Bretagne que l'on baptise alors ce

matériau thermodurcissable du nom de galalithe, qui substitue alors l'ivoire, la corne et l'écaille. Mais c'est réellement au tout début du XX^e siècle, en 1902, que les thermodurcissables apparaissent, puisque Baekeland, inventeur dans le domaine de la photographie, en tentant de substituer des produits à base de gomme, étudie la réaction de condensation du phénol et du formaldéhyde. C'est en comprenant très tôt que pour de tels systèmes réactifs, chimie de polymérisation et conditions de procédé ne peuvent être découplés qu'il réussira là où Bayer en 1872, qui avait pourtant rapporté les caractéristiques des produits de réaction du phénol avec des aldéhydes, avait jugé ces matériaux sans intérêt... La famille des phénoplastes était née et développée industriellement par la General Bakelite Co. dès 1910. Dès son invention, la Bakelite® trouvera des applications dans le domaine du téléphone, de l'électrotechnique, l'automobile, l'industrie

du bois, etc. Les phénoplastes sont aujourd'hui encore largement utilisés puisque les polymères formés possèdent de très bonnes caractéristiques quant à leur résistance au feu et aux substances émises lors de leur combustion.

Après la sortie de la Première Guerre mondiale, Hanns John propose une nouvelle résine thermodurcissable issue de la condensation du formaldéhyde avec l'urée conduisant à des méthylol urées transformées en méthylène urées avec un catalyseur acide, invention qu'il destinait alors à la fabrication de colles et d'apprêts. Cette famille des aminoplastes allait se développer rapidement pour fabriquer les premiers verres organiques résistant aux chocs (Rippert et Pollak, 1920), des poudres moulables à base aqueuse, etc. qui envahiront nombre d'applications comme les colles pour le bois en substitution des colles animales. En 1936, Ciba propose alors des résines mélamine-formol qui sont utilisées pour la première fois, lors de la Seconde Guerre mondiale, comme liant ou matrice associé avec des fibres pour préparer des stratifiés. L'association d'une résine thermodurcissable avec des renforts fibreux allait être le point de départ de la conception de matériaux composites structuraux.

D'autres systèmes thermodurcissables pour applications structurales allaient parallèlement être décrits et développés industriellement. Parmi eux, une famille extrêmement importante puisque largement utilisée encore aujourd'hui, celle des polyesters insaturés. C'est très tôt, en 1894, que Vorländer par réaction d'un glycol et d'un diacide saturé (estérification de l'éthylène glycol par l'acide maléique) prépare le premier polyester insaturé, mais ce n'est qu'en 1936 qu'Ellis Foster, en associant ces polyesters avec le styrène, obtient un polymère réticulé. En 1942 enfin, ces résines sont associées à des fibres de verre, leur permettant de rejoindre le domaine des matériaux composites.

On ne saurait parcourir l'histoire des thermodurcissables sans évoquer les polymères époxy. En 1946, Ciba et Shell présentent simultanément des formulations pour colles structurales, les Araldite®, et pour peintures, respectivement. C'est Schlack d'IG Farben et Castan en Suisse qui, l'un travaillant sur la fixation des colorants et l'autre recherchant un matériau pour les prothèses dentaires, sont en réalité les chimistes à l'origine de cette grande famille de thermodurcissables. Le premier fera réagir des composés époxydés sur des polyamines et le second synthétisera les premiers prépolymères époxy à base de bisphénol A et les fera réagir avec de l'anhydride phtalique. Si les résines acryliques, autres systèmes thermodurcissables photopolymérisables, s'imposeront dans le domaine dentaire, les résines époxy trouveront nombre d'applications dans les peintures, les adhésifs structuraux, et surtout comme matrices de matériaux composites à base de fibres de verre ou de carbone. Ces résines époxy comme celles à base de polyesters insaturés associés au styrène (ou UP, « unsaturated polyester ») permettent en effet de préparer des préimprégnés (dits « stade B ») largement développés pour les UP sous la dénomination de SMC (« sheet molding compound ») qui seront mis en œuvre par compression, cette étape assurant la réticulation du polymère.

La liste d'autres polymères thermodurcissables pour applications structurales est bien entendu plus grande et fait appel à différentes chimies suivant les domaines applicatifs visés : dentisterie (acrylates et méthacrylates réticulables), aéronautique et spatial où des tenues en température élevée sont requises (vinyl-esters, cyanate-esters, benzoxazines, bismaléimides, propargyl).

On reviendra sur les nombreux travaux actuels consacrés à ces grandes familles de thermodurcissables, notamment phénoplastes et aminoplastes, visant à réduire les quantités de monomère libre (formaldéhyde), voire à les substituer, ou comme pour les résines époxy à base de bisphénol A pour répondre aux réglementations européennes, notamment en faisant appel à des composés biosourcés.

Les polymères thermodurcissables : associer nécessairement chimie de polymérisation et procédé

Comme cela a pu être mis en avant, la particularité des polymères thermodurcissables dans leur fabrication n'est pas seulement limitée à une étape de chimie de polymérisation, mais prend aussi en compte des mécanismes thermodynamiques et physiques élémentaires (gélification et vitrification). En effet, contrairement à une polymérisation conduisant à des chaînes macromoléculaires linéaires et/ou branchées pouvant s'écouler en température ou être solubilisées dans un solvant approprié, la polymérisation des systèmes thermodurcissables effectuée sous l'effet de la température ou d'une exposition à un rayonnement (UV, faisceau électronique) conduit à une architecture macromoléculaire insoluble et infusible. Un réseau macromoléculaire assuré par des liaisons covalentes entre les monomères mis en présence est donc formé lors de sa mise en forme elle-même. Les conditions de polymérisation (ou « cuisson ») sont alors essentielles pour maîtriser l'architecture des réseaux, et en conséquence, les comportements physiques comme les propriétés mécaniques des matériaux en résultant [1-2].

Différentes chimies de réticulation peuvent être rencontrées pour ces polymères thermodurcissables de structure possédant au stade final une température de transition vitreuse (T_g) haute, c'est-à-dire supérieure à 120-150 °C. On citera en premier lieu la polymérisation par étape (« step-growth polymerization »), appelée aussi polycondensation ou polyaddition, qui implique la réaction des groupements réactifs de monomères dont l'un présente une fonctionnalité supérieure à 2. Ce type de polymérisation est impliqué pour les systèmes de comonomères époxy-amine et phénoliques, l'homopolymérisation de prépolymères époxy et cyanate-esters. Le réseau se construit alors progressivement par formation de structures branchées réactives de tailles croissantes qui, pour une conversion donnée, se connectent entre elles pour former par percolation un réseau. Cette dernière étape, ou gélification, est essentielle pour comprendre la spécificité de la polymérisation des thermodurcissables puisque le polymère formé à ce point de gel présente une réponse élastique et devient insoluble (figure 1).

Le second mode de polymérisation des systèmes thermodurcissables structuraux implique une polymérisation en chaîne qui fait appel à la génération d'espèces actives, c'est-à-dire des radicaux. Une chaîne primaire est produite à partir des groupes fonctionnels consommés jusqu'à une réaction de terminaison qui conduit à une chaîne primaire désactivée. Des réseaux seront construits à partir de monomères de fonctionnalité égale ou supérieure à 2 et pour une telle polymérisation, les groupements réactifs réagissent seulement avec les sites actifs en fin de chaînes en croissance. En conséquence, comme cela est souvent omis, la construction du réseau final à la topologie hétérogène procède de la réaction entre les microgels formés dès le début de la réaction de polymérisation,

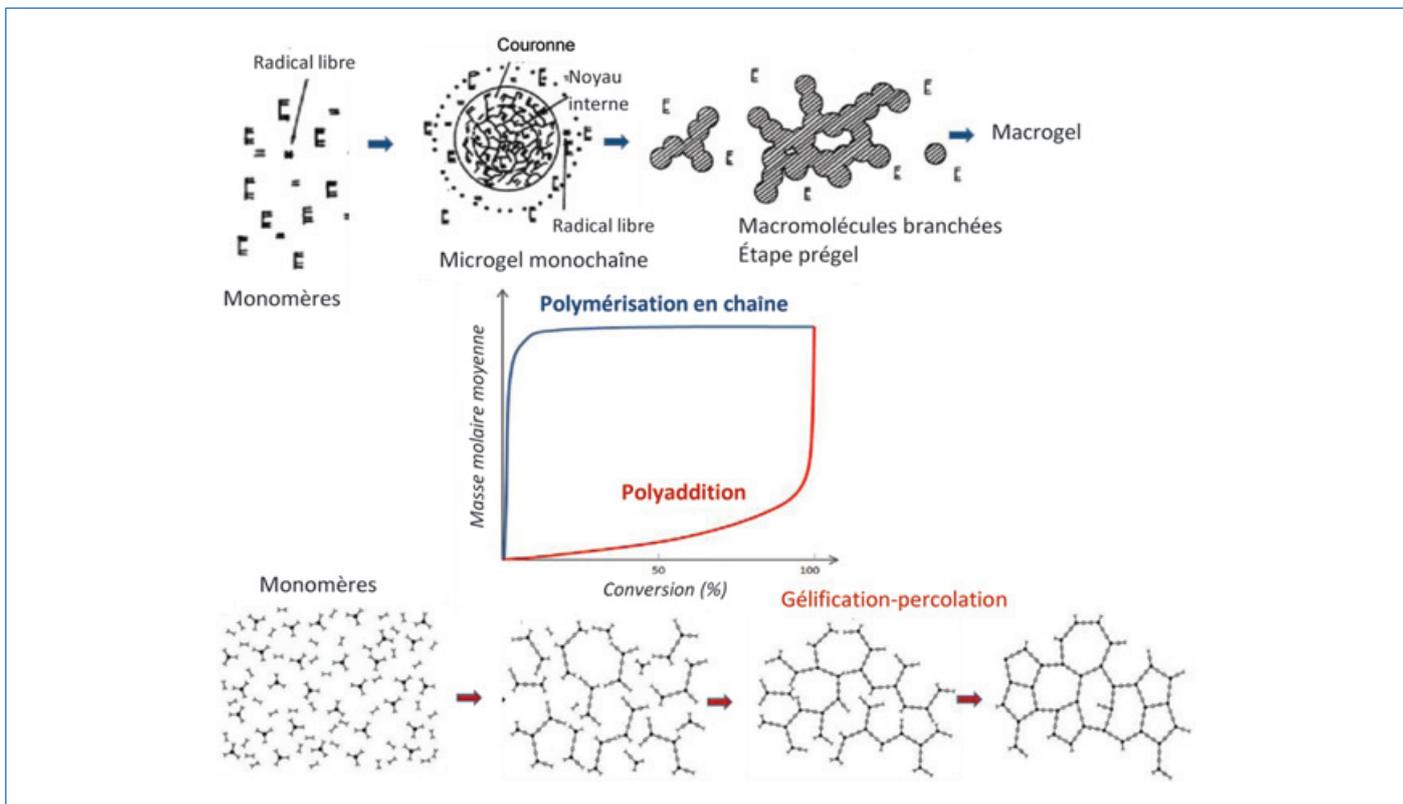


Figure 1 - Mécanismes de polymérisation par étape et en chaîne de systèmes polymères thermodurcissables et leurs conséquences sur la construction du réseau final et le phénomène de gélification (d'après [3]).

La polymérisation en chaîne (au-dessus) procède par formation de microgels (insolubles) hautement réticulés qui percoleront (chimiquement) pour former un réseau final hétérogène. La polymérisation par polyaddition (en dessous) procède par la formation d'espèces branchées qui percoleront (chimiquement) pour former, à un taux de conversion donné défini par la fonctionnalité des monomères, un réseau homogène.

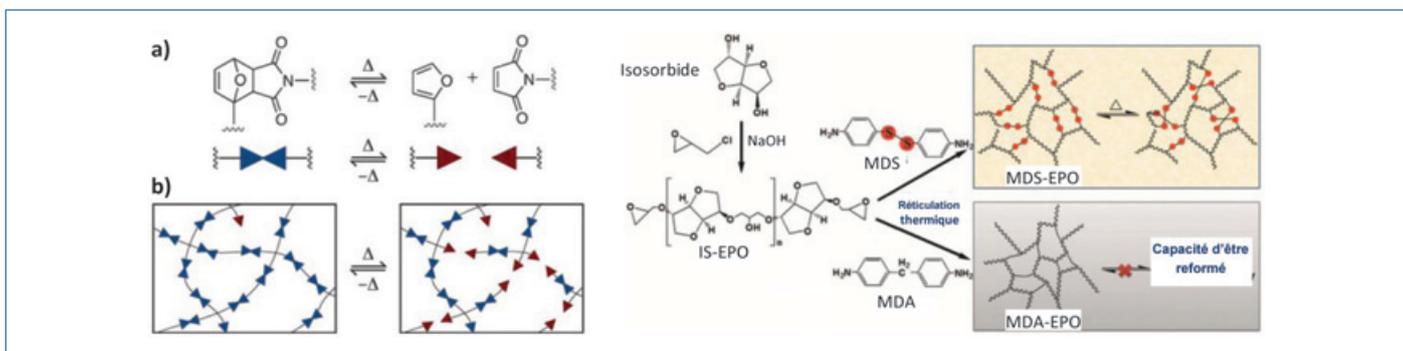


Figure 2 - À gauche : concept de réseaux réversibles préparés par réaction d'un furane et d'un maléimide (a) et leur réversibilité avec la température (b) proposé par C. Bowman et coll. (d'après [3]). À droite : structure de vitrimère époxy biosourcé à partir d'un prépolymère issu de l'isosorbide (se substituant au bisphénol A) avec une réversibilité en température apportée par les ponts disulfure du comonomère diamine comparés à un réseau époxy conventionnel issu de la copolymérisation du même prépolymère qu'au-dessus avec une diamine conventionnelle (d'après [6]).

contrairement aux réseaux de topologie homogène issus d'une polyaddition qui fait intervenir une gélification à une conversion donnée (figure 1) [3].

Depuis deux décennies, des chercheurs ont également proposé des architectures de réseaux aux liaisons réversibles de types supramoléculaires ou dynamiques qui font actuellement l'objet de très nombreux travaux, notamment pour ce qui concerne les vitrimères, terminologie définie par L. Leibler (figure 2) [4-5]. Ces systèmes rapprochent en effet les deux familles de polymères, les thermoplastiques et les thermodurcissables. Des développements sont encore nécessaires pour que de tels réseaux dynamiques répondent au cahier des charges complexe des systèmes réactifs thermodurcissables pour applications structurales qui nécessitent des

chemorhéologies (évolutions de viscosité en fonction de la conversion compatibles avec les procédés de mise en forme), de hautes T_g , mais surtout des tenues en vieillissement hygrothermique et d'adhésion sur fibres de renfort très spécifiques [1].

Répondre aux enjeux environnementaux : des défis pour les polymères thermodurcissables de structure

Les systèmes thermodurcissables pour matériaux structuraux sont face à de réels défis technologiques liés à des requis environnementaux qui ouvrent sur d'intéressantes questions scientifiques et des travaux originaux. En premier lieu, les

contraintes environnementales et de santé comme celles conduisant à réduire les taux de composés volatils émis et de monomère résiduel présent dans les polymères finaux (styrène résiduel pour les polyesters insaturés et formaldéhyde pour les résines phénoliques) ou à s'affranchir de l'utilisation de certains composés chimiques pour la préparation des monomères ou oligomères (bisphénol A pour les systèmes époxy), constituent un domaine d'étude à la fois au sein des laboratoires de recherche et dans l'industrie.

Par nature, les polymères thermodurcissables étant infusibles et insolubles, ils ne peuvent pas être aussi simplement recyclés que les polymères thermoplastiques. L'utilisation de résines thermodurcissables à large échelle comme dans le cas de matériaux composites pour pales d'éoliennes, de structures aéronautiques, de carrosseries automobiles ou pour la construction navale, impose de travailler sur des procédés chimiques de dépolymérisation, mais aussi sur une conception d'architectures qui à l'échelle moléculaire introduiront une réversibilité permettant leur recyclage.

De plus, la polymérisation des systèmes thermodurcissables de structure requiert le plus souvent lors de leur étape de mise en forme une énergie thermique importante qu'il convient de réduire le plus possible tout en conservant les propriétés finales notamment thermomécaniques. Ainsi, en particulier pour permettre leur utilisation dans des secteurs où les temps de cycle doivent être raccourcis comme dans l'automobile, d'intenses travaux de recherche et de développement sont dédiés à la préparation de systèmes très réactifs (dits « fast-cure »). L'essor des techniques de fabrication additive conduit également à s'intéresser à des résines photopolymérisables utilisables pour des matériaux structuraux comme des composites (figure 3a).

Substituer certains monomères ou réduire les quantités de monomère libre, des solutions potentiellement apportées par des monomères biosourcés

C'est certainement dans le domaine des résines phénoliques que la pression réglementaire a le plus poussé les polyméristes à rechercher des conditions de synthèse conduisant à de très faibles quantités de monomère résiduel comme le formaldéhyde ou des composés initiaux comme le phénol dans les matériaux finaux. En effet, pour ces polymères très largement utilisés dans l'industrie du bois et du collage, une

concentration maximale de 0,1 % en formaldéhyde libre est attendue par l'agence européenne ECHA, ce qui implique de travailler à plus long terme à sa substitution.

Des composés issus de la biomasse se présentent comme d'excellents candidats pour substituer de tels composés. En effet, le principal composant de la biomasse lignocellulosique, la lignine, avec sa structure phénolique proche des composés de synthèse, est alors un potentiel substitut du phénol comme le cardanol, l'acide gallique, etc. Pour le formaldéhyde, seuls des composés suffisamment réactifs comme l'hydroxyméthylfurfural (5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde), le furfural (furan-2-carbaldéhyde), le téréphtalaldéhyde et l'éthanedial (glyoxal) peuvent être retenus. Quelques substitutions pertinentes du phénol et du formaldéhyde par des composés issus de la biomasse sont rapportées dans le *tableau 1* [6]. Si des solutions existent à travers des composés biosourcés et les modifications chimiques nécessaires pour leur conférer une réactivité suffisante, il reste absolument nécessaire de travailler sur des voies de modification compétitives en termes d'impact environnemental et de coût afin d'obtenir des réseaux finaux aux propriétés physiques au moins égales, voire supérieures aux solutions existantes.

Depuis plus d'une décennie, les systèmes époxy sont eux aussi au cœur de nombreuses recherches, notamment pour s'affranchir de l'utilisation de prépolymères de type diglycidyl éther du bisphénol A, c'est-à-dire préparés à partir de l'épichlorhydrine et du bisphénol A identifié comme perturbateur endocrinien. C'est naturellement vers des briques biosourcées comme l'isosorbide, la vanilline, l'eugénol, etc. que se sont orientés les travaux des chercheurs. Si pour des applications structurales nécessitant des propriétés thermomécaniques importantes, des composés comme les huiles végétales présentent peu d'intérêt, les études se sont orientées sur les molécules plateformes avec cycles comme l'isosorbide, les furaniques, la vanilline, les tannins ou la lignine. À la fois des monomères époxydés et des comonomères ou durcisseurs biosourcés sont proposés [7-8] (figure 4). Là encore, de nombreux travaux restent nécessaires pour apporter des solutions biosourcées répondant aux nombreuses caractéristiques des polymères thermodurcissables structuraux (par exemple leur comportement en milieu humide sur des temps longs), mais également réduisant les impacts des étapes de fonctionnalisation des molécules plateforme

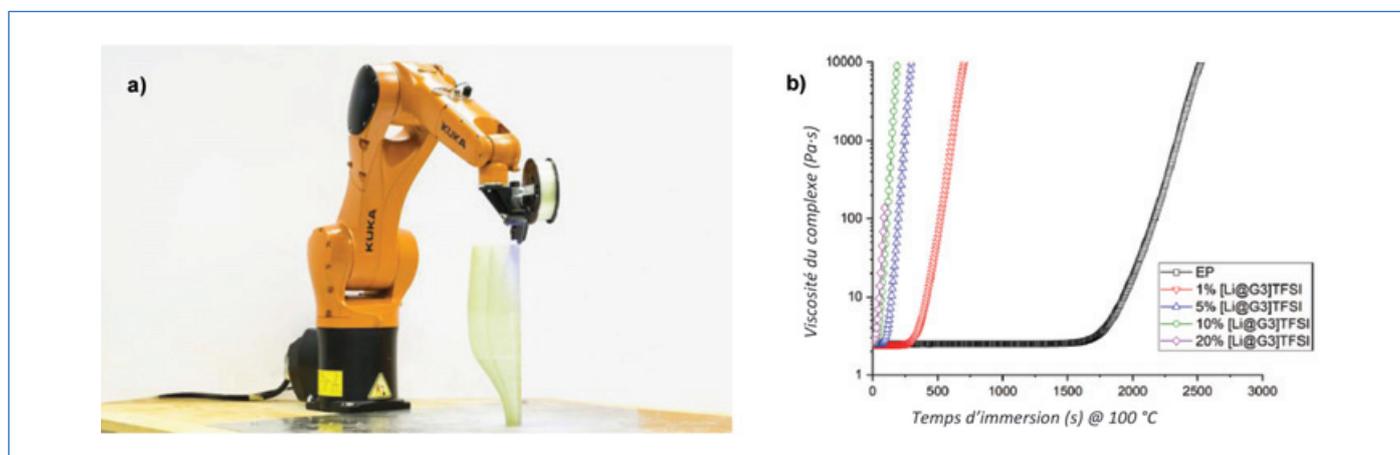


Figure 3 - a) Impression 3D de matériaux composites à base de fibres de verre par polymérisation *in situ* d'une résine thermodurcissable photopolymérisable (robot multi-axe d'environ 1,5 m de hauteur pour le placement de fibre, ici de verre) (www.3dnatives.com). (b) Évolution de la viscosité de systèmes réactifs époxy-amine sans et avec présence d'un liquide ionique de type lithium-bis(trifluorométhanesulfonyle) imide [Li@G3]TFSI utilisé pour accélérer la réaction (l'augmentation brutale de la viscosité est associée à la gélification – formation d'un réseau tridimensionnel) [11].

Tableau I - Substituants biosourcés du phénol et du formaldéhyde pour des résines phénoliques (d'après [6]).

^aLes résines de type novolaques sont préparées par catalyse acide et les résols par catalyse basique. ^bSous forme d'une pâte solvantée.

Substituants du phénol	Type de résine PF ^a	% substitution
Issus de la lignine		
Lignine kraft	Résol	25-90
Lignine de paille de blé ^b	Résol	50-70
Lignine de pin ^b	Résol	25-75
Lignine de canne de maïs	Résol	100
Ammonium lignosulfonate méthylolé résineux	Résol	30
Lignine traitée par hydrolyse enzymatique	Novolaque	55
Lignine de pin kraft, soude/ anthraquinone lignine de lin et lignine kraft sulfonée	Novolaque	25-45
Issus des tannins		
Tannin de vallonées	Résol	30
Tannin	Résol	20
Tannins condensés	Résol	10-30
Tannins de châtaigne	Résol	30
Tannins de mélèze	Résol	30
Tannins de châtaigne	Novolaque	4-40
Substituants du formaldéhyde		
5-(Hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde	Novolaque	100
Furan-2-carbaldéhyde	Résol	100
Éthanedial	Résol	100

qui influent fortement l'analyse du cycle de vie des solutions biosourcées.

Réduire le cycle de mise en forme des matériaux à base de systèmes réactifs thermodurcissables et répondre à de nouveaux procédés comme ceux de fabrication additive (impression 3D)

Le développement des matériaux composites à base de matrices thermodurcissables qui permettent un allègement des structures et en conséquence contribuent à diminuer la production de CO₂ connaît un fort intérêt industriel. Dans des secteurs de grand volume comme l'automobile où le temps de cycle doit être court, contrairement à un secteur comme celui de l'aéronautique, leur déploiement reste un véritable défi technologique qui nécessite de se pencher sur des questions scientifiques relatives à la réactivité des systèmes. Une mise en forme plus rapide, c'est-à-dire de quelques minutes pour l'étape de polymérisation, est en particulier recherchée pour les formulations époxy qui sont les plus utilisées pour les matériaux composites avec des procédés comme le moulage par transfert de résine sous haute pression (« resin transfer molding », RTM) [9]. Des solutions peuvent être apportées en s'intéressant à la catalyse de polymérisation tout en conservant les caractéristiques requises notamment pour la mise en forme (viscosité pour imprégnation et profil d'augmentation de viscosité en accord avec les paramètres de procédé, comportement

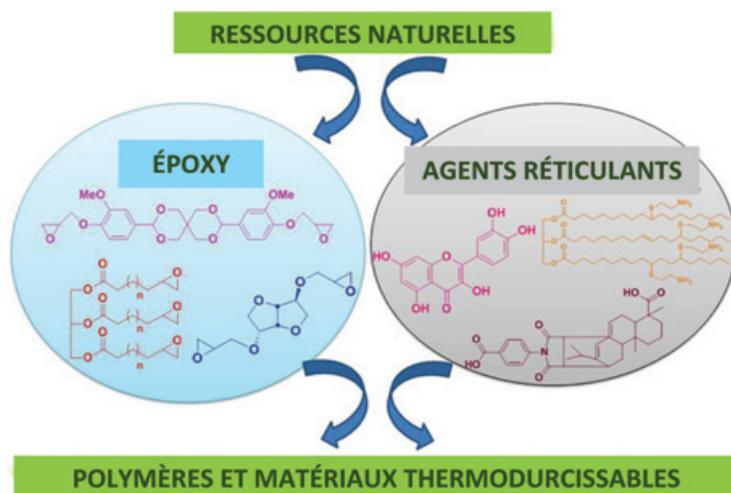


Figure 4 - Monomères époxy et agents réticulants (ou durcisseurs) biosourcés issus de la biomasse pour la préparation de polymères thermodurcissables de type époxy [8].

thermomécanique final, etc.). Des fragments de masse molaire et de fonctionnalité parfaitement contrôlés sont alors issus de l'étape de dépolymérisation permettant de reformer le réseau initial aux propriétés chimiques et thermomécaniques identiques. Par exemple, pour les systèmes époxy, des dérivés de type imidazole sont proposés pour réticuler ces formulations en quelques minutes en induisant une polymérisation en chaîne anionique des groupements époxy [10], mais de nombreux autres composés restent encore à explorer. De même, d'autres approches sont en cours de développement comme celles intégrant des liquides ioniques qui, outre leur pouvoir catalytique, peuvent introduire de nouvelles fonctionnalités [11-12] (figure 3b).

Apporter par la chimie une aptitude à la recyclabilité des polymères thermodurcissables

La chimie propose depuis de nombreuses années des méthodes de dépolymérisation des polymères thermodurcissables, notamment pour les polyesters insaturés très largement utilisés dans la construction nautique et l'automobile sous forme de préimprégnés de type SMC (« sheet molding compounds »). Ainsi, des procédés d'hydrolyse, de solvolysse ou de glycolyse sont proposés, mais ceux-ci nécessitent des temps relativement longs de traitement : 6 h environ dans des mélanges de solvants – butanone/eau – à haute température sous pression pour une hydrolyse effectuée à 260 °C généralement, 48 h pour l'hydrolyse en milieu KOH/éthanol à 85 °C, 6 h pour la glycolyse effectuée sous pression en présence d'un catalyseur de transestérification. Une dépolymérisation par catalyse enzymatique est également possible en milieu aqueux ou organique, mais celle-ci requiert aussi de longues durées de traitement. La solvolysse est aussi pratiquée pour des réseaux époxy en présence de solvants polaires à 140-180 °C sous agitation mécanique intense. Si tous ces procédés offrent des solutions de recyclage industrialisables, en particulier dans le domaine des matériaux composites fibreux où une valorisation des fibres de carbone est intéressante, ceux-ci restent très énergivores, présentent des rendements assez peu élevés et nécessitent souvent d'importantes quantités de catalyseur. De plus, la plupart d'entre eux ne conduisent qu'à des sous-produits comme des oligomères de faibles masses pouvant entrer dans des synthèses de polymères de moindres performances. Afin de répondre à une approche plus circulaire pour de tels matériaux polymères thermodurcissables de

structure, les chimistes s'attachent désormais à l'étape de conception à l'échelle moléculaire pour développer des architectures macromoléculaires avec des liaisons clivables [13-14] (figure 5).

Apporter via la chimie des fonctionnalités comme l'auto-cicatrisation, la mémoire de forme, etc.

Pour nombre d'applications de polymères thermodurcissables structuraux, si le comportement thermomécanique (T_g , module en fonction de la température et résistance à la propagation de fissures) est une caractéristique essentielle, d'autres propriétés physiques sont requises comme des propriétés optiques ou de résistance au feu. De plus, pour répondre à des attentes liées au développement durable, des capacités d'auto-réparation et de réponse à des stimuli extérieurs comme pour des comportements de mémoire de forme seraient nécessaires. Pour cela, la prise en compte de l'ensemble des échelles spatiales du matériau doit être considérée, notamment l'échelle nanométrique comme l'avait proposé pour les réseaux polymère Pierre-Gilles de Gennes [15]. Des voies de nanostructuration des réseaux thermodurcissables ont été proposées en faisant appel à des comonomères cristaux liquides di-époxy et diamines

[16] et plus largement à des copolymères à blocs (BCP) [2, 17-18]. Pour cette dernière voie procédant soit de la polymérisation tridimensionnelle de systèmes réactifs en présence de structures nanométriques issues de l'auto-assemblage de BCP, soit d'un mécanisme de microséparation de phases (en réalité ici de nanoséparation de phases) en cours de polymérisation (RIMPS, « reaction induced microphase separation »), des nanostructurations sphériques, lamellaires, cylindriques ou co-continues des réseaux peuvent être obtenues (figure 6). De telles nanostructurations conduisent à des comportements mécaniques intéressants, notamment à l'impact, en activant des mécanismes de renforcement multiples [2].

D'autres fonctionnalités peuvent être introduites par une construction appropriée des architectures macromoléculaires des réseaux. En particulier, afin de concevoir des matériaux composites à matrice thermodurcissable « intelligents » (« smart materials »), de nombreux travaux sont consacrés aux propriétés de mémoire de forme (« shape memory »). Les polymères à mémoire de forme peuvent adopter une ou plusieurs formes temporaires stables et retrouver leur forme originale ou temporaire sous l'effet d'un stimulus externe : température, conditions environnementales, y compris l'exposition à un rayonnement ou l'application

d'une déformation mécanique. Dans le cas des polymères thermodurcissables de structure, l'effet de mémoire de forme est particulièrement étudié en température en faisant appel au phénomène de transition vitreuse pour contrôler la température de transformation [19]. La capacité de nombre de réseaux époxy à présenter un tel comportement est souvent obtenue puisque dans l'état temporaire, les chaînes entre nœuds prennent des conformations permettant d'accommoder une déformation avec une énergie stockée restituée quand le réseau n'est plus sollicité et chauffé au-dessus de T_g . Ces réseaux sont alors utilisés pour concevoir des matériaux composites à mémoire de forme. Les vitrimères évoqués plus haut, faisant intervenir des réactions d'échange, ouvrent une nouvelle classe de réseaux à mémoire de forme.

L'auto-réparation des polymères thermodurcissables de structure, c'est-à-dire des réseaux de haute densité de réticulation et donc de haute température de transition vitreuse, est également une propriété recherchée pour contribuer à la durabilité des structures qui font appel à eux. De nombreuses solutions ont été rapportées et font encore l'objet d'intenses travaux. On en distinguera trois types :

- Extrinsèque, où l'agent cicatrisant (monomère) et le catalyseur (ou un comonomère) sont présents sous forme de capsules rompues lors de la propagation d'une fissure ;
- Extrinsèque, avec une présence de vascularisations faites de fibres creuses apportant l'agent cicatrisant (monomère) et le catalyseur (ou un comonomère) ;
- Intrinsèque, où la cicatrisation intervient par réorganisation des fins de chaînes sous l'effet d'un stimulus externe (figure 7).

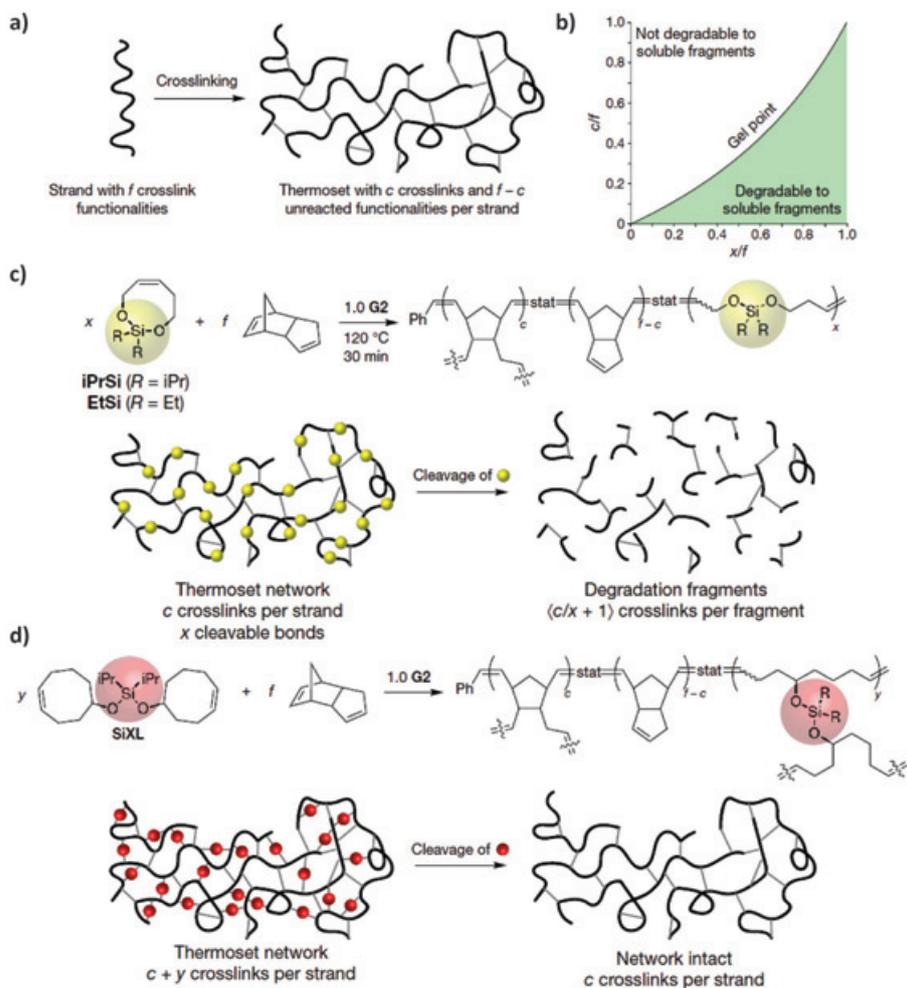


Figure 5 - Concept de réseaux polymères clivables : a) réseaux conventionnels non réversibles (réticulation covalente non réversible) ; b) modèle de prédiction du nombre d'unités monomère clivables vs. nœuds de réticulation non clivables pour conduire à des fragments solubilisables – la gélification correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel non soluble ; c) copolymères à base de monomères de type silyl éther (iPrSi) et de norbornènes préparés par polymérisation ROMP (segment clivable entouré en jaune dans la chaîne) ; d) copolymérisation d'un réticulant silyl éther (SiXL) avec les norbornènes introduisant des sites clivables entre chaînons polynorbornène (entourés en rose dans la chaîne) [13].

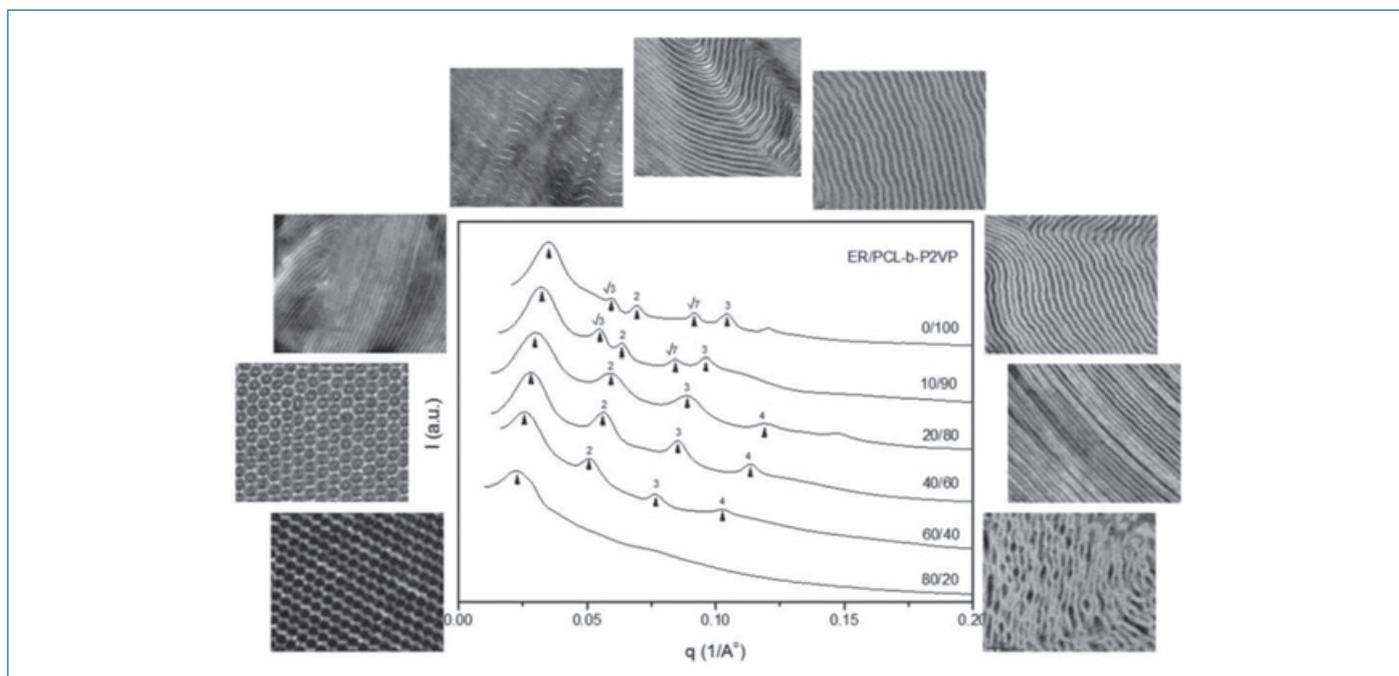


Figure 6 - Réseaux époxy nanostructurés issus d'un mécanisme de microséparation de phases en cours de polymérisation de copolymères à blocs amphiphiles poly(ϵ -caprolactone)-b-2vinylpyridine(PCL-b-P2VP) [18].

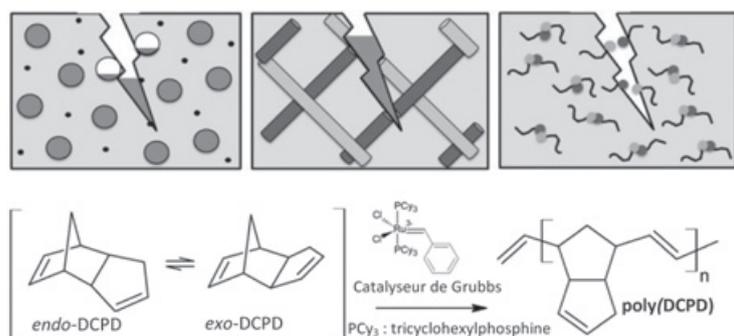


Figure 7 - En haut : types de stratégies de cicatrissage de réseaux therm durcissables de haute densité de réticulation. En bas : polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP) de dicyclopentadiène (DCPD) endo et exo avec catalyseur de Grubbs [20].

Ainsi, de nombreuses chimies peuvent être mises en jeu :

- Des réactions non réversibles, comme une polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP), de polyaddition, des polymérisations radicalaires ou de chimie « click » utilisées essentiellement pour une cicatrissage extrinsèque ;
- La formation de liaisons covalentes réversibles comme par réaction de Diels-Alder, de formation de liaisons sulfure photo-réversibles, des réactions thiol-sulfure ou imidazole-isocyanate, de transestérification, de transimination, etc. appliquée pour une cicatrissage intrinsèque et adaptée à chaque type de réseau à cicatrifier.

Ces approches ont été récemment enrichies avec l'apport des vitrimères. Bien entendu, les voies de cicatrissage intrinsèque présentent le plus grand intérêt pratique puisque des cicatrissages successives peuvent être prises en charge.

[1] *Thermosets – Structure, Properties, and Applications*, 2nd ed., Q. Guo (ed.), Elsevier, **2018**.

[2] *Epoxy Polymers: New Materials and Innovations*, J.-P. Pascault, R.J.J. Williams (eds), Wiley-VCH, **2010**.

[3] K. Dušek, J. Somvarky, Network formation theories and their application to industrial systems of importance, in *Synthesis, Characterization, and Theory of Polymeric Networks and Gels*, S.M. Aharoni (ed.), Plenum Press, **1992**.

[4] C.J. Kloxin, T.F. Scott, B.J. Adzima, C.N. Bowman, Covalent adaptable networks (CANs): a unique paradigm in cross-linked polymers, *Macromolecules*, **2010**, *43*, p. 2643-53.

[5] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, Silica-like malleable materials from permanent organic networks, *Science*, **2011**, *334*, p. 965-968.

[6] P.R. Sarika, P. Nancarrow, A. Khansaheb, T. Ibrahim, Bio-based alternatives to phenol and formaldehyde for the production of resins, *Polymers*, **2020**, *12*, p. 2237-61.

[7] Z. Ma, Y. Wang, J. Zhu, J. Yu, Z. Hu, Bio-based epoxy vitrimers: reprocessability, controllable shape memory, and degradability, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2017**, *55*, p. 1790-99.

[8] R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin, J.-P. Pascault, Biobased thermosetting epoxy: present and future, *ACS Chem. Rev.*, **2014**, *114*, p. 1082-1115.

[9] J.C. Capricho, B. Fox, N. Hameed, Multifunctionality in epoxy resins, *Polym. Rev.*, **2020**, *60*, p. 1-41.

[10] K. Kudo, M. Furutani, K. Arimitsu, Imidazole derivatives with an intramolecular hydrogen bond as thermal latent curing agents for thermosetting resins, *ACS Macro. Lett.*, **2015**, *4*, p. 1085-88.

[11] N. Hameed *et al.*, Rapid cross-linking of epoxy thermosets induced by solvate ionic liquids, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, *2*, p. 2651-57.

[12] T.K.L. Nguyen, S. Livi, B.G. Soares, S. Pruvost, J. Duchet-Rumeau, J.-F. Gérard, Ionic liquids: a new route for the design of epoxy networks, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016**, *4*, p. 481-490.

[13] P. Shieh *et al.*, Cleavable comonomers enable degradable, recyclable thermoset plastics, *Nature*, **2020**, *583*, p. 542-555.

[14] P.R. Christensen, A.M. Scheuermann, K.E. Loeffler, B.A. Helms, Closed-loop recycling of plastics enabled by dynamic covalent diketoenamine bonds, *Nat. Chem.*, **2019**, *11*, p. 442-448.

[15] P.-G. de Gennes, Possibilités offertes par la réticulation de polymères en présence d'un cristal liquide, *Phys. Lett. A*, **1969**, *28*, p. 725-726.

[16] H.-J. Sue *et al.*, Morphology of liquid crystalline epoxy composite matrices based on the diglycidyl ether of 4,4'-dihydroxy- α -methylstilbene, *Polymer*, **1998**, *39*, p. 4707-14.

[17] S. Ritzenthaler, F. Court, L. David, E. Girard-Reydet, L. Leibler, J.-P. Pascault, ABC triblock copolymers/epoxy-diamine blends. 1. Keys to achieve nanostructured thermosets, *Macromolecules*, **2002**, *35*, p. 6245-54.

[18] N.V. Salim, N. Hameed, B.L. Fox, T.L. Hanley, Novel approach to trigger nanostructures in thermosets using competitive hydrogen-bonding-induced phase separation (CHIPS), *Macromolecules*, **2015**, *48*, p. 8337-45.

[19] J. Karger-Kocsis, S. Kéki, Review of progress in shape memory epoxies and their composites, *Polymers*, **2018**, *10*, 34.

[20] K. Urdl *et al.*, Self-healing of densely crosslinked thermoset polymers: a critical review, *Prog. Org. Coat.*, **2017**, *104*, p. 232-249.

Jean-François GÉRARD,

Professeur, UMR 5223 CNRS – Ingénierie des Matériaux Polymères, Université de Lyon – INSA de Lyon, Villeurbanne.

*jean-francois.gerard@insa-lyon.fr

Les polymères biosourcés, vecteurs d'innovations et acteurs d'un développement durable

Résumé Acteurs d'un développement durable et porteurs de nombreuses innovations récentes, les polymères biosourcés sont le domaine des matériaux polymères qui a l'une des plus fortes dynamiques, avec des croissances s'écrivant à deux chiffres. Ce domaine qui s'inscrit dans des attentes sociétales et environnementales est présenté ici par le biais de nombreux exemples. Il s'intègre dans une chaîne de valeurs qui part de la ressource (biomasse) et va jusqu'aux produits finis. Ces matériaux se retrouvent de plus en plus souvent dans la vie de tous les jours, dans de multiples secteurs et applications.

Mots-clés Polymère, biosourcé, biomasse, biodégradable, réseau adaptable covalent, vitrimère.

Abstract **Biobased polymers: vectors of innovation and players in sustainable development**

Biobased polymers, actors of a sustainable development and vectors of many recent innovations, is the field of polymer materials which has one of the strongest dynamics with growth rates in double digits. This field, which is in line with societal and environmental expectations, is presented here through numerous examples, integrating the chain value starting from the resource (biomass) till end products. Indeed, these materials are found more and more often in everyday life, in a wide range of sectors and applications.

Keywords **Polymers, biobased, biomass, biodegradable, adaptable covalent network, vitrimer.**

Les polymères biosourcés sont par définition des polymères partiellement ou totalement biosourcés, c'est-à-dire obtenus à partir d'une ressource renouvelable, la biomasse, qui est l'ensemble de la matière organique produite par des organismes vivants (d'origine animale ou végétale et par les microorganismes). Il faudra se référer à trois numéros récents de *L'Actualité Chimique* pour retrouver les différentes notions de base, structures chimiques, et les avantages et applications de ces polymères [1-3]. Dans ce domaine, il existe beaucoup de confusion entre « polymères biosourcés » et « polymères biodégradables », certains polymères biosourcés étant aussi biodégradables (cas de l'amidon ou de l'acide polylactique (PLA)). Le caractère biosourcé fait notamment référence à l'origine des atomes, et notamment des carbones de ces matériaux (carbone biogénique avec une teneur en C_{14} positive). À l'opposé, le caractère biodégradable fait référence à une des fins de vie potentielles de ces matériaux, qui s'ajoute à la liste des autres fins de vie conventionnelles potentielles (recyclage, valorisation thermique...).

Ce secteur de recherche s'est très fortement développé depuis l'aube de ce nouveau millénaire, notamment dans un contexte de chimie verte, de développement durable, de préservation de l'environnement et de bioéconomie favorable. Aussi, la très grande majorité des laboratoires de recherche sur les polymères en France aborde maintenant ce thème très porteur dans au moins un de leurs axes de recherche. Cet élan global est relativement récent, hormis pour quelques rares laboratoires historiques de l'INRAE (anciennement INRA) ou du CNRS, unités de recherche mixtes (UMR) ou propres, tels que le CERMAV à Grenoble. Cependant, l'industrie s'était intéressée à la production de polymères biosourcés depuis bien plus longtemps, même si celle-ci a plus particulièrement progressé depuis une décennie. Selon une étude très récente du Nova-Institute, les croissances dans ce secteur s'écrivent souvent à deux chiffres, avec une production mondiale estimée en 2019 aux environs de 4 Mt, issue de 5 Mt de biomasse traitée [4]. Cependant, elle ne représente pas plus d'environ 1 % de la production mondiale de polymères. Les polymères biosourcés

n'ont donc pas pour vocation de remplacer l'ensemble des polymères d'origine purement fossile et restent des polymères de niche, même s'ils sont utilisés dans quasiment tous les secteurs industriels. Il est à noter que les pays européens, qui ne produisent à l'origine qu'environ 20-25 % de ces polymères, sont un de leurs principaux marchés, avec un effort de R & D croissant. La recherche européenne dans ce domaine fait en effet référence dans le monde, notamment sous l'impulsion de l'Europe avec de très nombreux projets financés dans le cadre des grands programmes de recherche (H2020, H2020-BBI...), souvent associés à la bioéconomie. En France, de très nombreuses structures accompagnent la recherche dans ce domaine, comme IAR, le pôle de compétitivité de rang mondial de la bioéconomie. Ce thème relève de nombreux autres pôles de compétitivité, d'instituts Carnot et de divers organismes (Ademe).

Les polymères biosourcés, acteurs d'un développement durable

À l'analogie des raffineries conventionnelles qui traitent de ressources fossiles (pétrole, gaz...), il existe des bioraffineries dans lesquelles on retrouve en entrée diverses biomasses qui sont ensuite transformées par voies physiques, chimiques et/ou biochimiques (biotechnologies blanches). Ces biomasses sont souvent spécifiques et issues de la production de plantes annuelles (blé, maïs...) ou de l'exploitation des forêts et du bois. Pour conduire à des entités industrielles économiquement viables, l'ensemble des coproduits générés sont valorisés pour des secteurs tels que l'énergie, la chimie, les matériaux et l'alimentation humaine et animale. On produit donc à la fois des composés en faibles volumes, souvent à forte valeur ajoutée, et d'autres à plus gros tonnages, souvent à plus faible valeur ajoutée.

Les polymères biosourcés sont ainsi constitués (en intégralité ou en partie) de carbone renouvelable, réduisant d'autant l'utilisation de carbone fossile et le relargage en fin de vie de CO_2 d'origine fossile, et diminuant l'effet de serre global.

Cependant, la teneur en carbone renouvelable n'est pas nécessairement synonyme d'un gain en termes d'impact environnemental, car on doit prendre en compte l'analyse globale du cycle de vie (ACV) avec notamment les impacts générés par la production de la biomasse (cultures, mécanisation, irrigation, intrants chimiques, collecte...). Ainsi, certaines cultures peuvent générer beaucoup plus d'impacts que d'autres, et par voie de conséquence, conduire à l'élaboration de polymères biosourcés présentant des impacts environnementaux importants. Le choix des cultures est donc très important et démontre notamment tout l'intérêt de la valorisation de coproduits agricoles en chimie et dans les bioraffineries.

Pour simplifier, il existe deux grandes stratégies pour obtenir des polymères biosourcés : par bioproduction de (bio)macromolécules qui ont des architectures proches des polymères finaux visés, ou par biosynthèse de molécules de petite taille que l'on va associer entre elles par voie chimique (polymérisation) pour produire des architectures macromoléculaires spécifiques. Suivant la première stratégie, au sein des bioraffineries, des polymères biosourcés peuvent être directement produits et/ou extraits de la biomasse ; c'est le cas par exemple des polysaccharides ou des polymères bactériens tels que les polyhydroxyalcanoates (PHA), qui sont des polyesters. Cette extraction peut être suivie ou non de modifications chimiques comme c'est souvent le cas pour les polysaccharides pour produire des dérivés (ex. : acétate de cellulose). Pour la seconde stratégie et à l'identique des polymères d'origine fossile, le choix des synthons (« building blocks ») – briques moléculaires de base (analogie avec des briques de Lego®) permettant de faire de grands ensembles (macro)moléculaires lorsqu'elles sont associées – est fondamental dans les schémas stratégiques d'élaboration d'un grand nombre de polymères biosourcés et matériaux (figure 1). De plus en plus souvent, les polymères sont synthétisés à partir de synthons biosourcés, combinés ou non à des

synthons fossiles. Au-delà de leur utilisation en tant que monomères, les synthons sont aussi souvent des molécules plateformes, à partir desquelles on va pouvoir élaborer d'autres molécules par voie chimique ou biochimique [5]. Les stratégies de production de synthons s'inscrivent dans des schémas économiques globaux en relation avec des agricultures et des agroindustries régionales ou nationales. Ainsi par exemple, le Département de l'énergie des États-Unis (DoE) a sélectionné dès 2004 une douzaine de synthons biosourcés stratégiques grâce à une approche de plateforme (figure 2) [5]. L'idée était de stimuler la production des molécules biosourcées sur le sol américain, dans des bioraffineries locales, pour fournir l'industrie en substitution ou en complément aux molécules fossiles et en relation avec l'économie du pays. Ces molécules portent pour la plupart des groupements réactifs tels que des doubles liaisons, fonctions hydroxyle ou acide carboxylique, ce qui va permettre de les associer entre elles (liaisons covalentes...) et d'ouvrir de grands domaines applicatifs (solvants, additifs, matériaux). Cette liste de base a été plus récemment complétée en ajoutant d'autres molécules stratégiques telles que l'éthanol [6]. Au-delà de l'aspect solvant, on peut obtenir de l'éthylène par déshydratation de l'éthanol, ce qui permet de produire du polyéthylène biosourcé dans des unités de production conventionnelles, à l'exemple de ce qui est développé industriellement au Brésil en partant de la canne à sucre.

Dans le domaine des synthons, il existe deux grandes stratégies. Dans la première, la voie mimétique, avec des « copier-coller » de molécules fossiles existantes comme dans le cas de l'éthylène biosourcé, les schémas de développement sont relativement courts ; les unités de production sont prêtes et les marchés sont potentiellement existants avec un risque limité. Dans la seconde, on développe de nouvelles molécules pour lesquelles on devra démontrer leurs propriétés et avantages et pour lesquelles il va falloir créer l'ensemble de la chaîne industrielle et de valeur jusqu'au consommateur.

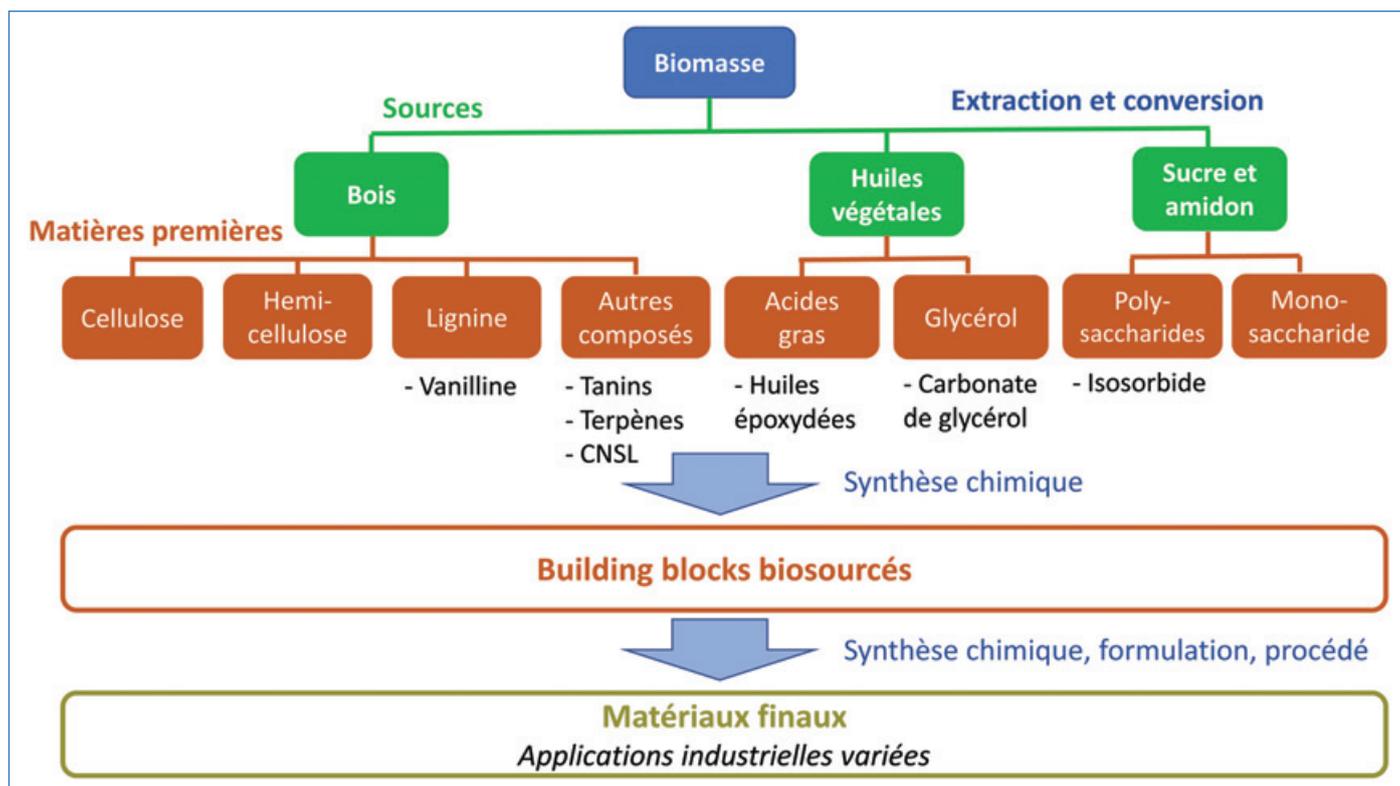


Figure 1 - De la biomasse aux matériaux polymères finaux avec les synthons (« building blocks ») comme intermédiaires (CNSL : huile de coque de noix de cajou).

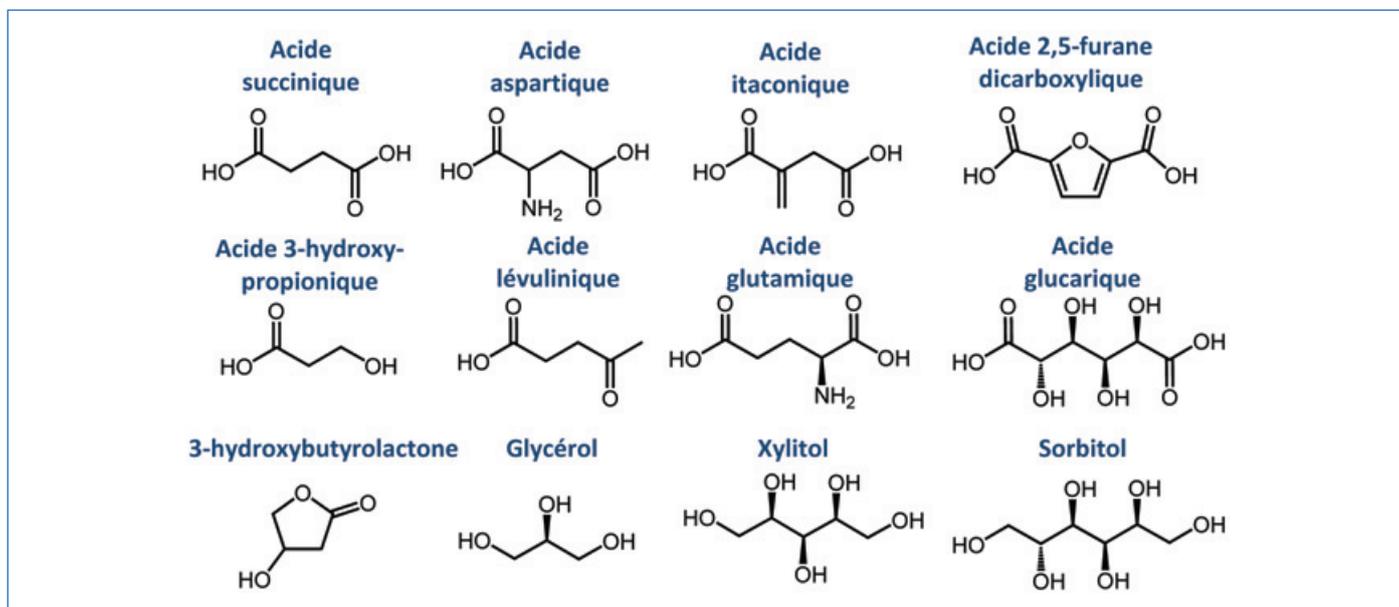


Figure 2 - Structures chimiques des principaux synthons biosourcés (top 12) sélectionnés par le DoE (E.-U.) en 2004.

On a ainsi vu apparaître sur le marché de « nouveaux » synthons disponibles à grande échelle tels que l'isosorbide [3] qui est produit industriellement en France par Roquette Frères à partir de sorbitol (figure 2), une molécule biosourcée importante largement obtenue à partir d'amidon [7], ou des dérivés furaniques qui permettent d'envisager par exemple la production d'un substitut au PET totalement biosourcé, avec la production de poly(éthylène furanoate) (PEF) à partir d'acide 2,5-furane dicarboxylique (figure 2) obtenu à partir de cellulose ou d'hémicellulose. Ces nouveaux synthons biosourcés permettent notamment de synthétiser de nouvelles architectures macromoléculaires et d'offrir, comme le montre le cas du PEF, de nouveaux polymères ayant des propriétés spécifiques, avec le potentiel d'ouvrir de nouveaux marchés.

Cependant, dans la mesure où la dangerosité des substances chimiques est liée à leur structure, et non à leur origine, des substances d'origine naturelle peuvent aussi présenter des dangers ; la naturalité ne garantit en effet en rien l'innocuité. Ainsi, les synthons biosourcés produits par voie mimétique présentent les mêmes dangers que leurs équivalents fossiles ; l'épichlorohydrine biosourcée issue de la glycérine d'huile végétale est tout aussi cancérigène que son équivalent fossile issu du propylène. En revanche, pour la voie conduisant à de nouvelles molécules, la R & D s'attache à sélectionner les substances biosourcées les moins dangereuses.

Le secteur des polymères biosourcés est un cas d'école de l'association de deux domaines scientifiques, aux cultures sensiblement différentes, qui pendant longtemps ont peu communiqué entre eux : la chimie des matériaux et la biologie/biochimie. Au-delà des demandes du marché et des attentes sociétales en faveur de l'environnement, le développement et l'innovation dans le domaine des polymères biosourcés sont de plus en plus catalysés par l'association entre les domaines de la chimie (Chem) et des biotechnologies (Biotech) : on parle d'approche « Chem-Biotech ». En contraste, et pour faire simple, la synthèse de polymères fossiles est « figée » sur les bases de la chimie organique de synthèse, même si celle-ci s'ouvre de plus en plus aux principes d'une chimie verte et à de nouvelles catalyses. Dans le cas des polymères biosourcés, l'association Chem-Biotech permet d'ouvrir de très larges horizons, mais nécessite

l'acquisition de nouvelles cultures scientifiques au sein des grands groupes industriels de la chimie. Cette association est actuellement favorisée par la forte croissance et le développement des biotechs, avec également l'essor de disciplines connexes relativement jeunes telles que la biologie synthétique, qui permet par exemple de modifier des microorganismes afin de leur faire produire des molécules « à façon » en fonction de la source de carbone [8].

Les enzymes sont impliquées dans de nombreuses voies et aspects de synthèse. Par exemple, dans le cas de la polymérisation enzymatique, des enzymes telles que des lipases sont utilisées en remplacement de catalyseurs conventionnels [9]. Au-delà de la catalyse, les microorganismes (bactéries, champignons...) ou les enzymes seules sont impliqués directement dans la bioproduction de polymères tels que les polymères bactériens, ou dans la biosynthèse de synthons (ex. : fermentation lactique de sucres pour la production d'acide lactique). Le cas de la production industrielle de PLA à près de 200 000 tonnes par an est un bel exemple d'association Chem-Biotech, avec un processus dans lequel vont se succéder la lactofermentation, qui permet de produire l'acide lactique, et la polymérisation par ouverture de cycle (ROP), qui permet de produire le PLA à partir du monomère biosynthétisé. De manière globale, à partir des différents synthons produits par fermentation, on peut actuellement développer de très nombreux polymères avec de nouvelles architectures. Les principaux synthons largement disponibles aujourd'hui sont des diols (ex. : éthanediol, propanediol, butanediol, isosorbide), des acides dicarboxyliques (ex. : acides oxalique, malonique, succinique, glutarique, fumarique, itaconique, adipique, furane-dicarboxylique ou sébacique), des hydroxy-acides (ex. : acide lactique, hydroxy-propionique ou malique) et des diamines (ex. : éthylène-diamine, putrescine ou cadavérine). Les polymères biosourcés correspondants (polyesters, polyamides, polyéthers, polycarbonates, polyuréthane...) sont synthétisés principalement par polycondensation, polyaddition ou par polymérisation par ouverture de cycle en utilisant les groupements réactifs portés par ces briques élémentaires. Dans une approche plus orientée vers la chimie verte, on peut aussi polymériser ces synthons par catalyse enzymatique [9].

Plus récemment, ces approches sont aussi utilisées dans un contexte de déconstruction contrôlée de polymères en fin de vie. On parle de recyclage biologique, comme le montre l'exemple récent sur le PET par Carbios (France) [10] ou sur d'autres systèmes tels que les polyuréthanes avec une dégradation enzymatique contrôlée [8, 10-11] qui permet de produire des molécules par scission de liaisons covalentes des réseaux macromoléculaires. À partir des molécules ainsi obtenues, on peut produire une seconde génération de polymères par synthèse chimique. On développe ainsi un cycle de construction/déconstruction durable (figure 3).

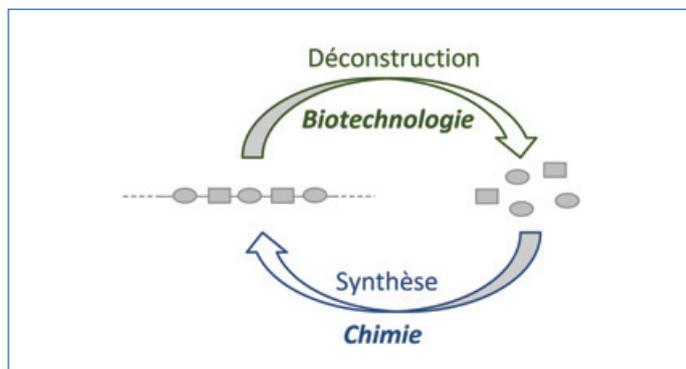


Figure 3 - Association Chem-Biotech dans un cycle durable basé sur la construction et la déconstruction de polymères.

Les polymères biosourcés, porteurs d'innovations

Dans une approche de chimie verte, l'industrie ambitionne notamment de remplacer des monomères dangereux par des monomères biosourcés moins toxiques, se conformant à l'évolution de la réglementation dédiée aux substances chimiques, et notamment le règlement européen REACH (Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals, CE/1907/2006). Ainsi, le remplacement de certaines substances est un enjeu très important, porteur d'innovations pour les polymères biosourcés. Typiquement, les **polyuréthanes**, dont la production croissante avoisine 20 Mt/an en 2020, sont synthétisés à partir d'isocyanates très toxiques (certains sont cancérigènes). De nombreux travaux visent ainsi à proposer des voies d'accès à des polyuréthanes sans isocyanates, les NIPU (« non-isocyanate polyurethanes »), notamment à partir de ressources renouvelables [12-13], et en

particulier selon la voie des **polyhydroxuréthanes** (PHU). Ces PHU sont en effet synthétisés par polymérisation par étapes de monomères carbonates cycliques et d'amines (figure 4).

Il y a également beaucoup d'enjeux pour accéder à des **polymères thermodurcissables biosourcés**. En effet, ces polymères réticulés, souvent utilisés comme matrices de composites, sont difficilement recyclables, et une voie de réduction d'impact environnemental revient à utiliser des ressources renouvelables. Or ces polymères sont souvent élaborés à partir de substances aromatiques (dérivés du benzène) qui leur confèrent leurs excellentes propriétés thermomécaniques. Ainsi, la synthèse de monomères aromatiques biosourcés fonctionnels phénol, amine, et en particulier époxyde [14], est également une source d'innovation. Les biomasses envisagées pour élaborer ces monomères sont des sources de phénols naturels, telles que les tannins, la lignine ou le CNSL (huile de coque de noix de cajou).

La principale source de phénols naturels reste tout de même la lignine, dont la production mondiale est d'environ 50 Mt/an. L'utilisation directe de la lignine pour la synthèse de polymères est en revanche limitée en raison de sa structure et/ou de sa composition mal définies qui varient notamment en fonction de son origine, des processus d'extraction et de fragmentation. Cependant, son utilisation en tant que réactif dans des résines phénoliques, époxydes, pour la synthèse de polyesters ou de polyuréthanes a été décrite, notamment par fonctionnalisation de ses fonctions phénol. Au-delà des travaux visant à une déconstruction contrôlée de la lignine, la synthèse de polymères bien définis à partir de composés aromatiques dérivés de la lignine suscite un intérêt croissant [15]. La plupart de ces polymères sont produits à partir de dérivés de la lignine tels que la vanilline (15 kt/an), l'acide férulique ou le gaïacol. La vanilline peut potentiellement être utilisée pour préparer de nombreux types de polymères, notamment dans les thermodurcissables de haute performance tels que les polymères époxy ou les polybenzoxazines, pour lesquels les premiers résultats semblent très prometteurs. Elle montre également un intérêt potentiel pour des thermoplastiques nécessitant des monomères aromatiques tels que les polyesters. En raison de cette diversité, les polymères à base de vanilline pourraient donc être utilisés dans une large gamme d'applications, telles que les composites, le traitement de l'eau, l'ignifugation, les revêtements antibactériens... [16].

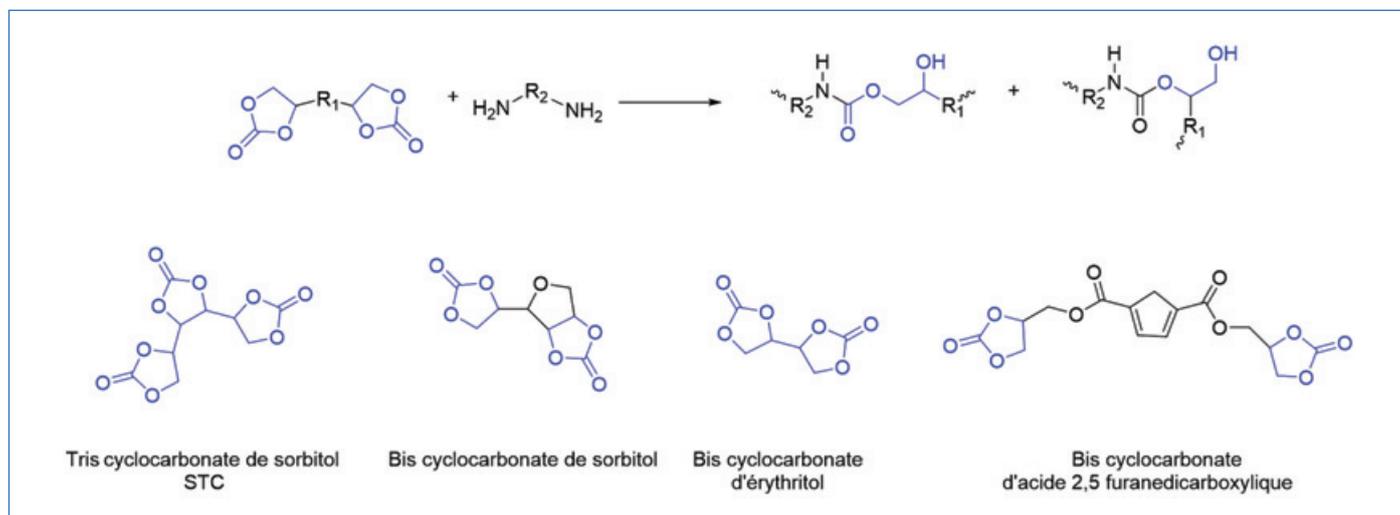


Figure 4 - Schéma de synthèse de polyhydroxuréthane (PHU) à partir de carbonates cycliques et d'amines, et structures de quelques monomères carbonates cycliques biosourcés.

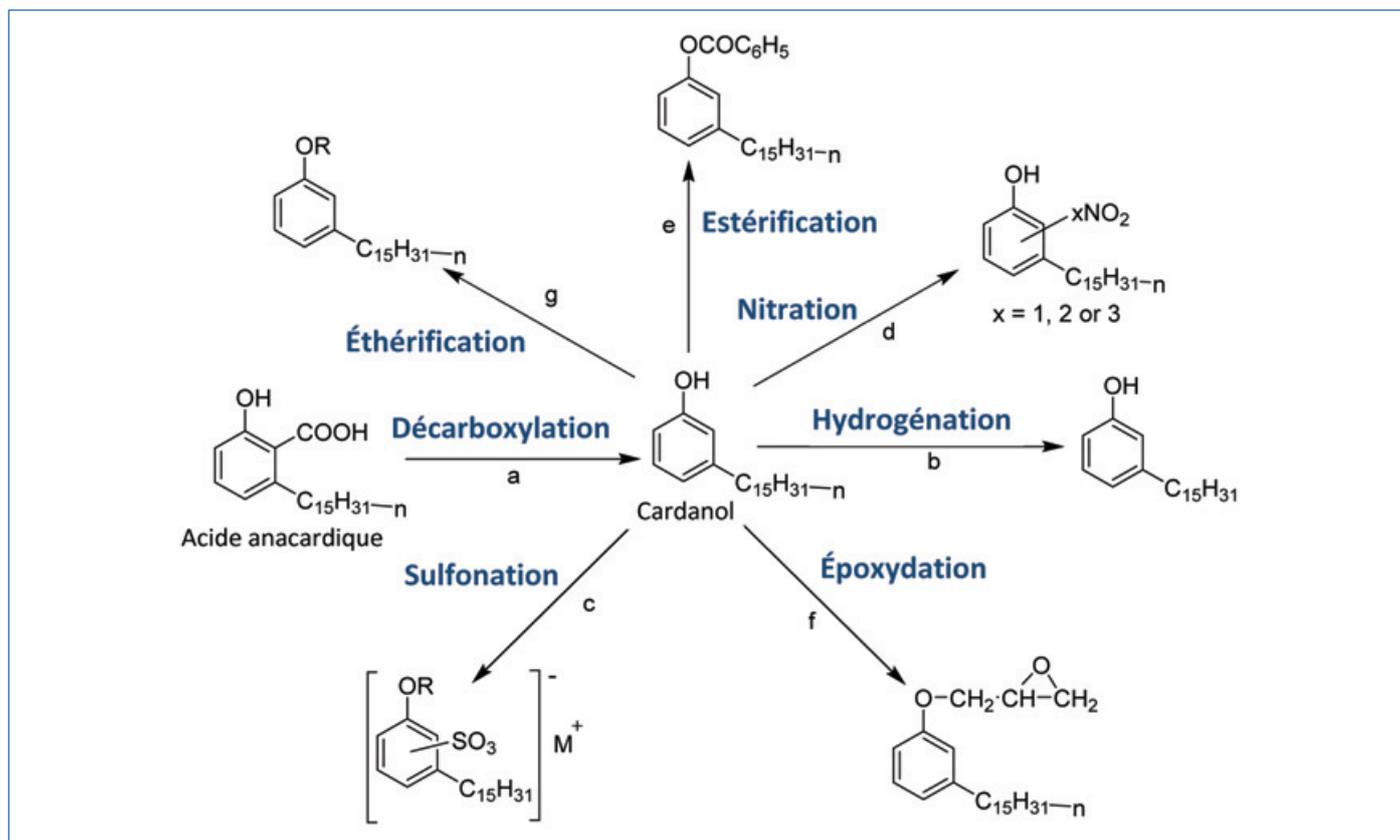


Figure 5 - Réactions sur le cardanol.

Les tanins sont, après la lignine, une source majeure de composants polyphénoliques, avec une production mondiale évaluée à 260 kt/an. Ils se retrouvent dans les plantes vasculaires, mais aussi non vasculaires comme les algues. Des tanins purs ou modifiés ont permis l'élaboration de nombreux adhésifs, mousses, polyuréthanes, résines époxy... avec des propriétés intéressantes. Cependant, la variabilité des ressources, le degré de polymérisation et des structures complexes limitent parfois le développement des polymères dérivés des tanins [17].

Enfin, de grands espoirs reposent sur le cardanol, coproduit non alimentaire en large volume (1 Mt/an) de l'industrie du cajou. De nombreux monomères issus du cardanol (époxy, amines...) sont en effet déjà commercialisés par des sociétés telles que Cardolite, Palmer ou Orpia Innovation pour remplacer de grands intermédiaires comme le bisphénol A (figure 5). De plus, des travaux prometteurs sont à l'étude dans des équipes de recherche universitaires pour valoriser son utilisation sous forme de polymères en émulsion [18] ou de monomères cycliques de type lactone ou lactame [19].

Parmi les grands domaines récents porteurs d'innovation sur les polymères biosourcés, on trouve les **réseaux adaptables covalents** (RAC, ou CAN pour « covalent adaptable networks »). Ces réseaux sont basés sur des liaisons covalentes dynamiques qui sont assemblées et désassemblées par des processus « associatifs » ou « dissociatifs » par exposition à des stimuli externes (température) ou de manière autonome [20]. Les RAC associatifs consistent en un échange de liaisons entre les chaînes de polymères, avec une densité de réticulation préservée, car une nouvelle liaison covalente ne peut être formée que si une autre a été rompue. Les **vitrimères** en sont un exemple comme l'ont montré Ludwig Leibler *et coll.* [21]; ils se présentent à l'interface entre

thermoplastiques et thermodurcissables, avec parfois les avantages des deux mondes, et peuvent être totalement [22] ou partiellement [23] biosourcés. Par ailleurs, les RAC dissociatifs présentent des échanges de liaisons chimiques, où les liaisons sont d'abord rompues puis reformées. De nombreux réseaux contenant des liaisons covalentes à réticulation thermoréversible ont été explorés, comme la cycloaddition de Diels-Alder pour former des systèmes biosourcés adaptatifs [24]. Quelle que soit la chimie, l'association entre le design novateur de ces réseaux (thermodurcissables) biosourcés et une recyclabilité en fin de vie grâce à des réticulations dynamiques permet de développer des matériaux qui s'inscrivent dans un développement doublement durable. Ces matériaux de pointe présentent tout un ensemble de propriétés avancées intéressantes. Certains sont par exemple **auto-réparants**, c'est-à-dire qu'ils s'auto-réparent pour remédier à une dégradation du matériau et prolonger son usage. Ces différents matériaux adaptatifs et biosourcés peuvent être utilisés dans des applications très diverses telles que le biomédical, l'automobile ou le bâtiment, en prolongeant par exemple leurs durées de vie et leurs impacts environnementaux en fin de vie.

Vers des matériaux adaptables plus durables

Les polymères biosourcés ont actuellement une des plus fortes dynamiques associées à des croissances économiques largement supérieures à ce que l'on note généralement dans les polymères. En effet, ils sont à la fois acteurs d'un développement durable et porteurs de très nombreuses innovations. Ces matériaux se retrouvent de plus en plus souvent dans la vie de tous les jours, dans de très nombreux secteurs et applications, et répondent au moins en partie aux attentes

sociétales pour l'environnement. Parmi les différentes voies explorées, le développement de nouveaux synthons biosourcés est une voie pertinente pour l'élaboration de nouvelles architectures macromoléculaires qui s'inscrivent dans une chimie plus verte, pour des matériaux doublement durables, pour la préservation de l'environnement et une bioéconomie favorable. Ces architectures permettent dans certains cas de développer des matériaux adaptables qui vont avoir une durée de vie améliorée, une recyclabilité, tout en apportant des fonctions d'usages spécifiques.

[1] L. Avérous, Polymères biodégradables et biosourcés : des matériaux pour un futur durable, *L'Act. Chim.*, **2013**, 375-376, p. 83-90.
 [2] L. Avérous, S. Caillol, H. Cramail, Polymères biosourcés : principaux enjeux et perspectives, *L'Act. Chim.*, **2017**, 422-423, p. 68-75.
 [3] L. Avérous, Les synthons biosourcés porteurs d'innovations dans le domaine des polymères, *L'Act. Chim.*, **2019**, 437, p. 59-60.
 [4] Rapport "Bio-based building blocks and polymers – Global capacities, production and trends 2019-2024", nova-Institute (All.), **2020**.
 [5] T. Wery, G. Petersen, Top value added chemicals from biomass: Volume I. Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas, U.S. Department of Energy, **2004**, doi: 10.2172/15008859.
 [6] J.J. Bozell, G.R. Petersen, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates: the US Department of Energy's "Top 10" revisited, *Green Chem.*, **2010**, 12, p. 539-554.
 [7] P. Furtwengler, L. Avérous, From D-sorbitol to five-membered bis(cyclo-carbonate) as a platform molecule for the synthesis of different original biobased chemicals and polymers, *Scientific Reports*, **2018**, 8, ID n°9134.
 [8] N. Wierckx *et al.*, Plastic biodegradation: challenges and opportunities, in *Consequences of Microbial Interactions with Hydrocarbons, Oils, and Lipids: Biodegradation and Bioremediation*, R. Steffan (ed.), Springer, **2018**, p. 1-29.
 [9] T. Debuissy, E. Pollet, L. Avérous, Biotic and abiotic synthesis of renewable aliphatic polyesters from short building blocks obtained from biotechnology, *ChemSusChem*, **2018**, 11, p. 3836-3870.
 [10] V. Tournier *et al.*, An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles, *Nature*, **2020**, 580, p. 216-219.
 [11] A. Magnin *et al.*, Enzymatic recycling of thermoplastic polyurethanes: synergistic effect of an esterase and an amidase and recovery of building blocks, *Waste Manage.*, **2019**, 85, p. 141-150.
 [12] L. Maisonneuve, O. Lamarzelle, E. Rix, E. Grau, H. Cramail, Isocyanate-free routes to polyurethanes and poly(hydroxy urethane)s, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, p. 12407-12439.

[13] C. Carré, Y. Ecochard, S. Caillol, L. Avérous, From the synthesis of biobased cyclic carbonate to polyhydroxyurethanes: a promising route towards renewable non-isocyanate polyurethanes, *ChemSusChem*, **2019**, 12, p. 3410-3430.
 [14] R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin, J.-P. Pascault, Biobased thermosetting epoxy: present and future, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, p. 1082-1115.
 [15] A. Llevot, E. Grau, S. Carlotti, S. Grelier, H. Cramail, From lignin-derived aromatic compounds to novel biobased polymers, *Macromol. Rapid Commun.*, **2016**, 37, p. 9-28.
 [16] M. Fache, B. Boutevin, S. Caillol, Vanillin, a key-intermediate of biobased polymers, *Eur. Polym. J.*, **2015**, 68, p. 488-502.
 [17] A. Arbenz, L. Avérous, Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures, *Green Chem.*, **2015**, 17, p. 2626-2646.
 [18] S. Caillol, Cardanol: a promising building block for biobased polymers and additives, *Curr. Opin. Green Sustain.*, **2018**, 14, p. 26-32.
 [19] A.I. Rahobinirina *et al.*, Valorization of Madagascar's CNSL via the synthesis of one advanced intermediate (3-pentadecylcyclohexanone), *Tetrahedron Lett.*, **2017**, 58, p. 2284-2289.
 [20] C.J. Kloxin, T.F. Scott, B.J. Adzima, C.N. Bowman, Covalent adaptable networks (CANs): a unique paradigm in cross-linked polymers, *Macromolecules*, **2010**, 43, p. 2643-2653.
 [21] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, Silica-like malleable materials from permanent organic networks, *Science*, **2011**, 334, p. 965-968.
 [22] S. Dhers, G. Vantomme, L. Avérous, A fully bio-based polyimine vitrimer derived from fructose, *Green Chem.*, **2019**, 21, p. 1596-1601.
 [23] R. Hajj, A. Duval, S. Dhers, L. Avérous, Network design to control polyimine vitrimers properties: physical versus chemical approach, *Macromolecules*, **2020**, 53, p. 3796-3805.
 [24] K.K. Tremblay-Parrado, L. Avérous, Renewable responsive systems based on original click and polyurethane crosslinked architectures with advanced properties, *ChemSusChem*, **2020**, 13, p. 238-251.

Luc AVÉROUS*,

Professeur à l'École européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM), BioTeam/ICPEES-ECPM, Université de Strasbourg, CNRS, Strasbourg.

Sylvain CAILLOL,

Chargé de recherche au CNRS, Institut Charles Gerhardt, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier.

*luc.averous@unistra.fr



Polymères éco-respectueux pour formulations cosmétiques

Résumé En cosmétique, les polymères sont présents dans une grande majorité de produits de par leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques uniques, fruits de leurs structures macromoléculaires pouvant être très variées. Afin d'assurer une innovation durable pour réduire leur empreinte environnementale, il est cependant indispensable de concevoir des polymères toujours plus éco-respectueux, et ceci sans compromis sur les performances cosmétiques et économiques attendues par les consommateurs au niveau planétaire. Dans cet objectif, les leviers d'écoconception devront intégrer toutes les étapes du cycle de vie des polymères, de leur origine jusqu'à leur dégradation, en n'oubliant pas le procédé éco-respectueux de leur fabrication et la réduction de leur impact environnemental. Cet article présente la méthodologie et les outils utilisés par L'Oréal pour l'écoconception de polymères ainsi qu'une sélection des méthodes physico-chimiques nécessaires pour assurer les propriétés adéquates dans les diverses applications cosmétiques. Des exemples concrets de différents polysaccharides capables de protéger le cheveu ou d'améliorer l'apparence de la peau illustrent les trois performances-clés recherchées : la performance cosmétique des ingrédients et des formules, la performance environnementale et la performance économique, rendant ainsi les produits accessibles à tous les consommateurs.

Mots-clés Polymères, innovation durable, écoconception, naturalité, polysaccharides, cosmétique.

Abstract Eco-friendly polymers for cosmetic formulations

In cosmetics, polymers are present in many products due to their unique mechanical and physicochemical properties, a consequence of their diversity in terms of macromolecular structure. In order to assure sustainable innovation and reducing the environmental imprint, it is essential to envision more and more eco-friendly polymers without compromising cosmetic performance and remaining affordable by the consumer worldwide. With this objective, the eco-conception requirements have to be integrated at all stages of the polymer's life cycle, from its origin to its degradation, together with the industrial eco-respectful process required for its fabrication and the reduction of its environmental impact. This paper presents the methodology and the tools used by L'Oréal for the eco-design of polymers, as well as a selection of physicochemical methods necessary to assure the appropriate properties in cosmetic applications. Concrete examples of polysaccharides able to protect hair or improve skin's appearance illustrate the importance of achieving three key performances: that of ingredients and formulas, the environmental one and finally the economic performance, providing affordable products accessible to any consumer.

Keywords Polymers, sustainable development, eco-design, naturalness, polysaccharides, cosmetics.

Importance du développement de polymères à performances cosmétiques et environnementales

Les polymères sont des ingrédients essentiels pour la très grande majorité des formules cosmétiques. À l'encontre d'une molécule à structure définie de faible poids moléculaire, un polymère, par sa grande masse moléculaire et sa variabilité de structures et de conformations, apporte un comportement spécifique dans la formule, visible pour le consommateur, avant et après application sur la peau, le cil, l'ongle et/ou le cheveu.

En formulation par exemple, la texture sensorielle et les propriétés de fluage sont directement impactées par le comportement rhéologique du polymère. De plus, lors de l'usage du produit cosmétique, les phénomènes associés à la coalescence et à l'agrégation des chaînes permettent d'obtenir des propriétés filmogènes à très forte influence sur l'aspect et la protection du cheveu et de la peau.

Ces propriétés sont intrinsèquement de longue durée car inhérentes aux grandes résistances mécaniques et chimiques de ce type de matériaux. Leur utilisation en cosmétique, comme pour tous les autres ingrédients, implique également une responsabilité dans leur impact environnemental, devant rester le plus faible possible.

Leviers d'écoconception pour une innovation durable

L'innovation durable [1] est un objectif-clé du groupe L'Oréal, qui a très vite intégré les principes du développement durable à tous les stades du cycle de vie d'un produit, de sa conception à son utilisation par le consommateur.

L'innovation durable permettra notamment le respect des limites de notre planète comme détaillé en 2009 par une équipe internationale de 25 chercheurs menée par J. Rockström du Stockholm Resilience Center montrant en détail tous les impacts du développement humain sur cette dernière [2] (figure 1). Ce but fondamental est exprimé à travers un engagement clair et ambitieux : d'ici fin 2020, 100 % des produits devront présenter des avantages sur le plan environnemental ou social. Déjà en 2019, 85 % des produits nouveaux ou rénovés du groupe l'ont montré, comme décrit dans le rapport d'avancement 2019 [3]. Cet objectif sera atteint en particulier en intégrant à nos nouvelles formules toujours plus d'ingrédients renouvelables issus de ressources durables et conformes aux principes de la chimie verte. Le respect des principes de la chimie verte, proposés initialement par P.T. Anastas et J.C. Warner [4] et mis en œuvre au sein du groupe L'Oréal depuis quinze ans maintenant [5],

LIMITES DE NOTRE PLANÈTE

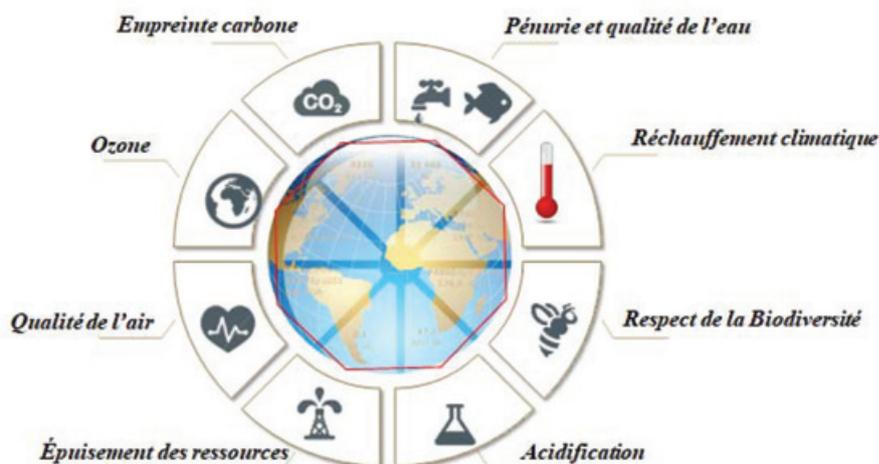


Figure 1 - Importance du respect des limites de notre planète : dans cette illustration sont représentés les principaux impacts liés au développement humain. Grâce au développement de l'écoconception, l'innovation durable doit prendre en compte la réduction de ces impacts le plus en amont possible d'un développement, et dans le respect des limites.

est stratégique pour le développement de polymères éco-respectueux et s'articule autour de trois piliers fondamentaux : **l'utilisation de matières premières renouvelables** [6], **le développement de procédés éco-respectueux** [7], et **l'innovation basée sur des ingrédients à profil environnemental favorable** [8].

Ces trois piliers sont selon nous indissociables pour que nos polymères fonctionnels soient conformes aux principes de la chimie verte. Par exemple, ne se soucier que de l'origine végétale ou bien n'adopter que le développement de procédés éco-respectueux, bien que cela soit nécessaire, n'est pas suffisant pour le respect de ces principes.

L'objectif que nous nous sommes fixé est d'accroître constamment dans nos nombreuses formules commercialisées le volume de polymères d'origine renouvelable avec un « indice de naturalité » le plus élevé possible [9] afin de limiter leur dénaturation. Si ces derniers sont transformés, nous nous engageons à promouvoir et à utiliser des procédés de synthèse ayant le plus faible impact environnemental, conformément aux principes de la chimie verte. De plus, nous ciblons le développement et l'intégration de polymères biodégradables et à faible empreinte eau dans nos formules commercialisées, afin de limiter l'impact de nos produits en fin de vie sur le milieu aquatique, après utilisation par le consommateur [8].

Pour le respect du premier pilier, un sourcing durable est important : concrètement, l'écoconception de polymères fonctionnels prend en compte, avant tout développement au laboratoire, l'origine végétale renouvelable et le caractère durable des matières premières utilisées pour la synthèse du polymère, ceci notamment afin de respecter tous les aspects de la biodiversité. Pour cela, toutes les données nécessaires à cette validation, méthodes de culture comprises, sont communiquées par les fournisseurs, et ceci pour toutes les étapes d'extraction et de transformation à partir de la plante. L'utilisation de coproduits issus de filières végétales existantes pourra être privilégiée.

L'utilisation d'outils de mesure tels que par exemple la méthode de dosage du carbone 14 [10] pour valider l'origine renouvelable des matières premières est essentielle en cas de doutes ou lors de mélanges de matières premières.

Le développement de voies de synthèse et procédés durables s'appuie sur des métriques spécifiques aux principes de chimie verte tels par exemple les calculs d'économie d'atomes permettant de maximaliser le nombre d'atomes des produits de départ dans la molécule finale ou encore le facteur environnemental molaire (« E-factor ») [5] évaluant la masse des déchets générés par le procédé. Ce dernier est de grande importance puisqu'il peut être évalué dès la phase amont d'écoconception et réévalué ensuite jusqu'au stade industriel, ceci notamment afin de minimiser les volumes de solvants et de déchets liés aux procédés.

L'évaluation de « l'indice de naturalité » [9] est également un outil-clé car il permet de valider la prise en compte et le respect des deux premiers piliers que sont la filière renouvelable et le développement de procédés pour la synthèse de polymères respectant les principes de chimie verte. Son calcul est basé sur deux indices : « l'indice d'origine », validant le caractère renouvelable de la matière première, et « l'indice de dénaturation », permettant de vérifier que les procédés d'extraction, de polymérisation ou/et de dérivation respectent les principes de chimie verte. La compilation de ces deux indices permet d'accéder à « l'indice de naturalité » dont la méthodologie est détaillée dans la référence [9] et en cohérence avec la norme internationale ISO 16128-1 parue en 2016 sur les définitions techniques et les critères applicables aux ingrédients d'origine naturelle.

Au-delà de l'application des principes de la chimie verte dans le développement de nouveaux polymères pour nos formules cosmétiques, il est essentiel de prendre aussi en compte leur impact sur l'environnement après usage des produits qui les contiennent par le consommateur, au même titre que pour les autres ingrédients. En effet, après utilisation, les produits cosmétiques sont souvent rejetés à l'égout et se retrouvent *in fine* dans le milieu aquatique. Un progrès majeur dans la réduction de l'impact environnemental des produits cosmétiques peut être obtenu en se concentrant sur deux leviers d'écoconception : la biodégradabilité et l'empreinte eau grise [8].

La **biodégradabilité** représente le processus-clé d'élimination de substances organiques de l'environnement. Dans notre approche d'écoconception des formules, un ingrédient est

considéré comme biodégradable s'il est mesuré « facilement biodégradable » dans un test réalisé en accord avec une ligne directrice de l'OCDE (n° 301 [10], n° 310 [11]) ou une ligne directrice équivalente. Ce statut « facilement biodégradable » peut également être obtenu par analogie avec un ingrédient de structure chimique similaire. Un ingrédient « facilement biodégradable » possède intrinsèquement une capacité de dégradation rapide et complète dans l'environnement (figure 2).

En cosmétique et dans bien d'autres secteurs d'activité, allier une forte capacité de biodégradabilité et une efficacité fonctionnelle adéquate est certainement un des grands défis du futur dans le domaine de l'écoconception des polymères de formule.

L'**empreinte eau grise** dérive de la méthodologie de calcul du volume de dilution critique, un des critères essentiels permettant d'attribuer l'écolabel européen à des produits cosmétiques rincés [12-13]. Cette empreinte est définie comme le volume théorique d'eau douce naturelle nécessaire pour diluer un ingrédient ou une formule cosmétique, après utilisation du produit par le consommateur, jusqu'à une concentration sans effets toxiques prévisibles sur les espèces aquatiques. Elle s'appuie sur des caractéristiques environnementales primordiales pour établir l'impact des ingrédients rejetés à l'égout : le potentiel de biodégradabilité dans l'environnement et la toxicité vis-à-vis des espèces aquatiques. Pour l'écoconception des produits cosmétiques [8] et en règle générale, une empreinte inférieure à 10^5 par gramme peut être considérée comme favorable.

Performances physico-chimiques et mécaniques recherchées

La substitution des polymères d'origine pétrochimique dans les formulations cosmétiques par des macromolécules d'origine naturelle et biodégradables n'est pas toujours facile. Malgré différentes propositions de structures polymères à faible impact environnemental, le passage à ce type de matériaux implique certaines concessions comme accepter une variabilité structurelle plus importante due en partie à la diversité d'origine, et généralement à des propriétés qui restent à optimiser pour les applications d'intérêt [14].

Par exemple, pour la recherche de polymères biodégradables, la chaîne macromoléculaire doit être capable de se dégrader

dans des conditions environnementales précises et selon des mécanismes très complexes, pas encore tous bien identifiés [15]. L'environnement et l'échelle du temps seront bien évidemment déterminants, mais la structure intrinsèque du polymère va également avoir un fort impact sur le processus de sa dégradation. On peut distinguer des facteurs internes comme la nature des liaisons chimiques, la stabilité des groupes fonctionnels, la réactivité, le caractère hydrophile ou hydrophobe, la porosité, la flexibilité de la chaîne, le niveau de cristallinité, le poids moléculaire, etc. On peut également distinguer des facteurs externes comme la température, le pH, la présence d'oxygène, les UV, etc. Tous ces critères vont avoir une incidence tout au long du processus de dégradation [16]. Dans le cas du chitosan par exemple, la biodégradabilité est déterminée par l'hydrolyse des résidus acétylés, donc inversement proportionnelle à leur nombre. De plus, un niveau élevé de cristallinité peut également empêcher l'accessibilité de ces groupes [17].

Le polymère éco-respectueux doit garantir a minima les propriétés fonctionnelles existantes dans les applications cosmétiques, pour une durée équivalente à la vie du produit et/ou jusqu'à la fin de sa fonction. Jusqu'à présent et en général, l'utilisation de polymères à partir de sources pétrochimiques avait l'avantage d'une bonne prédictibilité de leurs propriétés ainsi que d'une certaine facilité de modification de leur structure [18-19]. Les études physico-chimiques ont démontré leur utilité pour établir des relations précises entre structures homogènes, compositions relativement constantes et propriétés recherchées. Dans le cas de polymères d'origine naturelle, une étude minutieuse des nouvelles relations structures-propriétés des systèmes les contenant sera nécessaire. Cela implique à la fin la revalorisation et l'accompagnement des études de physique et physico-chimie. Quelques exemples de propriétés recherchées sont listés ci-après.

Structure macromoléculaire

Le comportement des polymères est très influencé par la distribution des poids moléculaires ainsi que par la structure moléculaire des unités monomères et la manière dont elles vont s'enchaîner. Une bonne connaissance de la structure des polymères est un préalable à l'établissement d'une bonne relation structures-propriétés. Les polymères d'origine

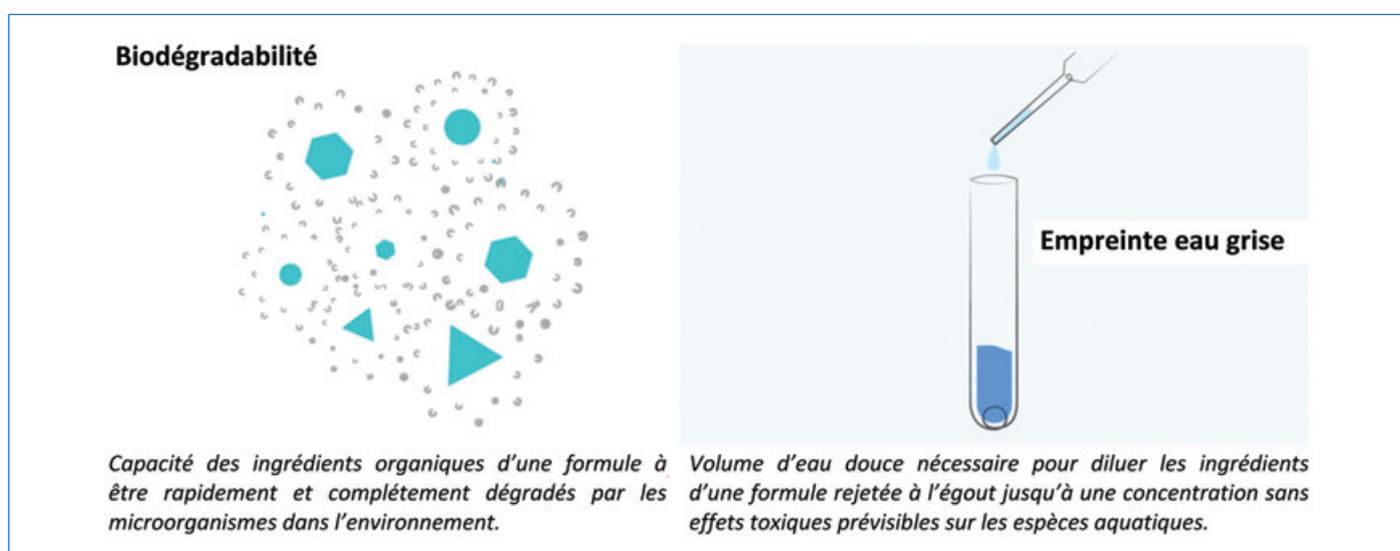


Figure 2 - Leviers d'écoconception des formules cosmétiques liés à l'impact environnemental de leurs ingrédients après usage du produit par le consommateur.

naturelle n'ont pas toujours des structures reproductibles en raison de leur origine, sans négliger un impact saisonnier. En général, une grande polydispersité est observée et des structures complexes, souvent ramifiées (i.e. polysaccharides) ont pu être mises en évidence. Par ailleurs, ces polymères peuvent être dispersés dans un solvant en formant des agrégats nécessitant une caractérisation appropriée. Des méthodes de chromatographie d'exclusion par taille, électrophorèse, diffusion dynamique de la lumière, RMN, etc. ont besoin d'être adaptées. Dans le domaine des polysaccharides, le fractionnement d'écoulement de champ ou fractionnement par couplage flux-force (« field flow fractionation », FFF) est une technique de séparation et de caractérisation très commune pour les polysaccharides.

Propriétés thermiques

Plusieurs paramètres peuvent influencer la température de transition vitreuse (T_g) des polymères, comme la structure des unités constitutives du polymère et leur enchainement, les ramifications, la polydispersité, les interactions avec des solvants, etc.

En cosmétique, la T_g a des implications par exemple dans le comportement de la stabilité thermique de dispersions formulaires, mais aussi dans des phénomènes applicatifs comme l'étalement des produits. En fonction de l'état physique (poudre, dispersion, solide), la méthode (calorimétrie, rhéométrie, etc.) doit être adaptée. Dans le cas de formation de films cosmétiques par évaporation de l'eau, et en fonction de la cinétique de séchage, la T_g finale peut être différente due à la teneur en eau du film ; c'est pour cela que des courbes de séchage par thermogravimétrie doivent être faites dans les mêmes conditions.

Selon la nature du polymère, d'autres propriétés thermiques peuvent aussi être déterminantes, en particulier les températures de cristallisation et fusion.

Propriétés mécaniques

L'état final du polymère (film, particule, etc.) implique une propriété mécanique très optimisée dans les applications cosmétiques. En plus de la forme finale, qui a aussi une influence sur la fragilité ou non d'un matériel, le comportement viscoélastique du polymère sera le facteur fondamental à optimiser. Le module de Young et la dissipation contrôlent non seulement la résistance mécanique mais aussi sa durabilité. En effet, la tenue d'un dépôt cosmétique va être liée à sa résistance à plusieurs sollicitations mécaniques. Selon les applications, des déformabilités plus ou moins importantes seront attendues. La présence d'un peu d'élasticité peut assurer une meilleure tenue dans le temps de l'effet cosmétique. Des tests de propriétés mécaniques sont classiquement réalisés en traction/compression, mais aussi selon des analyses thermodynamiques par analyse mécanique dynamique (DMA).

Un exemple d'impact des propriétés mécaniques sur les propriétés d'un dépôt est illustré *figure 3*. Après application d'une solution d'alginate de sodium, la structure rigide de l'alginate confère des propriétés recourbantes aux cils pour une application dans des mascaras.

Propriétés filmogènes et adhésives

Les dépôts de polymères sont fondamentaux dans les applications cosmétiques. La physico-chimie de la formation d'un film par évaporation d'un solvant classiquement utilisé en

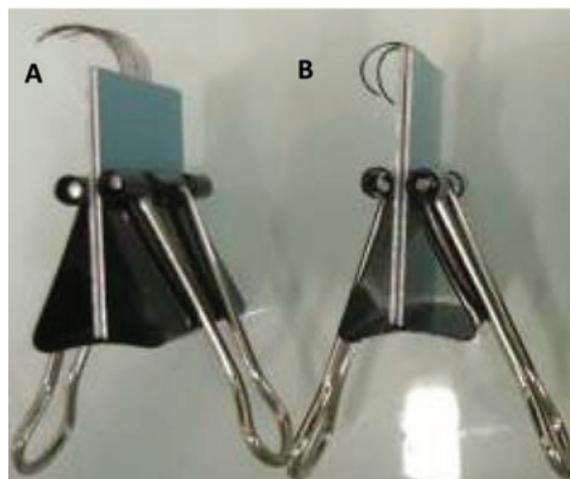


Figure 3 - Épreuve de faux cil (nu) pour une application mascara (A), et pour une application mascara après application d'une solution aqueuse d'alginate de sodium induisant des propriétés recourbantes (B).

cosmétique est loin d'être complètement maîtrisée et reste un sujet complexe, même avec des polymères pétrochimiques. Le film doit remplir certaines fonctions comme protéger, remplir une ride, maintenir stable un pigment, etc. Dans tous les cas, il doit bien adhérer sur le cheveu, la peau, l'ongle... tout en restant facilement retirable (facilité de démaquillage) selon les applications. Un bon contrôle de ces propriétés est très important dans la recherche de performances du produit cosmétique. En général, la structure du polymère est clé et implique d'établir le contrôle de la microstructure (par microscopie) des films, sa rugosité, etc. Des tests de mouillabilité, de pelage, ainsi que des observations par microscopie optique ou électronique sont autant d'outils qui permettent d'appréhender ces propriétés [16, 20] (*figure 4*).

Propriétés tribologiques et sensorielles

Les polymères ont aussi un rôle important dans les propriétés sensorielles associées au toucher, et ceci avant, pendant et après leur application sur la peau ou le cheveu. En effet, ce sont par exemple les propriétés adhésives ou de lubrification qui sont très dépendantes des propriétés rhéologiques des polymères quand ils sont dispersés dans des formulations [21], mais aussi des propriétés filmogènes lors de l'évaporation du solvant et la formation de dépôts plus ou moins lisses ou épais [22-23]. Plusieurs études montrent le lien fort de ces propriétés avec par exemple la perception tactile du consommateur [24].

Pour des applications capillaires, l'écoconception des substitués des ingrédients classiques comme quelques polymères cationiques synthétiques écotoxiques doit s'appuyer sur l'évaluation des propriétés de frottement, plus directement associées aux propriétés sensorielles lors du toucher et démêlage. Plusieurs de nos études ont été dirigées vers la compréhension de la formation de dépôt, sa structure, son épaisseur et en particulier la conformation des chaînes macromoléculaires à la surface du cheveu lors du lavage [17]. Pour cela, nous caractérisons l'adsorption de polymères sur des surfaces chargées négativement par deux techniques : microbalance à cristal de quartz (QCM) et ellipsométrie [25]. Nos études confirment que la quantité relative des monomères chargés positivement est un facteur déterminant avec la concentration et la force ionique. Par exemple, dans le cas d'un polymère d'origine naturelle comme le chitosan, ces

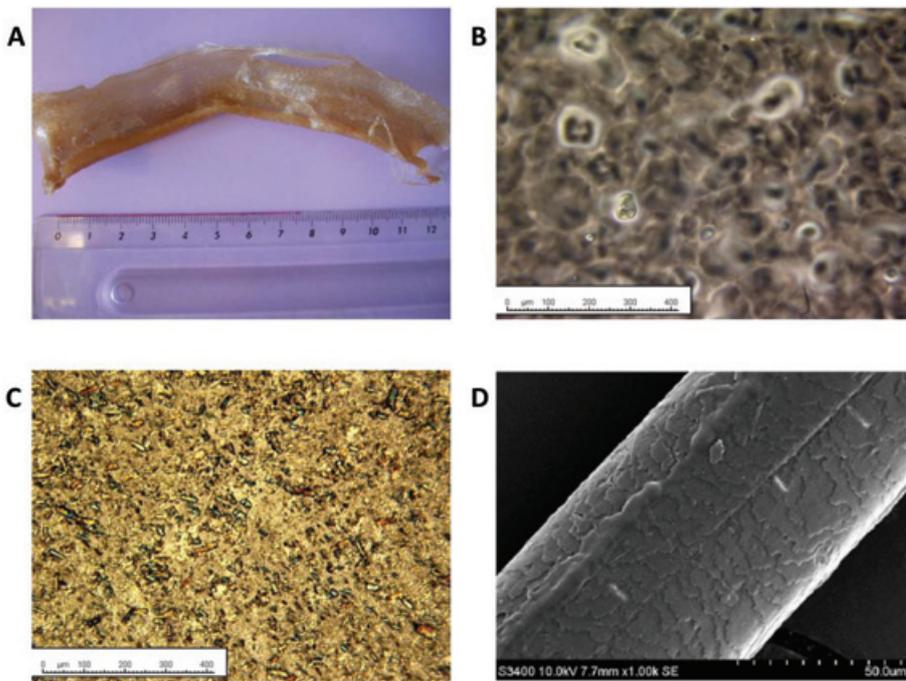


Figure 4 - A) Exemple d'un film sec de polymères naturels de type alginate obtenu par étalement sur une lame de verre à partir de sa dispersion aqueuse : après un séchage trop rapide, le film développe des contraintes internes et « se recroqueville ». B et C) Lors du séchage à partir de dispersions aqueuses, les particules de polymères coalescent et le niveau de coalescence détermine son aspect optique : exemple de l'amidon (B) opaque et de la cellulose (C) translucide. D) Image de microscopie électronique à balayage de la surface d'un film de chitosan appliqué sur de la fibre capillaire : le dépôt est très hétérogène, limitant sa performance cosmétique.

densités de charge sont moins importantes comparées à celles présentées par des polymères cationiques quaternaires d'origine fossile, comme le chlorure de poly(diallyldiméthylammonium) (polyDADMAC). Cette confirmation implique plus de difficultés à neutraliser et à précipiter le chitosan (en présence des tensioactifs anioniques) pour former des dépôts importants, nécessaires à une bonne performance cosmétique [26] (figure 5).

Pour des applications de soin de la peau, les polymères en forme de particules peuvent apporter des propriétés sensorielles très appréciées dans des crèmes. Dans le domaine du maquillage, le polymère peut aussi apporter du collant au toucher, propriété non souhaitée par les consommatrices [18, 27]. Ces caractéristiques sont mesurables par des essais tribologiques *in vitro*.

Quels polymères pour quelles formulations ? L'exemple des polysaccharides

Dans une perspective de développement de matériaux polymères plus respectueux de l'environnement, la grande famille des polysaccharides est un choix extraordinaire pour innover dans le domaine des ingrédients fonctionnels [19]. Aujourd'hui, les polysaccharides sont principalement employés dans nos formules pour leurs propriétés filmogènes et d'agent gélifiant. Le maquillage en est le premier utilisateur, suivi des produits de soin pour la peau et des produits de coiffage et de soin pour le cheveu. Dans la famille des polysaccharides, nous allons nous focaliser sur ceux issus des végétaux comme la cellulose ou des algues comme les alginates.

La cellulose, qui représente 50 % de la biomasse mondiale, est un candidat de choix pour une application cosmétique, d'autant plus que cette matière première est encore

largement sous-exploitée [20, 29]. Malheureusement, ce polymère hydrophile de structure cristalline est difficilement formulable dans un environnement cosmétique. De nombreuses liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires sont générées dans le cas de la cellulose, rendant ce polymère insoluble dans l'eau [30] (figure 6). Pour preuve, il existe très peu de formules performantes sur le marché contenant des celluloses natives.

Afin de développer l'intérêt de l'utilisation des celluloses pour la formulation des produits cosmétiques, il est possible soit de jouer sur le procédé de formulation pour modifier la forme de la cellulose, soit d'anticiper en modifiant chimiquement le squelette cellulose. Dans les deux cas, nous voulons dénaturer a minima la matière première, en nous appuyant sur les principes de la chimie verte comme décrit plus haut.

En passant de la cellulose native à des formes particulières sous forme micro, la société Evonik (Essen, Allemagne) a démontré que nous avons la possibilité d'utiliser des particules rivalisant avec la performance de particules issues de la pétrochimie sur l'effet matifiant notamment [21]. Les particules de cellulose présentent de meilleures propriétés

d'adsorption du sébum, par comparaison notamment avec des particules de nylon ou de poly(méthacrylate de méthyle)

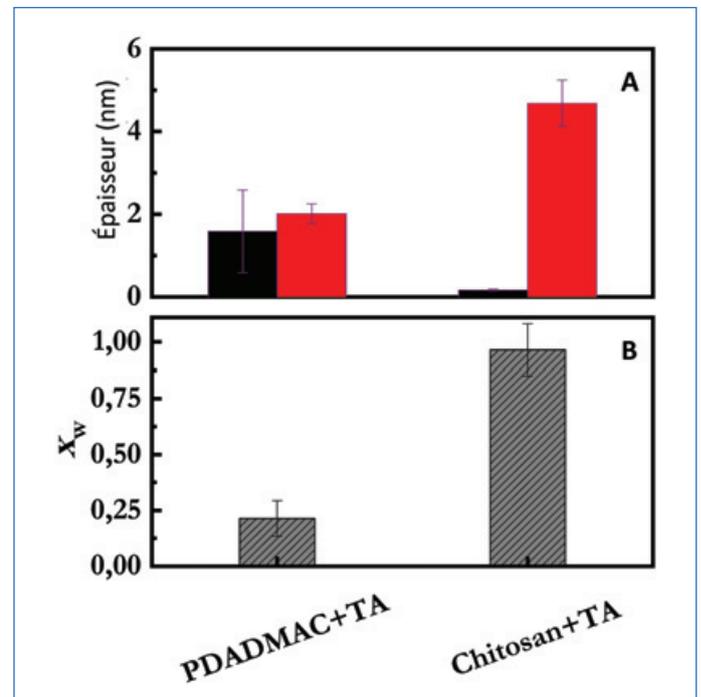


Figure 5 - Caractérisation de deux dépôts obtenus par adsorption et rinçage à l'eau d'une solution d'un polymère d'origine naturelle (chitosan) et d'un polymère cationique quaternaire d'origine fossile (polyDADMAC) en présence d'un tensioactif anionique (TA) (lauryl éther sulfate de sodium). A) Épaisseur hydratée mesurée par QCM (en rouge) et épaisseur non hydratée (en noir) mesurée par ellipsométrie. B) Fraction massique d'eau des deux dépôts calculée par comparaison relative des épaisseurs de dépôts mesurées par QCM (polymère + eau) et ellipsométrie (polymère seul). La caractérisation de ces paramètres permet une corrélation avec la performance cosmétique, mesurée *in vivo* par le niveau du toucher et démêlage de la fibre capillaire (voir [26]).

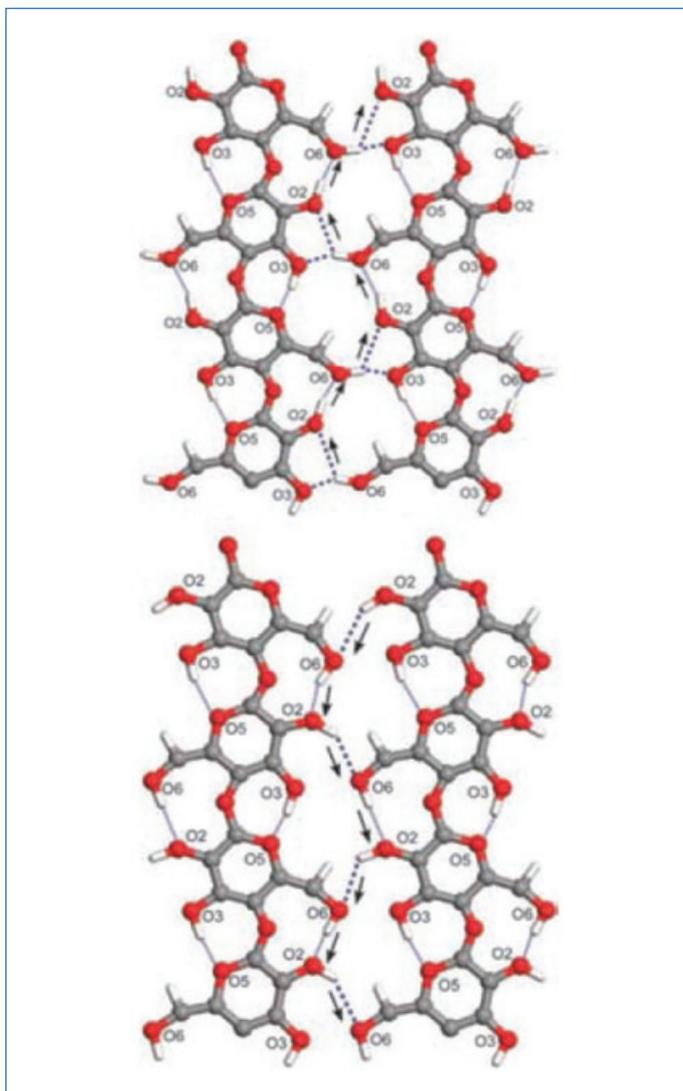


Figure 6 - Représentation schématique de la cellulose mettant en évidence les liaisons intermoléculaires (lignes en pointillés) et intramoléculaires (lignes fines) (issu des travaux de Moon *et coll.*, reproduit avec permission).

(PMMA) classiquement utilisées dans des fonds de teint [31]. L'Oréal a su transformer cette innovation en mettant sur le marché en cette année 2020 la nouvelle gamme de fond de teint *Infaisible 24H-Mat* de L'ORÉAL Paris™.

Toujours par l'amélioration des procédés de dérivés cellulose, nous avons obtenu des polymères oxydés avec des performances gagnantes dans la protection de la coloration capillaire et la réparation de la fibre [22, 32]. L'introduction de nouvelles fonctions chimiques sur le squelette polysaccharidique induit une meilleure affinité du polymère avec la fibre capillaire endommagée. L'addition de dérivés cellulose oxydés dans des formules de shampoings a induit un meilleur démêlage des cheveux traités, comme décrit par Mathonneau *et coll.* [33].

La modification chimique du squelette cellulosique permet la solubilisation de ces dérivés dans les milieux cosmétiques. Par exemple, l'hydroxypropylation des groupements hydroxyle par l'oxyde de propylène sous haute pression et température, permet d'obtenir un dérivé de cellulose soluble en milieu hydroalcoolique. La réaction des fonctions hydroxyle sur l'époxyde permet avec un bras plus long d'interdire les liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires, et ainsi de rendre le polymère plus soluble dans un milieu contenant un pourcentage élevé d'eau. Ce polymère présente un caractère

filmogène avec des propriétés mécaniques adaptées pour avoir le bon niveau de fixation sans trop de poudrage, contrairement à des polysaccharides natifs. Ce procédé d'obtention permet également d'obtenir un indice de naturalité élevé du polymère, lui conférant une origine naturelle.

Force est de constater que nous sommes convaincus de l'intérêt de travailler avec les polymères biosourcés comme la cellulose, modifiés en respectant les principes de chimie verte, pour des formules cosmétiques plus performantes et un impact minimal sur l'environnement. Pour rappel, les polysaccharides sont déjà utilisés en cosmétique dans les axes textures et propriétés filmogènes.

Le défi des trois performances

La communauté des chimistes est aujourd'hui face à un réel challenge devant stimuler fortement l'innovation durable composée de trois performances-clés indissociables :

- la performance cosmétique de nos ingrédients et de nos formules ;
- la performance environnementale, réduisant l'impact environnemental de ces dernières tout en augmentant leur naturalité ;
- et la performance économique, afin d'offrir à tous les consommateurs la possibilité d'acheter des produits cosmétiques durables.

[1] J.-F. Campion, R. Barré, L. Gilbert, Innovating to reduce the environmental footprint, the L'Oréal example, in *Sustainability: How the Cosmetics Industry is Greening Up*, A. Sahota (ed.), Wiley, **2014**, p. 31.

[2] J. Rockström *et al.*, Planetary boundaries: exploring the safe operating space for humanity, *Ecology and Society*, **2009**, *14*, 32, www.ecologyandsociety.org/vol14/iss2/art32

[3] Sharing beauty with all. L'engagement de L'Oréal en matière de développement durable, Rapport d'avancement 2019, www.loreal.com/-/media/project/loreal/brand-sites/corp/master/lcorp/documents-media/publications/sbwa/2019-rapport-avancement.pdf

[4] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry, Theory and Practice*, Oxford University Press, **1998**, p. 30.

[5] M. Philippe, B. Didillon, L. Gilbert, Industrial commitment to green and sustainable chemistry: using renewable materials & developing eco-friendly processes and ingredients in cosmetics, *Green Chem.*, **2012**, *14*, p. 952-956.

[6] Q. Zhang, M. Benoit, K. de Oliveira Vigier, J. Barrault, G. Jegou, M. Philippe, F. Jérôme, Pretreatment of microcrystalline cellulose by ultrasounds: effect of particle size in the heterogeneously-catalyzed hydrolysis of cellulose to glucose, *Green Chem.*, **2013**, *15*, p. 963-969.

[7] L. Lesueur, C. Merea, S. Duprat de Paule, A. Pinchart, Eco-footprint: a new tool for the "Made in Chimex" considered approach, *Green Chem.*, **2014**, *16*, p. 1139-48.

[8] J. L'Haridon, P. Martz, J.-C. Chenèble, J.-F. Campion, L. Colombe, Ecodesign of cosmetic formulae: methodology and application, *Int. J. Cosmet. Sci.*, **2018**, *40*, p. 165-177.

[9] M. Philippe, B. Didillon, L. Gilbert, *Annales des falsifications, de l'expertise chimique & toxicologique*, **2016**, 985, p. 36.

[10] Test No. 301: Ready biodegradability, *OECD Guidelines for the Testing of Chemicals*, **1992**, <http://dx.doi.org/10.1787/9789264070349-en>

[11] Test No. 310: Ready biodegradability - CO₂ in sealed vessels (headspace test), *OECD Guidelines for the Testing of Chemicals*, **2006**, <https://doi.org/10.1787/9789264224506-en>

[12] Commission decision of 9 December 2014 establishing the ecological criteria for the award of the EU Ecolabel for rinse-off cosmetic products, *Official Journal of the European Union*, **2014**, <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014D0893&from=EN>

[13] Commission decision of 21 June 2007 establishing the ecological criteria for the award of the Community eco-label to soaps, shampoos and hair conditioners, *Official Journal of the European Union*, **2007**, <https://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/6c7820d1-2abc-41e8-801e-e400f85b5845/language-en>

[14] F.R. Wurm, C.K. Weiss, Nanoparticles from renewable polymers, *Front. Chem.*, **2014**, p. 1-13, <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00049>.

[15] R.K. Dhall, M.S. Alam, Biodegradable packaging, In *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*, vol. 3, Elsevier, **2020**, p. 26-43.

[16] F.M. Michael, M. Khalid, R. Walvekar, H. Siddiqui, A.B. Balaji, Surface modification techniques of biodegradable and biocompatible polymers, In *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites*, Elsevier, **2018**, p. 33-54.

[17] L.S. Nair, C.T. Laurencin, Biodegradable polymers as biomaterials, *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, 32, p. 762-798, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017>

[18] R.Y. Lochhead, The role of polymers in cosmetics: recent trends, in *Cosmetic Nanotechnology. Polymers and Colloids in Cosmetics*, S.E. Morgan, K.O. Havelka, R.Y. Lochhead (eds), ACS Symp. Ser., vol. 961, **2007**, p. 3-56.

[19] R.Y. Lochhead, The use of polymers in cosmetic products, in *Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications*, K. Sakamoto, R. Lochhead, H. Maibach, Y. Yamashita (eds), Elsevier, **2017**, p. 171-221.

[20] R.Y. Lochhead, M. Lochhead, Two decades of transfer resistant lipstick, *Cosmetics & Toiletries*, **2015**, 130, p. 18-30.

[21] K. Timm, C. Myant, H.A. Spikes, M. Grunze, Particulate lubricants in cosmetic applications, *Tribol. Int.*, **2011**, 44, p. 1695-1703.

[22] A.-S. Bouchet, C. Cazeneuve, N. Baghdadli, G.S. Luengo, C. Drummond, Experimental study and modeling of boundary lubricant polyelectrolyte films, *Macromolecules*, **2015**, 48, p. 2244-53.

[23] G.S. Luengo, A. Galliano, C. Dubief, Aqueous lubrication in cosmetics, In *Aqueous Lubrication. Natural and Biometric Approaches*, IISc Research Monographs Series, **2014**, p. 103-144.

[24] A. Galliano *et al.*, Comparing touch senses of naïve and expert panels through treated hair swatches: which associated wordings correlate with hair physical properties?, *Int. J. Cosmet. Sci.*, **2017**, 39, p. 653-663.

[25] S. Llamas, E. Guzmán, F. Ortega, N. Baghdadli, C. Cazeneuve, R.G. Rubio, G.S. Luengo, Adsorption of polyelectrolytes and polyelectrolytes-surfactant mixtures at surfaces: a physico-chemical approach to a cosmetic challenge, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2015**, 222, p. 461-487.

[26] M. Hernández-Rivas *et al.*, Deposition of synthetic and bio-based polycations onto negatively charged solid surfaces: effect of the polymer cationicity, ionic strength, and the addition of an anionic surfactant, *Colloids Interfaces*, **2020**, 4, 33.

[27] K. Timm, C. Myant, H. Nuguid, H.A. Spikes, M. Grunze, Investigation of friction and perceived skin feel after application of suspensions of various cosmetic powders, *Int. J. Cosmet. Sci.*, **2012**, 34, p. 458-465.

[28] H. Lautenschläger, (Poly)saccharides in cosmetic products - From alginate to xanthan gum, *Kosmetische Praxis*, **2009**, 4, p. 12-15.

[29] D. Lavanya *et al.*, Source of cellulose and their applications: a review, *IJDFR*, **2011**, 2, p. 19-38.

[30] R.J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood, Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, p. 3941-94.

[31] Evonik Nutrition & Care GmbH, TEGO Feel C10, mars **2019**.

[32] G. Jegou, M. Philippe, Use of one or more oxidized polysaccharides, preferably anionic or non-ionic, as an agent for protecting the color against washing the artificially dyed keratin fibers such as human keratin fibers, preferably hair, Brevet W02013132062, L'Oréal.

[33] E. Mathonneau, L. Paul, M. Philippe, G. Jegou, Composition for washing and conditioning of keratinous materials comprising a particular oxidized polysaccharide, utilization and procedure, Brevet W009150198A1, L'Oréal.

Michel PHILIPPE,

Consultant privé en chimie verte et naturalité.

Jacques L'HARIDON, Julien PORTAL, Sandrine CHODOROWSKI, et Gustavo S. LUENGO*, ingénieurs de recherche, L'Oréal Research and Innovation, Aulnay-sous-Bois.

*gluengo@rd.loreal.com

Le RJ-SCF

Le Réseau des Jeunes chimistes de la Société Chimique de France c'est :

- Participer au rayonnement de la chimie française**
- Appartenir à un réseau d'envergure nationale de professionnels pour supporter le développement et la construction de sa carrière**
- Accéder à des offres d'emplois et de thèse, rendre son C.V accessible au réseau**
- Remporter des prix de thèse et recevoir des bourses pour participer à des congrès**
- S'informer de l'actualité et des avancés de la chimie**
- Bénéficier de tarifs préférentiels pour la revue *L'Actualité Chimique* et les journaux de Chemistry Europe**

Le RJ-SCF s'adresse à tous les chimistes de moins de 35 ans, étudiants comme professionnels.



Nos actions

- Organiser des événements scientifiques pour promouvoir et transmettre la chimie au plus grand nombre**
- Publier dans la revue *L'Actualité Chimique***
- S'impliquer dans l'organisation du congrès national de la Société Chimique de France**
- Animer la communauté du Réseau des Jeunes sur les réseaux sociaux**
- Créer des passerelles avec l'industrie et le secteur privé**
- Développer le kit du chimiste (ensemble blouse + lunettes + mini tableau périodique...)**
- Lancer des concours photos**



À l'international

EYCN (European Young Chemists' Network)
Le but de l'EYCN est de promouvoir la chimie en Europe, développer le réseau et les opportunités pour les étudiants et professionnels.

IYCN (International Young Chemists' Network)
Le but de l'IYCN est de créer un réseau mondial de jeunes chimistes en ouvrant la voie à une communication, éducation, collaboration et mentorat internationaux.




Adhérer

Tarifs :

Étudiants	20 € / an
Doctorants (thèse en cours).....	40 € / an
Jeunes professionnels	70 € / an
Demandeurs d'emploi (sur justificatif)...	20 € / an

Abonnement à *L'Actualité Chimique* :

Version papier + numérique	30 €
Version numérique	20 €



Adhérer dès maintenant en ligne sur
www.societechimiquedefrance.fr

Les polymères

environnement, écoresponsabilité et recyclage

Les membranes polymères, une réponse efficace aux problématiques environnementales présentes et à venir

Résumé Après avoir révolutionné l'hémodialyse en changeant le quotidien de millions de patients ayant une insuffisance rénale, les membranes de filtration en polymère sont devenues la technologie de référence pour la filtration de l'eau et la production d'eau potable. Du système de traitement portable individuel aux usines de production de plus de 150 000 m³/jour, les membranes polymères permettent d'obtenir une eau aux qualités constantes, en particulier microbiologiques. De par leur large gamme de propriétés, les polymères ont permis de développer des procédés membranaires pour la désinfection, l'adoucissement ou le dessalement de l'eau. Ils apparaissent à présent comme élément clé dans le développement de nouvelles membranes pour la rétention des micropolluants.

Mots-clés Polymères, copolymères, membranes, séparation, modification de surface, traitement de l'eau, environnement.

Abstract Polymeric membranes: an effective answer to present and future issues

After revolutionizing the haemodialysis by changing the daily lives of millions of patients with renal impairment, polymeric filtration membranes have become the benchmark technology for water filtration and drinking water production. From individual portable treatment systems to production plants of more than 150,000 m³/day, polymer membranes make it possible to obtain constant water quality, especially microbiological. Polymers, by virtue of their wide range of properties, have made it possible to develop membrane processes for the disinfection, softening or desalination of water. They now appear as a key element for the development of new membranes for retention of micropollutants.

Keywords Polymers, copolymers, membranes, separation, surface modification, water treatment, environment.

La problématique du traitement de l'eau

Depuis la nuit des temps, l'eau est au cœur de nos civilisations et son accès plus ou moins facilité a façonné nos modes de vie. Pourtant, Louis Pasteur faisait ce constat au XIX^e siècle : « *Nous buvons 90 % de nos maladies* ». Ce constat n'est plus valable dans les pays développés mais reste cruellement la norme dans bon nombre de pays où les conditions sanitaires restent critiques. Les technologies du traitement de l'eau ont suivi les progrès techniques mais les considérations économiques ont aussi largement orienté les choix. Ainsi, les procédés de filtration de l'eau sur sable, connus depuis l'Antiquité, ont continué à rester la norme ; ce sont les crises sanitaires qui vont faire évoluer les pratiques. En 1897, une épidémie de typhoïde dans le Kent (Royaume-Uni) va par exemple généraliser la désinfection par chloration, aidée plus tard par le développement de la chimie du chlore à des fins militaires pendant la Première Guerre mondiale. Plus récemment, en 1993, une épidémie de gastroentérites dans la ville de Milwaukee (États-Unis) touchant plus de 400 000 personnes et causée par des protozoaires résistants au chlore (*Giardia* et *Cryptosporidium*) va mettre en lumière la nécessité d'améliorer l'efficacité des traitements classiques. Cette crise va permettre l'avènement puis la généralisation de la filtration membranaire pour la potabilisation de l'eau. Les matériaux polymères vont alors jouer un rôle déterminant grâce à leurs propriétés modulables, leur facilité de mise en œuvre et leur coût modéré.

La disponibilité de l'eau reste un problème majeur pour les deux milliards de personnes vivant dans un pays concerné par un stress hydrique important. L'utilisation des polymères a permis de développer des membranes composites

permettant le dessalement de l'eau de mer à grande échelle pour un coût dix fois moindre que la technologie classique de distillation. L'utilisation des procédés membranaires dans l'industrie a ainsi permis d'en diminuer les coûts énergétiques et l'impact environnemental des rejets de production.

Nous présentons tout d'abord dans cet article les membranes polymères et leurs procédés de fabrication adaptés à la filtration de l'eau et pilotés par la chimie et la physico-chimie du matériau, puis nous verrons comment les polymères permettent de modifier les propriétés de surface des membranes pour améliorer leur efficacité. Nous verrons enfin que les membranes polymères sont à considérer pour résoudre les nouveaux problèmes environnementaux comme les micropolluants mais aussi le captage du CO₂.

La filtration membranaire

L'idée de séparer des petits objets (sels, polymères colloïdes, microorganismes...) de l'eau par le passage de cette eau au travers d'un matériau perméable et sélectif, une membrane, date de plus de deux siècles (filtration sélective, par osmose, de l'eau par une vessie de porc par l'abbé Nollet, 1748). Toutefois, de grandes surfaces de filtration sont nécessaires pour produire et traiter une quantité d'effluents à l'échelle industrielle (de 50 000 à 600 000 m² par usine de production). Il fallait donc trouver un matériau permettant de reproduire les membranes naturelles et productible à grande échelle tout en étant très perméable ; les polymères organiques vont être la clé de la solution.

Les premières membranes artificielles en acétate de cellulose apparaîtront au début du XX^e siècle avec la dialyse humaine (les reins artificiels) et seront remplacées par des membranes

Polymère	Domaines d'application	Avantages	Inconvénients	Remarques
Acétate de cellulose	MF UF NF OI	Forte perméabilité et rétention Coût modéré Peu de colmatage	Faible résistance au chlore (hypochlorite) hors d'une température et d'un pH optimal (~ 6-7)	Polymère biosourcé de moins en moins utilisé à cause de sa faible résistance chimique
Polyamide et polyimide	UF NF OI (couche dense)	Bonne résistance mécanique Large choix de fonctions chimiques	Faible résistance au chlore Nécessité d'un prétraitement pour diminuer le colmatage et éliminer les oxydants	Polymère majoritaire en dessalement d'eau de mer sous la forme de membrane plane composite spiralée
Polysulfone Polyéthersulfone	MF UF NF OI (support)	Large gamme d'utilisations (température et pH élevés) Bonne tenue mécanique Bonne productivité	Tendance au colmatage	Polymère de référence permettant la réalisation de fibres creuses
Polypropylène	MF	Stabilité thermique et chimique Faible coût	Pores de large dimension Tendance au colmatage	Résistant au solvant organique
Poly(fluorure de vinylidène) (PVDF)	MF UF	Stabilité chimique et thermique sur un large domaine d'utilisation	Non disponible en NF Large distribution des tailles de pores	Les membranes en PVDF sont en plein essor, en particulier associées à des copolymères pour en augmenter l'hydrophilie

en polysulfone plus sûres et efficaces (diminution des allergies et du temps de dialyse), qui constituent encore aujourd'hui le premier marché des membranes en termes de surface vendues (230 millions de m²). L'ère moderne des membranes, caractérisée par la conception de membranes suffisamment productives pour avoir des applications à grande échelle et industrielle, est liée à la mise au point dans les années 1960 des membranes asymétriques (taille de pore croissante de l'extérieur vers l'intérieur de la membrane) par Loeb et Sourirajan (acétate de cellulose) et des membranes composites par Cadotte (polyamide réticulé). Vingt ans plus tard, la France se montrera pionnière avec la société Aquasource (Lyonnaise des Eaux) qui mettra en œuvre le traitement des eaux par des membranes fibres creuses lors des essais sur site à Amoncourt (70).

Aujourd'hui, les techniques de filtration membranaire – microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) et osmose inverse (OI) – sont considérées comme des procédés matures et de référence pour traiter l'eau. Elles permettent de produire de l'eau potable à partir d'eaux naturelles douces (rivières, lacs, sources...) ou salées (eaux de mer, eaux saumâtres...) ou de dépolluer des effluents (eaux usées, eaux de procédés, eaux de forages pétroliers...). Ainsi, la filtration par osmose inverse représente actuellement plus de 50 % (70 millions de m³/jour) de la capacité globale des usines de dessalement de l'eau de mer, avec une consommation d'énergie dix fois plus faible que celle des procédés thermiques conventionnels.

Le marché global des membranes (membranes et usines de production) était de 5,4 milliards de dollars en 2019, avec une perspective d'atteindre 8,3 milliards en 2024 en raison d'une demande croissante sur la production et la qualité de l'eau, particulièrement dans les pays d'Asie, ainsi que la substitution des anciennes méthodes de production par les procédés membranaires, en particulier dans le domaine du dessalement de l'eau. Le marché est tenu par de grands producteurs comme DuPont (États-Unis) ou Toray (Japon), mais les acteurs industriels produisant ou intégrant des membranes sont nombreux de par le monde : cinq acteurs en France

(Aquasource, Suez, Véolia, Polymem, Novasep), une vingtaine en Europe (3M, X-Flow, Koch...), une quinzaine aux États-Unis (Pall, Dow...), de nombreux en Asie (Fujifilm...), avec de nouveaux acteurs apparaissant régulièrement.

Si les membranes peuvent être constituées de différents matériaux (métaux, céramiques, polymères), les membranes utilisées en traitement de l'eau, en particulier pour l'eau potable, sont faites principalement de polysulfone, poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), acétate de cellulose ou polyamide (voir *tableau*). Une vingtaine de polymères sont utilisés et autorisés par la Food and Drug Administration (FDA) pour produire de l'eau potable – l'autorisation par la FDA est capitale pour le marché américain et peut limiter ou retarder la mise sur le marché d'un nouveau produit. Les raisons de la sélection des matériaux de membrane sont diverses : l'eau potable est un produit à faible valeur ajoutée – les membranes en polymère sont nettement moins chères que celles en céramique –, les matériaux doivent résister aux nettoyages réguliers imposés par le fonctionnement des installations et, pour l'osmose inverse, seuls certains polymères sont utilisables du fait des mécanismes de séparation.

Les membranes sont classées en fonction de la taille de leurs pores et de la taille des objets qu'elles retiennent (*figure 1*).

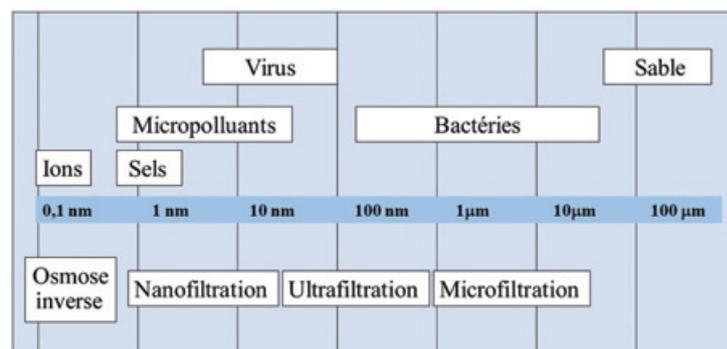


Figure 1 - Classification des membranes de filtration en fonction de la taille des pores et des objets retenus.

Le principe de filtration par membrane est basé sur la perméabilité de la membrane vis-à-vis des composants et du solvant. Plusieurs facteurs peuvent entrer en jeu :

- Le facteur stérique : la membrane agit comme un tamis et retient les objets dont la taille est plus élevée que la taille de ses pores ; c'est le processus majoritaire pour la rétention de suspensions colloïdales et de microorganismes (bactéries, virus, parasites colloïdes, polymères...).

- Le facteur électrostatique : la membrane retient les objets de charge opposée à sa charge de surface, typiquement des ions divalents ; ce facteur intervient également dans la rétention de colloïdes.

- Le facteur sorption/diffusion, qui concerne essentiellement les membranes denses, ne présentant pas de pores apparents. Ces membranes denses sont utilisées en séparation des gaz, de sels (dessalement de l'eau de mer) et de molécules organiques de petites tailles (nanofiltration en milieu solvant organique OSN, pervaporation). Les espèces sont transférées par un mécanisme de sorption/diffusion à trois étapes : sorption des espèces dans le polymère dense, diffusion vers l'autre face, désorption. Ce mécanisme est sélectif de deux points de vue : premièrement, l'utilisation d'un polymère ayant plus d'affinité pour une espèce via des interactions moléculaires permettra son transfert préférentiel. Par exemple, en pervaporation, l'utilisation de membranes en PVA hydrophile permet la séparation sélective d'eau et d'éthanol. Deuxièmement, la diffusion des espèces dans un polymère induit une sélectivité de diffusion. La diffusion est fonction des volumes libres et du mouvement des chaînes (donc des températures de transition vitreuse ou des réticulations). Les molécules diffusent dans les volumes libres d'autant plus rapidement que ces volumes sont grands et les chaînes souples. Ainsi, les élastomères sont plus perméables, mais moins sélectifs aux gaz que les polymères semi-cristallins. La conception de polymères intrinsèquement microporeux, associant un volume libre important mais dont la taille est maîtrisée et proche des molécules à séparer, est une voie très prometteuse en séparation de gaz (séparation CO_2/N_2 ou CO_2/CH_4) ou en filtration de solvant organique [1].

Structure d'une membrane polymère

Les membranes de filtration se composent de deux parties : la peau et la sous-couche poreuse (figure 2). La peau est la structure avec les tailles de pores et l'épaisseur les plus faibles (50 nm - OI à 1 000 nm - MF). C'est la partie sélective, dont le rôle est d'assurer la rétention des objets. La sous-couche poreuse (100 μm) a une porosité plus ouverte (macropores, mousse) ; son rôle est d'assurer la tenue mécanique de la membrane tout en évitant d'amener une trop grande résistance au transfert de l'eau. Dans le cas des membranes utilisées pour le dessalement de l'eau de mer, la peau de la membrane doit être dense pour retenir les ions (Na^+ , Cl^-) et ne laisser passer que les molécules d'eau.

Les membranes peuvent se présenter sous la forme d'une feuille plane (éventuellement sous forme de spirale) ou d'une fibre creuse (figure 2). La géométrie fibre creuse, d'un diamètre compris entre 0,3 et 1 mm, obtenue par extrusion, permet d'obtenir des unités de filtration très compactes (surfaces filtrantes de l'ordre de 1 000 m^2/m^3 et plus) [2].

Les polymères utilisés et leur mise en œuvre

Il existe plusieurs procédés d'élaboration de membranes polymères poreuses en fonction de la nature du polymère utilisé et des spécifications désirées. Au niveau industriel, elles sont toutes mises en œuvre suivant un procédé continu pour assurer des propriétés constantes au matériau final et la productivité nécessaire.

L'inversion de phase par changement de solvant

Héritée des technologies de production de films photographiques, il s'agit de mettre en forme un film de solution très concentrée de polymère dans un solvant organique (*N-N*-diméthylacétamide, *N*-méthylpyrrolidone, diméthylsulfoxyde), puis de le mettre au contact d'un non-solvant (typiquement de l'eau). L'échange rapide entre le solvant (généralement dipolaire aprotique) et l'eau (tous les deux miscibles) entraîne une précipitation du polymère qui passe

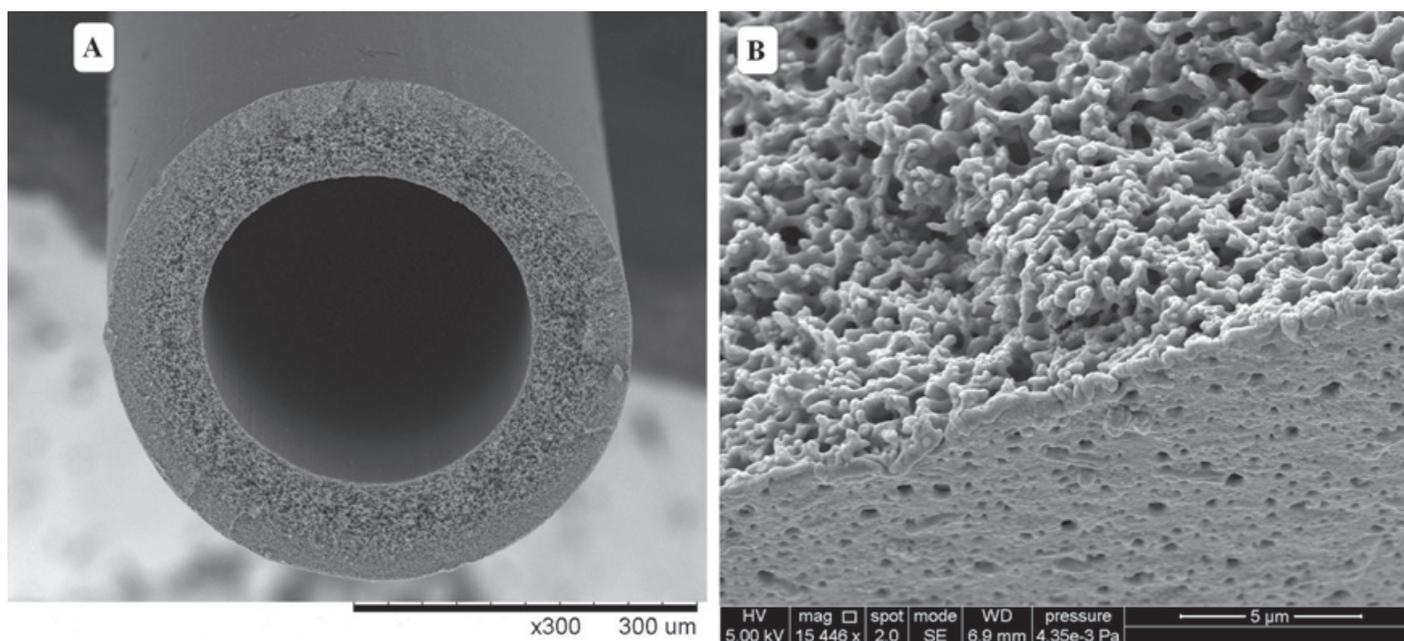


Figure 2 - Structure d'une membrane de microfiltration en polysulfone : a) fibre creuse ; b) membrane plane.

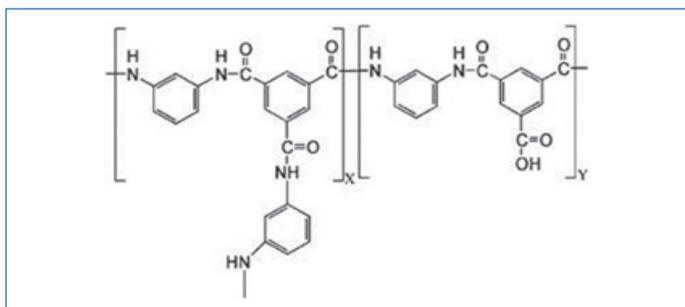


Figure 3 - Polyamide aromatique partiellement réticulé pour l'osmose inverse.

d'une phase solvatée pauvre en polymère à une phase solide riche en polymère en suivant un mécanisme de nucléation/croissance. Le procédé est très complexe, la solution de polymère étant non idéale car très concentrée (15 à 25 % massique) et les phénomènes mis en jeu étant nombreux et interdépendants [3]. Il permet après identification des paramètres (solvant, concentration, viscosité, température, humidité de l'air, géométrie de l'extrudeuse...) d'obtenir une membrane poreuse asymétrique. Un agent porogène (sel ou polymère hydrosoluble tel que le poly(oxyde d'éthylène) ou la poly(vinyl pyrrolidone)) permet éventuellement d'augmenter la porosité finale du matériau. Cette méthode est la principale utilisée pour la fabrication de membranes en polysulfone, acétate de cellulose ou en PVDF. Robuste une fois le procédé mis en place, elle a toutefois un impact écologique, consommant de l'eau et des solvants organiques. Elle permet l'obtention de pores dans une large gamme allant des volumes libres (membrane dense) jusqu'à des pores micrométriques, couvrant ainsi tous les procédés membranaires de filtration. À l'échelle du laboratoire, le changement de phase peut aussi être assuré par une évaporation du solvant, par le contact avec des vapeurs de non-solvant ou par l'abaissement de la température.

Étirement à l'état fondu

Il s'agit d'effectuer une traction lors du refroidissement d'un film polymère semi-cristallin à la sortie d'une extrudeuse. On obtient une membrane dont les pores, alignés avec la direction d'étirement, résultent de la rupture mécanique partielle des zones amorphes. Ce procédé est typiquement utilisé pour les membranes en polyéthylène, en polypropylène ou polytétrafluoroéthylène. Il a l'avantage d'être simple et économique et de ne pas utiliser de solvant, mais ne permet d'obtenir que des pores micrométriques. Ces matériaux sont connus du grand public sous la marque Gore-Tex® identifiant les vêtements imperméables mais respirants.

Polymérisation interfaciale

Les membranes utilisées pour le dessalement de l'eau de mer doivent laisser passer l'eau mais retenir les ions. La membrane est alors une membrane composite associant une première couche dense assurant la rétention des sels, synthétisée à la surface d'une membrane polymère de porosité élevée, elle-même déposée sur un support tissé ou non tissé. Le rôle des deux dernières couches est d'assurer la tenue mécanique de l'ensemble (afin de résister à des pressions transmémbranaires de l'ordre de 50 à 100 bar). La couche dense doit être la plus fine possible (~ 50 nm) pour obtenir une perméabilité suffisante. Elle est obtenue par polymérisation interfaciale d'une diamine et d'un chlorure d'acide assurant éventuellement le rôle de réticulant (figure 3). La surface de la

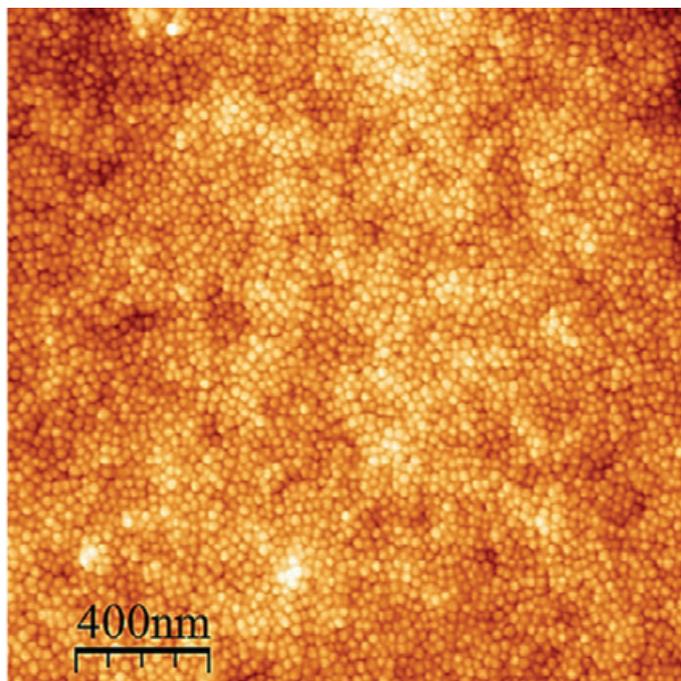


Figure 4 - Membrane nanostructurée obtenue par autoassemblage de micelles de copolymère à blocs de type ABA (PS-PSSNa-PS) (image AFM) [3].

membrane support joue le rôle de réservoir pour l'un des monomères (généralement le monomère hydrosoluble) et définit l'interface où se déroule la polymérisation. La formation rapide d'une couche polymère dense empêche le contact des réactifs, produisant ainsi une membrane de très faible épaisseur. Les propriétés de cette couche fine peuvent être modulées par la nature (hydrophilie, réactivité vis-à-vis des monomères) et la structure (porosité, rugosité) de la membrane support [4].

Le choix des amines et des chlorures d'acide est grand et les polymères industriellement utilisés sont souvent inconnus et/ou font l'objet d'une protection intellectuelle, mais on retrouve le plus souvent des amines aliphatiques ou aromatiques (pipérazine, *m*- et *p*-phénylènediamine) associées à des chlorures d'acides (chlorure de trimésyle, chlorure d'isophthaloyl) [4].

Auto-assemblage de copolymères ou d'émulsions

Les méthodes classiques exposées plus haut ne permettent pas de contrôler finement la taille et la distribution de la taille des pores. Les nouvelles techniques de polymérisation contrôlée ont permis d'accéder à des copolymères à blocs. Ces copolymères possèdent des propriétés qui en font des objets particulièrement intéressants en ingénierie macromoléculaire. De par la présence de blocs immiscibles aux propriétés antagonistes (poly(styrène-*b*-2-vinylpyridine), poly(styrène-*b*-butadiène)), ils permettent de modifier les propriétés d'un matériau (charge, hydrophilie...) ou de rendre compatibles des matériaux différents. Leurs propriétés d'auto-assemblage ont permis d'obtenir des matériaux structurés, voire nanostructurés. L'utilisation de copolymères a permis d'obtenir des membranes isopores nanostructurées ainsi que des membranes sensibles à des stimuli extérieurs comme le pH ou la pression. L'idée est de tirer profit des différentes structures qui apparaissent lors de la ségrégation de phase de copolymères à blocs [5] (figure 4).

Des phases lamellaires, hexagonales ou bicontinues peuvent alors être finement ajustées en jouant sur la composition,

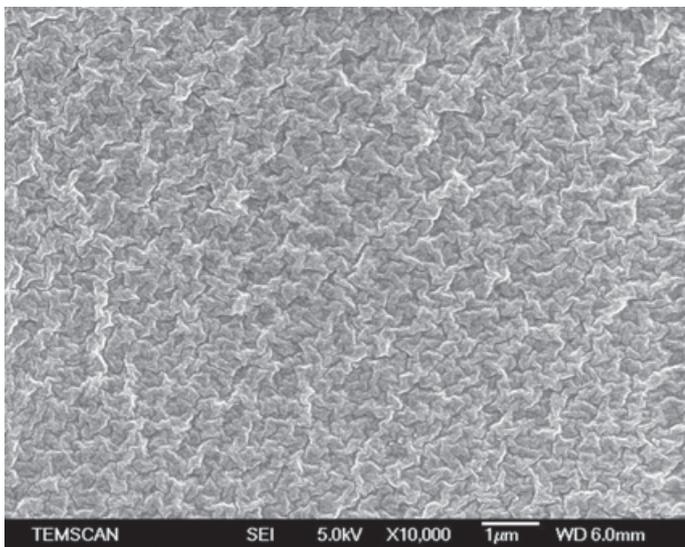


Figure 5 - Nanostructuration par polymérisation d'une microémulsion bicontinue de monomères acrylates.

la nature et la taille de chaque bloc. L'extraction d'une des deux phases sacrificielles laisse alors apparaître un volume nanoporeux ou une nanostructure en surface. Des membranes de polystyrène mésoporeux ont par exemple été obtenues à partir de film auto-organisé de copolymère poly(styrène)-poly(lactide), la phase lactide étant retirée par hydrolyse basique, laissant alors un espace libre qui constituera la porosité de la membrane [6]. Alors que ce procédé demande l'établissement de l'équilibre thermodynamique, V. Peineman a obtenu une membrane isoporeuse et nanostructurée à base de poly(styrène-*b*-méthacrylate de méthyl) en combinant l'auto-assemblage et l'inversion de phase. Cette méthode permet aussi d'amener des propriétés spécifiques à la membrane comme une réponse au pH ou à la lumière [7].

Sur le même principe, des membranes possédant des structures microporeuses ont été obtenues par polymérisation d'une microémulsion bicontinue (figure 5) [8].

Modification de surface

Le développement d'une membrane est un processus long en raison du caractère multifactoriel de son élaboration. Bien qu'étant un élément vital, l'eau n'en demeure pas moins un produit à très faible valeur ajoutée, le coût d'un m³ d'eau avoisinant l'euro alors que le prix du plus simple des produits chimiques comme l'ammoniac est supérieur à 100 euros/tonne. Une stratégie d'amélioration des membranes consiste à modifier la surface d'une membrane déjà disponible commercialement afin de diminuer le coût de développement tout en lui conférant des propriétés spécifiques.

Le point limitant de la filtration membranaire est le colmatage de la membrane suite à l'accumulation à sa surface de la matière à filtrer. Des lavages périodiques permettent de retrouver les propriétés initiales de la membrane, mais ils sont coûteux en temps et en produits. La stratégie consiste alors à diminuer l'affinité de la surface de la membrane pour la matière en suspension, en particulier les protéines. Il est actuellement admis, sans que les causes en soient parfaitement élucidées, que l'augmentation de l'hydrophilie de la surface diminue le colmatage. Une première approche pour augmenter l'hydrophilie de surface consiste à ajouter à la formulation des polymères hydrophiles comme le poly(éthylène glycol) ou la poly(vinyl pyrrolidone). Ces polymères migrent en surface, augmentant l'hydrophilie de la membrane, mais comme ils sont hydrosolubles ou sensibles aux étapes de nettoyage, ils finissent par disparaître au cours de l'utilisation de la membrane. L'utilisation des copolymères à blocs hydrophile/hydrophobe permet d'ancrer durablement la partie hydrophobe dans la structure de la membrane, la partie hydrophile assurant l'hydrophilie à la surface, comme dans la membrane en PVDF NEOPHIL® récemment développée par la société Polymem en partenariat avec Arkema et le milieu académique [9].

Le greffage par photo-polymérisation UV de polymères hydrophiles (poly(acide acrylique), poly(styrène sulfonate)) à la surface de la membrane (figure 6) permet de modifier durablement la surface d'une membrane grâce à la création de liaisons covalentes entre le matériau membranaire et le

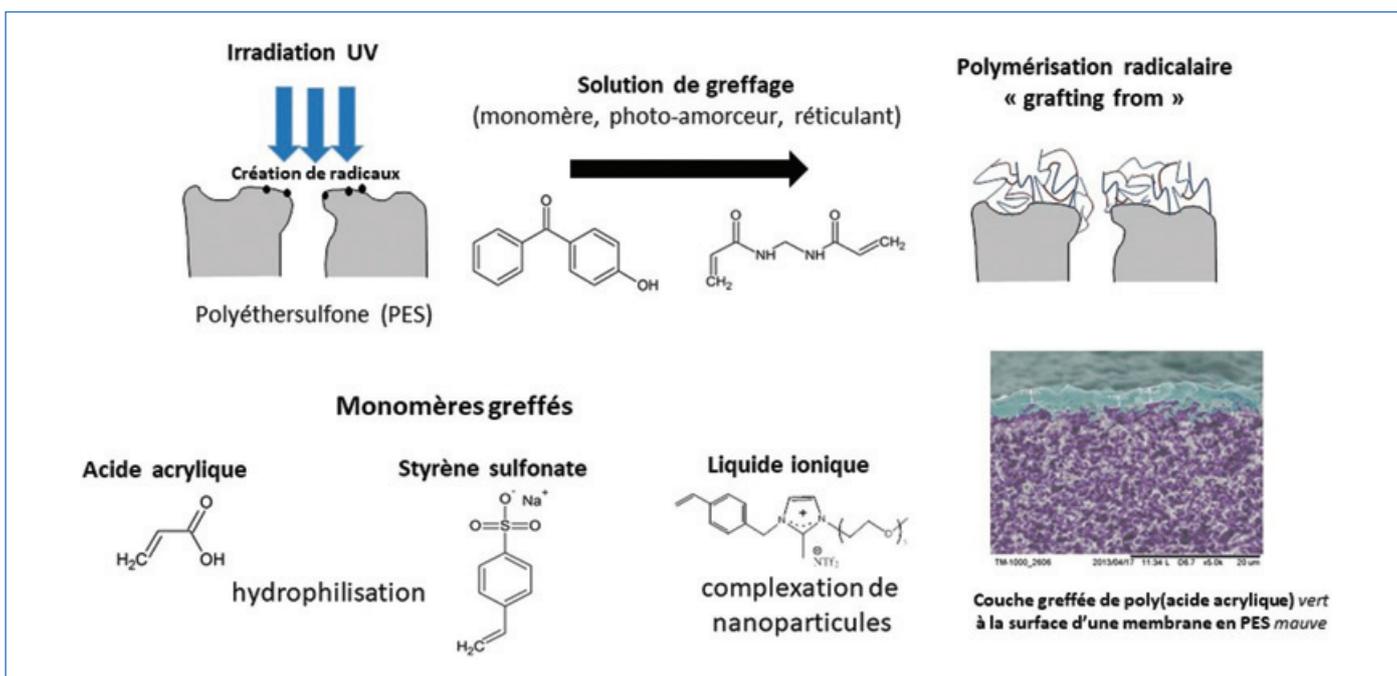


Figure 6 - Principe de la modification de surface membranaire par photo-polymérisation.

polymère greffé. L'irradiation de la surface de la membrane produit des radicaux (rupture homolytique de chaîne, activation de groupe chimique chromophore) qui pourront amorcer une polymérisation radicalaire d'une solution de monomère déposée à la surface. Cette méthode est particulièrement adaptée aux polymères photosensibles comme les poly(arylsulfone)s. Les différents paramètres opératoires (concentration en monomère, longueur d'onde, intensité et durée du rayonnement, porosité de la membrane support) permettent un contrôle fin des propriétés de la couche greffée sans altérer la structure interne de la membrane. La porosité de la couche greffée peut être ajustée en utilisant des monomères réticulants. Elle permet aussi de diminuer la taille des pores de surface en les comblant partiellement, permettant une meilleure rétention au détriment toutefois de la perméabilité [10]. La couche greffée peut servir de structure hôte pour accueillir des additifs comme des nanoparticules pour conférer à la membrane de nouvelles propriétés (photo-réactivité, catalyse, sélectivité au gaz).

Une voie alternative au greffage consiste à déposer des multicouches de polyélectrolytes (poly(acide acrylique), poly(allylamide hydrochloride)) en appliquant la technique de dépôt de multicouches (« layer by layer »). L'ordre et la nature des couches permettent de contrôler les propriétés de la surface. Ces couches peuvent aussi servir de dépôt sacrificiel, permettant de capturer les particules à filtrer puis de retirer les multicouches, dans lesquelles les particules sont agglomérées, sous l'action d'un stimuli (pH, force ionique) [11].

Vers des procédés d'élaboration respectueux de l'environnement

Bien qu'étant une réponse aux problématiques environnementales, l'impact même des membranes polymères n'est pas nul en termes d'utilisation de composés toxiques (notamment de solvants organiques comme la *N*-méthylpyrrolidone, le diméthylacétamide ou le diméthylformamide), de consommation d'énergie et de dégagement de CO₂. L'industrie des membranes produit chaque année autour de 50 milliards de litres d'eau contaminée avec des solvants organiques dont certains seront bientôt interdits ; il y a donc nécessité de leur trouver une alternative moins toxique. Le DMSO est le solvant organique qui fait l'objet du plus grand nombre d'études avec le glycéryl triacétate et le PolarClean (méthyl-5-(diméthylamino)-2-méthyl-5-oxopentanoate), ainsi que le CyreneTM (dihydrolévoglucosénone) [12]. Le remplacement des polymères issus du pétrole par des polymères biosourcés accompagne le plus souvent cette démarche. Un procédé d'élaboration de membrane à base d'acétate de cellulose et de solvants biosourcés (méthyl lactate, glycérol) a été mis au point pour démontrer la possibilité d'obtenir des membranes par cette voie [13].

La stratégie pour relever ce défi suit les principes de la chimie verte et passe ainsi par l'utilisation de solvants verts et de composés moins toxiques, la diminution des déchets lors des étapes de production, et l'utilisation de polymères biosourcés éventuellement biodégradables. Les résultats les plus prometteurs ont été obtenus avec le poly(acide lactique), grâce à sa bonne solubilité dans les solvants organiques non polaires, mais de nombreux autres polymères comme le chitosan, la cellulose, le poly(butylène succinate) ou les poly(hydroxyalkanoate)s ont fait l'objet d'études. Ces polymères permettent l'élaboration de

membranes (essentiellement de microfiltration) mais nécessitent souvent l'utilisation d'adjuvants (argile, nanoparticule, polymère) pour renforcer une faible tenue mécanique [14]. Ces membranes ne peuvent pas être obtenues avec la même productivité que celle des membranes en polymères classiques. Cependant, en prenant en compte les impacts globaux de la fabrication de membranes d'ultrafiltration et de leur utilisation en traitement d'eau, l'impact principal est de loin la consommation d'énergie, et donc les émissions de gaz à effet de serre, du procédé utilisant la membrane [15]. Les impacts environnementaux de la fabrication apparaissent alors négligeables sauf à considérer des impacts locaux. L'utilisation extensive des membranes (i.e. avec de grandes surfaces) ou l'élaboration de membranes durables plus perméables, éventuellement en augmentant les impacts locaux, sont les voies de réduction des impacts environnementaux.

Les nouveaux défis

Les membranes polymères ont pris toute leur place dans les différents procédés de séparation pour le traitement de l'eau ou d'effluents complexes industriels. Les nouveaux axes de recherche portent sur les nouveaux défis environnementaux, en particulier la rétention des micropolluants [16-17] ou des microplastiques [18]. Ces composés ont en commun leur faible dimension associée à de très faibles concentrations dans des milieux complexes. Les membranes polymères pourraient d'ores et déjà répondre à ces problématiques, mais les coûts et les conditions de fonctionnement sont encore loin d'être optimaux. Les solutions passeront, pour la partie traitement de cette pollution, par l'ingénierie de nouveaux matériaux et de nouveaux procédés [19]. La production même des membranes, basée sur des procédés robustes et bien établis, doit évoluer vers une approche plus respectueuse de l'environnement en termes de nocivité des produits utilisés, d'empreinte carbone et de recyclabilité. La limitation des performances des membranes reste leur tendance à se colmater durant leur fonctionnement, la matière filtrée (organique ou biologique) s'accumulant à la surface. Des lavages fréquents sont alors nécessaires, entraînant un surplus du coût énergétique et un vieillissement prématuré de la membrane au contact des produits de lavage (chlore, ozone, bases...). La recherche reste donc très active dans ce domaine, faisant appel à des procédés de traitement de surfaces innovants comme la modification par plasma ou la mise en place de stratégies biomimétiques comme le greffage de molécules naturelles (vanilline) inhibant le développement de biofilm ou l'incorporation d'aquaporine (protéines fonctionnant comme un canal sélectif à l'eau) pour mimer les membranes cellulaires (membrane commerciale développée par la société danoise Aquaporin) [20]. Le futur des membranes sera bien sûr étroitement lié au développement de nouveaux matériaux polymères, en particulier en termes de réduction des impacts environnementaux, mais le passage du laboratoire vers la production industrielle sera dépendant de la capacité à produire ces nouveaux matériaux à grande échelle (ex : la diminution drastique de la production d'acétate de cellulose suite au déclin de la photographie argentique entraîne son abandon progressif comme matériau membranaire).

Enfin, devenus la référence pour le traitement de l'eau, les procédés membranaires pourraient apporter des solutions

dans de nombreux domaines nécessitant une étape de séparation. Les résultats obtenus par des membranes polymères catalytiques laissent par exemple entrevoir des gains de productivité très élevés par rapport au procédé classique, en permettant de réaliser en une étape la réaction et la séparation [21].

[1] S. Zhou, Y. Zhao, J. Zheng, S. Zhang, High-performance functionalized polymer of intrinsic microporosity (PIM) composite membranes with thin and stable interconnected layer for organic solvent nanofiltration, *J. Membr. Sci.*, **2019**, 591, 117347.
[2] J.-C. Remigy, S. Desclaux, Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Présentation des membranes et modules, *Techniques de l'Ingénieur*, J2791 v1, **2007**; D. Bouyer, C. Faur, C. Pochat, Procédés d'élaboration de membranes par séparation de phases, *Techniques de l'Ingénieur*, J2799 v1, **2011**.
[3] S. Nehache, M. Semsarilar, A. Deratani, D. Quemener, Negatively charged porous thin film from ABA triblock copolymer assembly, *Polymers*, **2018**, 10, 733.
[4] F. Liu *et al.*, A review: the effect of the microporous support during interfacial polymerization on the morphology and performances of a thin film composite membrane for liquid purification, *RSC Adv.*, **2019**, 9, p. 35417-28.
[5] A.S. Zalusky *et al.*, Mesoporous polystyrene monoliths, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, p. 1519-20.
[6] D. Grande, J. Penelle, P. Davidson, I. Beurroies, R. Denoyel, Functionalized ordered nanoporous polymeric materials: from the synthesis of diblock copolymers to their nanostructuring and their selective degradation, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2011**, 140, p. 34-39.
[7] S. Nunes, A. Behzad, K. Peinemann, Self-assembled block copolymer membrane: from basic research to large-scale manufacturing, *J. Mater. Res.*, **2013**, 28, p. 2661-65.
[8] F.J.E. Sanz, J.-F. Lahitte, J.-C. Remigy, Membrane synthesis by microemulsion polymerisation stabilised by commercial non-ionic surfactants, *Desalination*, **2006**, 199, p. 127-129.
[9] Espenan *et al.*, Copolymère à blocs amphiphile et son utilisation pour la fabrication de membranes polymères de filtration, Brevet FR 3003257 (A1) - WO 2014139977 (A1), **2014**.
[10] A. Akbari, S. Desclaux, J.-C. Rouch, P. Apte, J.-C. Remigy, New UV-photografted nanofiltration membranes for the treatment of colored textile dye effluents, *J. Membr. Sci.*, **2006**, 286, p. 342-350.

[11] S. Ilyas, R. English, P. Aïmar, J.-F. Lahitte, W.M. de Vos, Preparation of multifunctional hollow fiber nanofiltration membranes by dynamic assembly of weak polyelectrolyte multilayers, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, **2017**, 533, p. 286-295.
[12] C.A. Carner, C.F. Croft, S.D. Kolev, M.I. Almeida, Green solvents for the fabrication of polymer inclusion membranes (PIMs), *Sep. Purif. Technol.*, **2020**, 239, 116486.
[13] Y. Medina-González, P. Aïmar, J.-F. Lahitte, J.-C. Remigy, Towards green membranes: preparation of cellulose acetate ultrafiltration membranes using methyl lactate as a biosolvent, *Int. J. Sustain. Energy*, **2011**, 4, p. 75-83.
[14] F. Galiano *et al.*, Advances in biopolymer-based membrane preparation and applications, *J. Membr. Sci.*, **2018**, 564, p. 562-586.
[15] F. Prézéus, D. Chabni, L. Barna, C. Guigui, J.-C. Remigy, A metrics-based approach to preparing sustainable membranes: application to ultrafiltration, *Green Chem.*, **2019**, 21, p. 4457-69.
[16] N. Khanzada *et al.*, Removal of organic micropollutants using advanced membrane-based water and wastewater treatment: a review, *J. Membr. Sci.*, **2020**, 598, 117672.
[17] Y. Lan, C. Coetsier, C. Causserand, K. Groenen Serrano, Feasibility of micropollutants treatment by coupling nanofiltration and electrochemical oxidation: case of hospital wastewater, *Int. J. Chem. React. Eng.*, **2015**, 13, p. 153-159.
[18] T. Poerio, E. Piacentini, R. Mazzei, Membrane processes for microplastic removal, *Molecules*, **2019**, 24, 4148.
[19] S.P. Nunes *et al.*, Thinking the future of membranes: perspectives for advanced and new membrane materials and manufacturing processes, *J. Membr. Sci.*, **2020**, 598, 117761.
[20] A.G. Fane, R. Wang, M.X. Hu, Synthetic membranes for water purification: status and future, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, p. 3368-86.
[21] Y. Gu *et al.*, Catalytic membrane reactor for Suzuki-Miyaura C-C cross-coupling: explanation for its high efficiency via modeling, *AIChE J.*, **2017**, 63, p. 698-704.

Jean-François LAHITTE, maître de conférences, et Jean-Christophe REMIGY, professeur des Universités, Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS UMR 5503, INPT, UPS, Toulouse.

*lahitte@chimie.ups-tlse.fr ; remigy@chimie.ups-tlse.fr



Congrès SCF2021
28 - 30 juin 2021
Cité des Congrès de Nantes
Chimie, Lumière, Couleur
Week-end Grand Public
au Muséum de Nantes : 26-27 juin 2021

www.scf2021.fr | contact@scf2021.fr

- Ouverture des inscriptions fin novembre 2020
- Date limite de soumission : 15 février 2021

Pollution des environnements terrestres et marins par les plastiques

Sources, impacts et solutions

Résumé Dès les années 1970, la présence de plastiques dans l'environnement est observée et l'identification de leurs impacts sur l'environnement étudiée. Aujourd'hui, la pollution par les plastiques est présente aussi bien en zones continentales que marines et peut induire différents risques pour l'homme et l'environnement (toxicité intrinsèque du polymère après ingestion, adsorption/désorption de micropolluants, etc.). Lutter contre ce type de pollution implique d'agir à tous les niveaux de la chaîne, en identifiant les sources de pollution dues aux plastiques, en évaluant les impacts et en s'intéressant à la gestion de leur fin de vie, et doit impliquer tous les acteurs de la société.

Mots-clés Déchets plastiques, microplastiques, environnement, polymères biodégradables.

Abstract **Pollution of land and marine environments by the plastics: sources, impacts and solutions**

As early as the 1970s, the presence of plastics in the environment was clearly identified and their environmental impacts were studied. Today, plastic pollution is present in both continental and marine environments and poses various risks for humans and the environment (e.g. intrinsic toxicity of the polymer after ingestion or adsorption/desorption of micropollutants). Fighting this type of pollution involves actions at all levels, by identifying the sources of pollution due to plastics, by evaluating the impacts and by focusing on the management of their end of life, and must involve all stakeholders in the society.

Keywords Plastic waste, microplastics, environment, biodegradable polymers.

Quels constats ? Quels enjeux ?

Les matériaux plastiques sont obtenus par l'association de polymères synthétiques ou naturels et de divers additifs. Leur développement connaît une croissance exponentielle et ininterrompue depuis les années 1950. Leur omniprésence dans divers secteurs industriels se justifie par leurs excellentes propriétés d'usage, leur légèreté, leur durabilité et leur faible coût. L'abondance en plastique que connaît notre société associée à une gestion des déchets insuffisante induit un phénomène d'accumulation de déchets plastiques dans l'environnement. Il est estimé que moins de 2 % des déchets plastiques produits depuis les années 1950 ont été recyclés et moins de 6 % incinérés [1]. Ainsi, on peut en déduire que 92 % de ces plastiques, soit environ 5 milliards de tonnes, ont été enfouis ou abandonnés dans le milieu naturel.

La plupart des plastiques se dégradant très lentement, ceux-ci persistent et s'accumulent irrémédiablement dans le milieu naturel sous forme de débris – appelés aussi microplastiques, dont les tailles sont comprises (par convention) entre 300 µm et 5 mm. La *figure 1* présente un exemple d'un déchet plastique ayant commencé à se fragmenter dans le milieu naturel.

La pollution par les plastiques est présente aussi bien en zones continentales (sols et cours d'eau) que marines (mers, océans et littoraux). Bien que les déchets plastiques s'y comportent différemment, ces compartiments de l'environnement sont liés par un continuum terre-mer : la grande majorité des plastiques trouvés en mer sont d'origine continentale [2].

Cet article dresse un bilan global de l'état de pollution par les plastiques, à la fois dans les milieux terrestres et marins, et des principales connaissances en termes d'impacts environnementaux et sanitaires. Enfin, quelques éléments de réponse sont proposés pour tenter d'enrayer cette pollution qui nuit considérablement à l'image des plastiques.

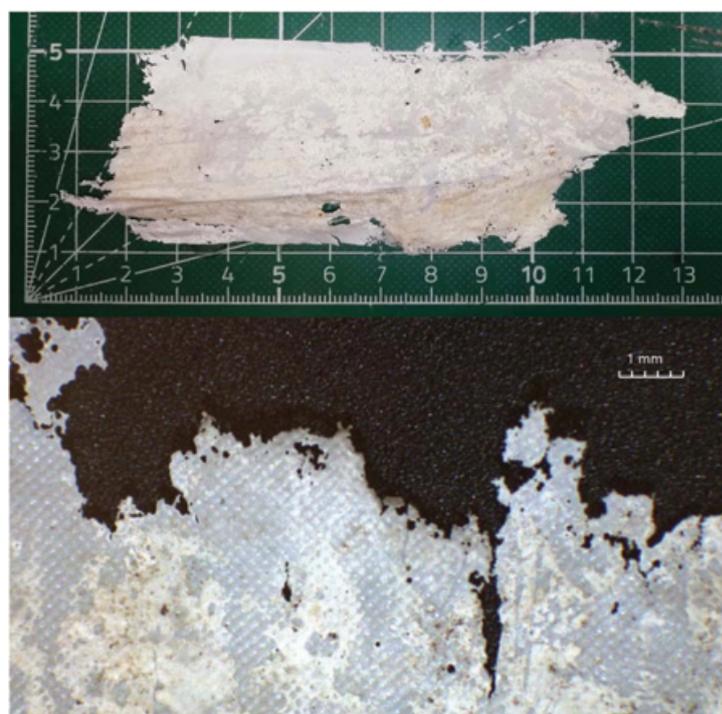


Figure 1 - Exemple d'un film plastique trouvé sur une plage des Landes. En haut : vue globale du déchet. En bas : zoom sur la fragmentation du plastique à une extrémité.

Les plastiques en milieu terrestre : quelle provenance ? Comment sont-ils transportés ?

À ce jour, la majorité des recherches sur les plastiques dans l'environnement s'est concentrée sur le milieu marin, considéré comme le réceptacle final de tous ces déchets. L'émergence récente des études sur le milieu terrestre a révélé la présence de microplastiques dans divers types de sols, des zones les plus densément peuplées aux zones les plus

reculées [3]. Les zones soumises à une forte activité humaine telles que les zones agricoles ou urbaines sont particulièrement touchées par cette contamination.

Les quantités retrouvées diffèrent selon les sols et selon les études. Ces différences peuvent s'expliquer notamment par la variabilité des sources de plastiques, les caractéristiques hydrogéographiques (influence des ruissellements et du relief), mais aussi par la méthodologie d'extraction et d'identification utilisée.

Nature et origine des plastiques dans les sols

L'épandage de boues d'épuration est l'une des principales voies d'entrée de plastiques dans les sols. Celles-ci contiennent différents microplastiques provenant des eaux usées, ainsi que des plastiques fragmentés provenant du ruissellement urbain. Une part importante de ces débris plastiques sont des fibres issues des eaux de lavage de vêtements synthétiques [4]. En Europe et en Amérique du Nord, environ 50 % du total des boues d'épuration sont épandus sur les terres agricoles et on estime qu'entre 63 à 430 kt de microplastiques sont appliquées chaque année dans les agroécosystèmes européens par le biais de ces épandages [5].

Bien qu'ils soient la matière première des procédés de compostage et de méthanisation, les déchets organiques provenant des ménages, des municipalités et des industries peuvent être sujets à des erreurs de tri. Si la majeure partie des plastiques peut être retirée, il est impossible de les éliminer complètement, en particulier la fraction la plus fine (inférieure à quelques millimètres). Ainsi contaminés par des microplastiques, les résidus de ces bioprocédés sont ensuite utilisés comme fertilisants et épandus sur les cultures. Peu de données existent sur les quantités de microplastiques dans ces composts et digestats. En Allemagne, il est estimé qu'entre 35×10^9 et 2×10^{12} de microplastiques supérieurs à 1 mm étaient rejetés chaque année dans l'environnement par ces sources [6].

L'usage de paillage plastique est également une source importante de contamination des sols agricoles. Répandues depuis les années 1960, ces bâches posées sur les sols, le plus souvent en polyéthylène (PE), améliorent les rendements agricoles mais restent difficiles à retirer et à recycler. Les pratiques culturales varient dans le monde, les quantités sont compliquées à estimer. Dans certaines régions chinoises comme le Xinjiang, où le paillage plastique est courant, la teneur en résidus plastiques peut atteindre 502 kg ha^{-1} (avec une moyenne de $121,5 \text{ kg ha}^{-1}$), chiffre positivement corrélé au nombre d'années sous paillage [2].

Les eaux usées utilisées pour l'irrigation sont aussi une source potentielle de microplastiques et peuvent présenter des concentrations jusqu'à 627×10^3 particules par m^3 d'eau suivant la qualité de traitement des eaux [2].

D'autres sources de contamination des sols par les plastiques ont été identifiées mais sont très peu étudiées : les décharges illégales ou mal gérées, l'incivilité, les débris provenant des véhicules (usure des pneus ou fragments de peinture), les dépôts atmosphériques de fibres synthétiques entraînés par le vent ou par les précipitations [2]. Très récemment, une étude publiée a tenté pour la première fois d'estimer la quantité de plastiques issue du trafic routier (frottement des pneus sur la route et utilisation des freins) : jusqu'à 100 000 tonnes de « plastiques routiers » pourraient être déversées chaque année dans l'environnement [7].

Transport des plastiques dans les sols

Une distinction doit être faite entre les polymères les plus denses, plus susceptibles de rester au sol et d'être transportés dans des couches plus profondes, et les polymères plus légers, emportés facilement par l'eau et le vent et qui vont ainsi contaminer d'autres écosystèmes, y compris d'eaux douces et marines [2]. Dans les sols, la dégradation est généralement très lente car les plastiques entraînés sous la surface ne sont plus en présence du rayonnement solaire susceptible de les prédégrader par photo-oxydation.

Plusieurs mécanismes peuvent expliquer la migration verticale des plastiques dans les sols : la bioturbation (i.e. le remaniement de sols ou de sédiments produit par les activités des organismes qui y vivent), la fissuration du sol, la présence de macropores ou l'infiltration d'eau. La dispersion horizontale se fait par le vent et les ruissellements principalement, et mène les débris plastiques dans les cours d'eau et les océans. Enfin, l'activité humaine par le biais des pratiques agricoles telles que le labour ou la récolte peut également contribuer au transport vertical et horizontal de particules de plastique dans les sols.

Les plastiques en milieu marin : quelles sources ? Comment diffusent-ils ?

Des particules de plastiques ont été observées pour la première fois dans les années 1970 sur différentes plages du monde. En pleine mer, la première observation en 1997 du « Continent de plastique » ou « Grande plaque de déchets du Pacifique » (Great Pacific Garbage Patch, GPGP) située dans le gyre du Pacifique nord a particulièrement marqué les esprits. Depuis, des plastiques ou microplastiques ont été retrouvés dans diverses régions du monde, de l'Antarctique jusqu'aux îles inhabitées les plus lointaines : leur ubiquité est donc avérée. La recherche scientifique sur le sujet a permis d'identifier et de mieux comprendre la provenance et les comportements de ces flux de déchets plastiques dans les océans [8].

Sources des plastiques présents en mer

La majorité des plastiques retrouvés dans les milieux marins sont principalement d'origine continentale. En outre, les quantités estimées varient significativement en fonction de la densité de population, des pratiques en termes de gestion des déchets ou encore des activités humaines à proximité. D'autres paramètres, comme le nettoyage des plages ou encore le transport des plastiques par les courants marins, empêchent d'établir un lien direct entre une accumulation de déchets et leurs sources potentielles. À cela s'ajoutent les apports en mer, liés au trafic maritime (pertes de conteneurs, ballasts, cargaisons, etc.), à l'exploration et à l'exploitation pétrolière et minière, et aux activités de pêche et d'aquaculture (perte de cordages, filets, casiers, etc.).

Accumulation et diffusion des plastiques

Les plastiques moins denses que l'eau sont majoritairement ceux qui sont retrouvés lors des échantillonnages en surface (essentiellement des polyéthylènes, polypropylènes ou polystyrènes expansés). Leur durée de vie importante permet aux plastiques de voyager très loin de leur point d'origine pendant plusieurs années au gré des courants océaniques. Ils se concentrent principalement dans sept zones océaniques : les deux gyres tropicaux du Pacifique et de l'Atlantique, les

gyres de l'Océan Indien, la mer Méditerranée et la mer de Chine. Les gyres sont des zones de convergence des courants marins qui piègent les déchets.

En dessous de la surface, les connaissances sont beaucoup plus lacunaires, la colonne d'eau et les fonds marins étant bien moins explorés. Il semblerait qu'à partir de quelques mètres de profondeur, les petits microplastiques et des fibres synthétiques sont prédominants (de quelques dizaines à centaines de μm), tandis qu'ils sont de l'ordre de plusieurs centaines de μm à quelques mm à la surface de la mer [8]. Dans les sédiments, les polymères plus denses comme les polyesters ou les polyacryliques sont majoritaires (77 % en nombre en moyenne), mais des fragments de polymères moins denses que l'eau sont également recensés. Ces fragments auraient donc subi un transport vertical de la surface vers le fond via une colonisation par des micro-organismes ou une intégration à des neiges marines.

Sur les fonds marins, des concentrations en microplastiques pouvant atteindre jusqu'à 5 000 particules/ m^2 ont été observées. Les macrodéchets sont aussi connus pour s'y accumuler. À l'abri de la lumière, leurs cinétiques de dégradation sont extrêmement lentes ; 50 à 290 objets/ km^2 sont dénombrés au fond de la Méditerranée à proximité des côtes françaises [8].

Organismes vivants et santé humaine : quels impacts ?

Les microplastiques sont omniprésents dans l'environnement, menaçant ainsi les organismes vivants qui y sont exposés. Trois principaux axes de recherche se développent actuellement, en particulier dans le milieu marin : les interactions physiques entre organismes vivants et microplastiques, l'impact des plastifiants, et la contamination croisée avec d'autres polluants.

Du fait de leur petite taille, de leur très grand nombre et de leur ubiquité dans l'environnement, les microplastiques sont facilement ingérés par des organismes vivants (figure 2) et sont susceptibles d'affecter un large ensemble de fonctions telles que la reproduction, la croissance ou encore le comportement alimentaire. Cependant, après avoir été ingérés ou respirés, les microplastiques sont le plus souvent excrétés naturellement par l'organisme.

Les plastiques et les microplastiques sont connus pour adsorber des polluants présents dans l'eau tels que les métaux, les perturbateurs endocriniens ou encore les polluants organiques persistants (POP) [9]. Ces derniers sont la classe la plus couramment rencontrée. Parmi eux, le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT), un des insecticides les plus utilisés dans le monde, a été observé sur nombre de plastiques prélevés en mer. Cette capacité d'échange avec le milieu naturel peut être modifiée par le vieillissement du plastique ou par sa colonisation par des organismes vivants.

La présence de microplastiques est désormais avérée dans plusieurs aliments de consommation courante, et tout particulièrement dans les produits de la mer tels que les coquillages, les crustacés, les crevettes, les poissons, etc. L'inhalation de microplastiques et de fibres aéroportées est également une source importante d'exposition. Leur impact sur la santé est peu connu et nécessite encore de nombreuses recherches. Néanmoins, de nombreuses questions se posent quant à l'effet de la composition des plastiques (possibilité de perturbateurs endocriniens), de la contamination chimique et biologique développée à la

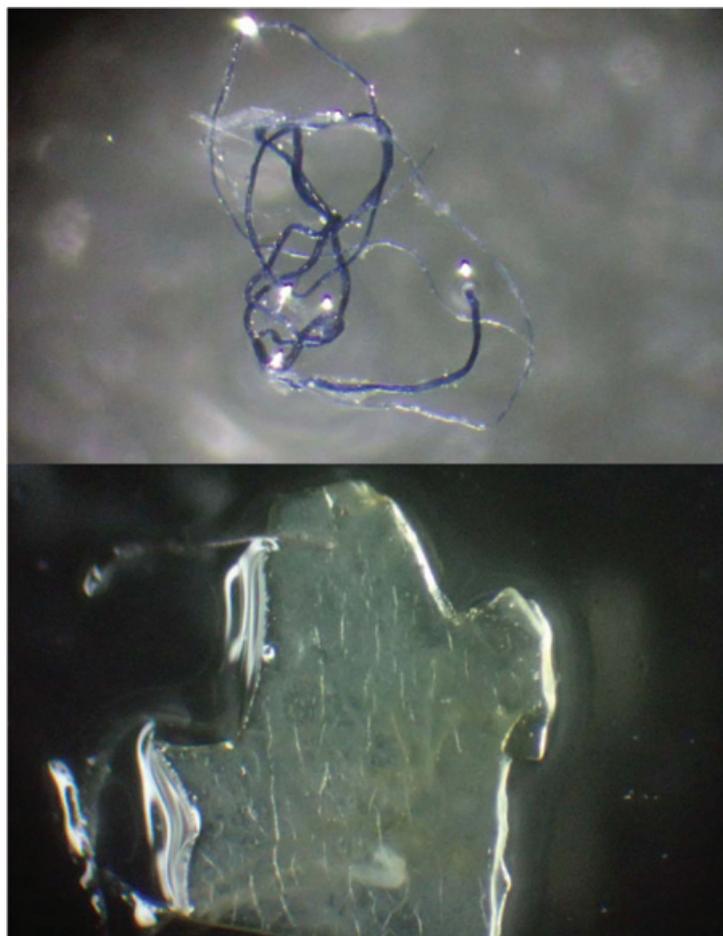


Figure 2 - Exemples de microplastiques retrouvés dans un système digestif de sar (poisson d'eau de mer). En haut : fibre synthétique d'environ 500 μm . En bas : microplastique d'environ 500 μm .

surface des microplastiques (pesticides et métaux lourds, notamment) et des interactions avec le système digestif [8].

Quelles réponses à cette problématique environnementale ?

La résolution de cette problématique environnementale est forcément complexe. Elle ne peut pas appeler de réponse simple et unique, contrairement aux attentes des politiques, des ONG ou du grand public, et ne peut se décliner qu'à travers diverses initiatives impliquant l'ensemble des acteurs de notre société (industriels et grands distributeurs, chercheurs, ONG, politiques, citoyens, médias, etc.).

Une réponse évidente et simpliste pourrait être la solution du nettoyage de l'environnement terrestre et marin, mais celle-ci se heurte à :

- des freins techniques : comment collecter ces déchets dans toutes les mers et océans du monde ? ;
- des coûts qui peuvent s'avérer prohibitifs : qui finance ces campagnes de collecte et de ramassage à l'échelle du monde ? Quelle est la valeur économique de ces déchets plastiques éventuellement collectés ? ;
- et enfin la valorisation très limitée de ces plastiques : que faire de ces déchets plastiques souillés et plus ou moins dégradés après des années ou des décennies en mer ? Le recyclage rendu impossible par le niveau de dégradation et de souillure des plastiques, l'incinération reste la seule alternative viable. Le nettoyage de l'environnement ne peut, à l'évidence, se justifier que localement, sur la base d'initiatives citoyennes ou politiques, mais en aucun cas à l'échelle du monde.

Dès à présent, il faut donc travailler à développer en parallèle plusieurs actions pour faire en sorte que cette pollution environnementale ne s'aggrave jour après jour encore et toujours plus.

Mieux collecter en sensibilisant et en responsabilisant

Le point clé relatif à cette prolifération environnementale des plastiques reste la collecte. Celle-ci implique nécessairement l'ensemble des acteurs, en particulier les citoyens qui se doivent d'être plus irréprochables dans le traitement des déchets qu'ils génèrent. Un plastique retrouvé dans l'environnement est à l'évidence un plastique qui n'a pas été collecté. La difficulté est que l'éducation, le sens civique et la responsabilisation de chacun doivent se faire à l'échelle du monde qui, selon les pays, ne se trouve pas confronté aux mêmes problématiques économiques, sociétales et environnementales. C'est pourquoi les missions entreprises par de nombreuses ONG à travers le monde sont capitales pour sensibiliser les populations aux dangers que représente cette pollution et les inciter à ne plus jeter sauvagement leurs déchets, plastiques en particulier, et à adopter des comportements les plus vertueux possible.

Réduire, réutiliser et recycler, ou la règle des 3 R

Dans l'optique de limiter les apports de plastiques dans l'environnement, une autre clé passe aussi par la réduction de la quantité des plastiques utilisés. De nombreux plastiques se révèlent inutiles (emballages superflus, suremballages, etc.) et il est urgent d'inciter à la réduction, voire au refus ou à l'interdiction de l'usage de plastiques considérés comme inutiles. Aujourd'hui, dans tous les pays de monde, des législations sont mises en place pour interdire les plastiques dans certaines applications, notamment celles de l'usage unique (sacs, gobelets, pailles, etc.).

La réutilisation est aussi une piste à mener et à renforcer [10]. Nombreux sont ceux qui déjà réutilisent désormais contenants divers et sacs. Il est important de persévérer dans cette direction afin d'apporter des alternatives réutilisables au quotidien.

Enfin, recycler est une autre option sérieuse qui permet de briser la chaîne immuable des ressources naturelles fossiles transformées en produits qui en fin de vie deviennent des déchets. Le recyclage est une boucle vertueuse créée par l'utilisation de matières premières issues de déchets qui permettront de redonner une nouvelle vie à un plastique. Mais il ne peut pas être la seule option, contrairement aux messages véhiculés parfois, car aucun plastique ne peut être recyclé plusieurs fois sans être considérablement dégradé, ce qui le rend rapidement inutilisable (problème du décyclage) et le conduit à finir sa vie en décharge ou en centre d'incinération, avec ou sans valorisation énergétique. Le recyclage ne peut pas non plus être envisagé pour tous les types de plastiques, comme les films plastiques potentiellement recyclables mais qui se heurtent à un modèle économique non rentable. On pourrait aussi citer la difficulté de trier certains plastiques de couleur ou le recyclage impossible des multimatériaux ou multicouches. Ces limites technologiques inhérentes à la nature même des plastiques, associées au fait que le recyclage implique des contraintes logistiques de collecte importantes et une consommation énergétique significative, démontrent que le recyclage du plastique ne peut pas être une solution unique, efficace et pérenne pour gérer la fin de vie de tous les plastiques usagés. Le rapport rédigé par

CITEO en 2019 révèle qu'en France, seulement 29 % des plastiques collectés sont effectivement recyclés [11]. Notons que cette statistique ne prend pas en compte tous les déchets plastiques non collectés, ce qui abaisserait encore plus le taux de recyclage. Ce chiffre illustre à la fois l'étendue des possibilités et les perspectives d'amélioration du recyclage, mais aussi ses limites.

Innover en développant des polymères rapidement biodégradables

L'innovation doit bien sûr être au cœur de cette problématique environnementale en allant vers des démarches de type écoconception et en travaillant sur l'ensemble de la chaîne de valeur des plastiques, notamment à travers les ressources utilisées pour la production et un scénario de fin de vie faisant appel à leur biodégradabilité rapide : inventer les plastiques du XXI^e siècle en réinventant les plastiques du XX^e siècle.

Depuis un certain nombre d'années, les recherches se sont focalisées sur le développement de plastiques biosourcés durables, c'est-à-dire des polymères obtenus à partir de ressources renouvelables, tout en étant à la fois persistants et donc difficilement dégradables [12]. On peut citer les développements récents menés sur le polyéthylène biosourcé, les polyamides biosourcés, les polyuréthanes biosourcés, voire le poly(éthylène téréphtalate) très partiellement biosourcé. Ainsi, substituer le carbone d'origine fossile par du carbone biosourcé, dit renouvelable ou de « cycle court », peut être considéré comme une stratégie pertinente pour limiter les émissions de gaz à effet de serre dont les répercussions sur le changement climatique sont aujourd'hui indéniables. Néanmoins, la substitution des plastiques issus de la pétrochimie par leurs homologues biosourcés ne résout absolument pas les problèmes de pollution et d'accumulation des plastiques dans les environnements terrestres et marins.

Dans ce contexte, il apparaît indispensable aujourd'hui de parvenir à concilier ces deux aspects, en se préoccupant aussi de la fin de vie de ces matériaux et en privilégiant des scénarios de fin de vie plus respectueux de l'environnement. Enfin, pour pouvoir concurrencer et remplacer les plastiques conventionnels, ces nouveaux matériaux, biodégradables et biosourcés (au moins en partie), devront répondre à certaines exigences en termes de propriétés fonctionnelles et d'usage (propriétés mécaniques, propriétés barrière, stabilité thermique, capacité à être mis en forme par les technologies de plasturgie conventionnelles, etc.).

Parmi les polymères qui satisfont cette double exigence – i.e. polymères biosourcés et biodégradables –, on trouvera essentiellement les polyesters de la famille des polylactides (PLA) ou des polyhydroxyalcanoates (PHA) obtenus par fermentation microbienne, ainsi que des polysaccharides à base d'amidon ou de cellulose [13]. Pour ces derniers, il faut veiller au degré de substitution (DS), qui a une incidence significative sur la biodégradabilité des matériaux qui deviennent rapidement non biodégradables pour des DS supérieurs à 1. De plus, les conditions de biodégradation sont aussi capitales sur les cinétiques de biodégradation et il faut donc appréhender les études menées en biodégradation avec une extrême prudence et le recul suffisant pour proposer des solutions qui soient considérées comme irréfutables. On peut citer l'exemple du PLA qui ne peut pas être considéré comme biodégradable en dessous de sa température de transition vitreuse (55 °C environ) [14], donc seulement compostable industriellement, alors que les PHA sont très rapidement



Figure 3 - Éprouvettes en poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBHV) immergées en milieu marin naturel (à gauche : t = 0 et à droite : t = 78 mois).

biodégradables, particulièrement en milieu marin [15]. La dégradation des PHA se met en œuvre par un processus d'érosion (figure 3). Les fragments de PHA sont progressivement libérés, conduisant à une réduction d'épaisseur de l'objet, de type éprouvette, avec le temps – épaisseur de 4 mm à t = 0 et de 1,1 mm après 78 mois d'immersion en milieu marin naturel (Port de Kernével à Larmor-Plage (56)) –, soit une perte de masse équivalant à environ 75 %. Il a été observé des évolutions similaires pour des films en PHA avec une épaisseur qui diminue rapidement pour passer de 200 à 90 µm en 180 jours seulement [16]. Ce phénomène d'érosion est attribué à l'action d'enzymes qui sont excrétées par des microorganismes présents dans l'eau de mer. Ces microorganismes (bactéries, champignons, levures, etc.) disposent d'un arsenal exoenzymatique capable de permettre la dégradation de macromolécules qu'ils sont incapables de bioassimiler de manière directe, c'est-à-dire sans que le polymère n'ait été préalablement fragmenté en chaînes plus courtes. Nombre de ces actions exoenzymatiques catalysent en fait des hydrolyses ; c'est le cas par exemple de l'action des amylases, des protéases, des nucléases, des cellulases, des estérases et autres hydrolases.

Au-delà de ces processus de fragmentation, la biodégradation ultime – i.e. la conversion du carbone organique du polymère en dioxyde de carbone – a été vérifiée. Ces PHA testés sous forme de poudre se biodégradent à plus de 90 % après 220 jours d'incubation dans un milieu marin reconstitué en laboratoire et composé d'eau de mer et de sédiments sableux à 25 °C [16]. La cellulose, pourtant considérée comme la référence en matière de biodégradation, et le PLA ne se biodégradent qu'à 50 et 20 %, respectivement, dans les mêmes conditions (figure 4).

Le développement des polymères biodégradables offre une alternative très crédible aux polymères durables dont les durées de persistance dans l'environnement se chiffrent en décennies ou en siècles, contribuant à l'ampleur des phénomènes cumulatifs observés. De manière générale, ils peuvent constituer une solution pour la fabrication d'objets à courte durée d'utilisation ou à usage unique et présentant un risque élevé de se retrouver dans l'environnement, de manière accidentelle ou volontaire. Il s'agit d'applications pour certains emballages ou objets du quotidien bien sûr, mais aussi pour des usages dans les secteurs de l'agriculture (films de paillage, barquettes, pots, enrobage/encapsulation, etc.), de la pêche et de la conchyliculture (fils et filets de pêche, cordages,

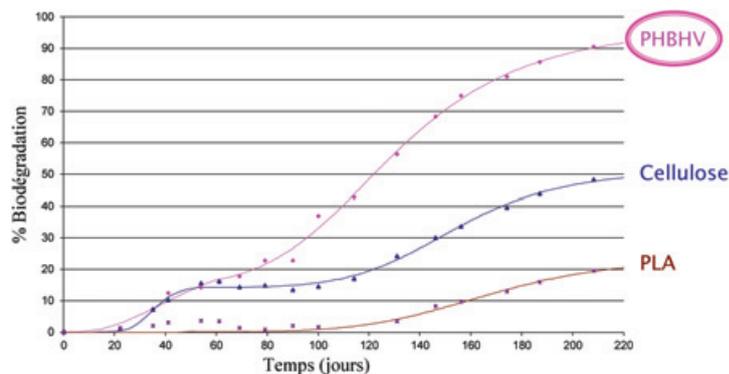


Figure 4 - Évolution de la biodégradation en fonction du temps pour le PHBHV, la cellulose et le PLA testés dans un milieu constitué d'eau de mer et de sédiments sableux à 25 °C.

poches, casiers, habitats sous-marins, récifs artificiels, etc.) ou du textile (microfibres évacuées par les eaux usées et non filtrées dans les stations d'épuration). Le domaine de la formulation est aussi un secteur très fortement concerné par le développement de polymères biodégradables en formulation, soit sous forme dispersible, soit sous forme soluble (cosmétiques, adhésifs et colles, peintures, revêtements, etc.).

En bref...

Les plastiques sont devenus indispensables dans nos sociétés actuelles et nul ne peut raisonnablement imaginer s'en dispenser totalement dans de multiples secteurs. Néanmoins, chaque acteur de la société doit s'interroger sur la manière dont il conçoit la fabrication, l'utilisation et la fin de vie des plastiques, ce qui constitue un changement de paradigme majeur au regard de ce qui a pu être développé depuis plus de soixante ans. Alors que les polymères biosourcés et biodégradables ne représentent actuellement qu'une infime partie des plastiques (moins de 1 %), les prises de conscience à toutes les échelles de la société, les législations déjà en vigueur ou à venir et la volonté d'aller vers des modèles industriels vertueux aideront sans aucun doute à accélérer les développements prochains de ces polymères. En parallèle, la pollution plastique pourrait être réduite de 80 % d'ici 2040 en diminuant la consommation de plastiques, en augmentant les taux de réutilisation, de collecte et de recyclage, et en améliorant les systèmes de traitement des déchets [17]. Tous



En France, la communauté scientifique s'est emparée de ce sujet très récemment. Elle s'est fédérée en 2019 au sein du CNRS dans un groupe de recherche (GdR 2050) nommé « **Polymères & Océans** ». L'objectif général du

GdR est de fédérer et d'améliorer la visibilité de la communauté scientifique française impliquée dans l'étude du devenir et de l'impact des polymères en milieu aquatique ainsi que dans la recherche d'alternatives vertueuses. Il se distingue par sa transdisciplinarité avec une appartenance à différents organismes de recherche (CNRS et deux partenaires qui sont IFREMER et ANSES). Au CNRS en particulier, il est « multi-instituts » puisque labellisé par les Instituts de physique (INP), de chimie (INC), des sciences de l'univers (INSU), de l'écologie et de l'environnement (INEE) et des sciences de l'ingénierie (INSIS). Il rassemble 45 laboratoires et plus de 200 chercheurs.

• www.gdr-polymeresetocceans.fr

les leviers doivent donc être simultanément actionnés pour espérer une amélioration notable de la situation dans un futur proche.

[1] R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made, *Sci. Adv.*, **2017**, 7, e1700782.
 [2] A.A. Horton, A. Walton, D.J. Spurgeon, E. Lahive, C. Svendsen, Microplastics in freshwater and terrestrial environments: evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities, *Sci. Total Environ.*, **2017**, 586, p. 127-141.
 [3] M.C. Rillig, Microplastic in terrestrial ecosystems and the soil?, *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, 46, p. 6453-54.
 [4] I.E. Napper, R.C. Thompson, Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: effects of fabric type and washing conditions, *Mar. Pollut. Bull.*, **2016**, 112, p. 39-45.
 [5] L. Nizzetto, M. Futter, S. Langaas, Are agricultural soils dumps for microplastics of urban origin?, *Environ. Sci. Technol.*, **2016**, 50, p. 10777-79.
 [6] N. Weithmann *et al.*, Organic fertilizer as a vehicle for the entry of microplastic into the environment, *Sci. Adv.*, **2018**, 4, eaap8060.
 [7] N. Evangeliou *et al.*, Atmospheric transport is a major pathway of microplastics to remote regions, *Nat. Commun.*, **2020**, 11, 3381.
 [8] F. Galgani, S. Bruzaud, G. Duflos, P. Fabre, E. Gastaldi, J.F. Ghiglione, R. Grimaud, M. George, A. Huvet, F. Lagarde, I. Paul-Pont, A. Ter Halle, Pollution des océans par les plastiques et les microplastiques, *Techniques de l'Ingénieur*, **2020**, B109300.
 [9] M. Kedzierski, M. D'Almeida, A. Magueresse, A. Le Grand, H. Duval, G. César, O. Sire, S. Bruzaud, V Le Tilly, Threat of plastic ageing in marine environment: adsorption/desorption of micropollutants, *Mar. Pollut. Bull.*, **2018**, 127, p. 684-694.
 [10] M. Kedzierski, D. Frère, G. Maguer, S. Bruzaud, Why is there plastic packaging in the natural environment? Understanding the roots of our individual plastic waste management behaviours, *Sci. Total Environ.*, **2020**, 740, 139985.
 [11] www.citeo.com (consulté le 28 octobre 2020).
 [12] A. Gandini, T.M. Lacerda, From monomers to polymers from renewable resources: recent advances, *Prog. Polym. Sci.*, **2015**, 48, p. 1-39.

[13] G. César, E. Gastaldi, Polymères rapidement biodégradables, *Techniques de l'Ingénieur*, **2018**, B104150.
 [14] M. Deroiné, A. Le Duigou, Y.M. Corre, P.Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzaud, Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: comparative study between distilled water and seawater, *Polym. Degrad. Stab.*, **2014**, 108, p. 319-329.
 [15] P. Lemechko, S. Bruzaud, La biotechnologie au service de la chimie pour obtenir des polymères bactériens biodégradables, *L'Act. Chim.*, **2018**, 427-428, p. 60-65.
 [16] M. Deroiné, A. Le Duigou, P. Davies, G. César, S. Bruzaud, Natural degradation and biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in liquid and solid marine environments, *J. Polym. Env.*, **2015**, 23, p. 493-505.
 [17] W.W.Y. Lau *et al.*, Evaluating scenarios toward zero plastic pollution, *Science*, **2020**, 23, eaba9475.

Stéphane BRUZAUD*,

Professeur à l'Université de Bretagne-Sud¹. Il anime, au sein de l'Institut de Recherche Dupuy de Lôme, un groupe de recherche autour des polymères et de l'environnement (ingénierie des biopolymères, production à partir de ressources renouvelables, fin de vie, questions environnementales liées à la pollution des plastiques).

Mikaël KEDZIERSKI, maître de conférences, Lata SOCCALINGAME, ingénieure de recherche, Maïalen PALAZOT, ingénieure d'étude, Université de Bretagne-Sud¹.

¹ Université Bretagne-Sud, Institut de Recherche Dupuy de Lôme (IRDL), UMR CNRS 6027, Lorient.

*stephane.bruzaud@univ-ubs.fr

<http://people.irdl.fr/stephane-bruzaud>

L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

Tous les Bup de 1907 à ce jour
en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle
avec impression papier trimestrielle

Consultation du Bup en ligne
par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2015
- ◆ Pour les abonnés : 2016 → 2020

Un congrès organisé chaque année
par une académie différente

Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

<p>Espace Labo</p> <p>Textes statutaires et documents Gestion du laboratoire...</p>	<p>Espace Collège</p> <p>Actualités Journée collège UdPPC...</p>	<p>Espace Lycée</p> <p>Programmes 2019-2021 Réforme baccalauréat 2021...</p>	<p>Documents thématiques</p> <p>Autour de la classification périodique Métrologie...</p>
--	---	---	---

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61 - secretariat.national@udppc.asso.fr

Les polymères dégradables sont-ils une solution pour l'environnement ?

Résumé Le mécanisme de fragmentation progressive qui conduit à la minéralisation complète des plastiques « dégradables » ainsi que leur effet sur l'environnement sont examinés. En outre, les préoccupations récentes publiées dans la littérature concernant l'impact sur l'environnement des micro- et nanofragments avant leur minéralisation sont résumées.

Mots-clés Polymères, plastiques, dégradables, biodégradables, microplastiques, nanoplastiques.

Abstract Are degradable polymers a solution for the environment?

The mechanisms by which « degradable » plastics undergo progressive fragmentation and eventually complete mineralisation are described as well as their environmental effect. Furthermore, the recent concerns reported in the literature for the ecotoxicity of the micro and nanosize fragments prior to their mineralisation are addressed.

Keywords Polymers, plastics, degradable, biodegradable, microplastics, nanoplastics.

La question de l'interaction plastique-environnement

Les stratégies de développement futur des matériaux polymères dépendent de la réponse à la question de l'interaction plastique-environnement, en particulier en ce qui concerne les emballages qui constituent environ 40 % des applications des polymères de synthèse.

En fait, les matériaux polymères (élastomères, thermo-plastiques et thermodurcissables), appelés couramment « plastiques », font l'objet depuis plusieurs dizaines d'années d'une forte préoccupation de l'opinion publique, dans un souci de protection de l'environnement, d'où un intérêt croissant pour les polymères dégradables.

Il est donc indispensable que la communauté scientifique et technologique concernée fournisse une réponse solide aux questions qui touchent l'interaction plastique-environnement, fondée sur les connaissances acquises lors de décennies d'études expérimentales. Il faut surtout éviter l'influence néfaste de jugements émotifs répandus par une partie de l'opinion publique et souvent encouragés par les médias et les techniques de marketing qui sont, dans la plupart des cas, inspirés par un manque de connaissance dans le domaine et un soutien inconditionnel non justifié à tout ce qui est « naturel ».

Une contribution fondamentale à l'élaboration de la réponse est fournie par l'analyse du cycle de vie (ACV), une science née et développée au cours de ces dernières décennies. Elle permet d'effectuer des évaluations environnementales globales et quantitatives de matériaux, produits et procédés. Cette approche permet aujourd'hui d'éviter les erreurs du passé, quand les choix étaient dictés par une vision sectorielle des impacts environnementaux. Par exemple, le recyclage des polymères pour refaire des matériaux (« recyclage matériau ») est souvent considéré gagnant du point de vue de l'environnement. Cependant, dans certains cas spécifiques, une analyse ACV peut conclure à une retombée négative pour l'environnement et donc déconseiller le recyclage du matériau, mais suggérer une fin de vie alternative à choisir dans la large gamme d'autres technologies disponibles à l'échelle industrielle.

Les plastiques dégradables

À l'origine de leur création, la durée de vie des plastiques était du même ordre de grandeur que le temps prévu pour chacune de leurs applications, de quelques mois (film pour emballage) jusqu'à 80 ans (composites pour plateformes pétrolières). Cependant, à partir des années 1970-80, l'industrie a été sollicitée pour produire également des polymères à durée de vie prédéterminée de façon plus précise, au terme de laquelle ils perdent leur intégrité.

Après une phase initiale de définition incertaine, le secteur des plastiques dégradables a été successivement replacé dans un contexte scientifique qui permet aujourd'hui leur commercialisation et la réglementation de leur utilisation transparente et qui tient compte des nécessités environnementales. Ceci a été possible grâce à un programme normatif de grande envergure, conduit par l'American Society for Testing and Materials (ASTM) [1]. Dans les années 1990, l'ASTM a créé une commission spéciale de 170 membres universitaires, industriels et gouvernementaux, qui a mis en place un projet de recherche ciblé sur l'acquisition de connaissances scientifiques nécessaires à la formulation de normes pour la gestion responsable des plastiques dégradables.

La norme actuellement adoptée par les organismes internationaux donne la définition suivante : « *Un plastique dégradable est un plastique prévu pour subir, en conditions contrôlées, des variations significatives de sa structure chimique qui provoque, en un temps donné, la perte de certaines de ses propriétés vérifiées par une méthode standardisée appropriée au type de plastique et à ses applications, et qui en définit la classification.* » De cette définition, deux aspects fondamentaux sont particulièrement intéressants : la nécessité d'une action chimique au niveau moléculaire qui cause la perte des propriétés macroscopiques du matériau, et l'introduction du paramètre temps dans l'attribution du niveau de dégradabilité et du classement du matériau par une méthode standardisée.

Successivement, les normes concernant les différents agents environnementaux responsables de la dégradation de chaque type de plastique dégradable ont été formulées. Ceci a conduit à la définition certifiable des plastiques photodégradables, biodégradables, compostables, hydrodégradables,

oxodégradables, etc., qui est nécessaire pour les différentes applications. Les normes spécifiques émanant des différentes institutions internationales et nationales chargées de la normalisation sont facilement identifiables dans les banques de données.

Les plastiques biodégradables

D'un point de vue environnemental, parmi les plastiques dégradables, les plastiques biodégradables sont ceux qui sont actuellement l'objet d'intérêt majeur. La biodégradabilité des plastiques joue en effet un rôle de plus en plus important dans la recherche de solutions efficaces de gestion du rapport plastique-environnement, en particulier leur devenir au terme de leur vie utile. Ceci est vrai soit pour les plastiques destinés au recyclage organique par compostage, parce que leur type d'utilisation ne s'adapte pas à d'autres types de recyclage, soit pour les plastiques dispersés dans l'environnement à la fin de leur vie utile.

Selon la définition ASTM, un plastique biodégradable est un plastique dont la dégradation est due à l'action de microorganismes présents dans l'environnement, comme les bactéries, les algues et les champignons [1]. Les microorganismes sont en mesure d'utiliser les composés organiques, y compris les polymères, comme source de carbone et d'énergie à travers des réactions spécifiques, catalysées par les enzymes, qui conduisent à la transformation quantitative du composé (minéralisation) en eau, dioxyde de carbone, méthane (en conditions anaérobies), azote nitrique et ammoniacal (s'il contient de l'azote) et à la formation de biomasse. Des normes internationales, considérant chaque type de milieu terrestre et aquatique, établissent si un matériau polymère peut être défini biodégradable dans le milieu donné.

La biodégradation complète, ou minéralisation, des composés organiques peut avoir lieu à l'intérieur des cellules microbiennes, s'ils sont en mesure de migrer à travers la membrane cellulaire. Les polymères ont toutefois une dimension trop élevée pour pénétrer dans la cellule et doivent donc, dans un premier temps, subir une scission de leur chaîne jusqu'à des dimensions oligomères ou monomères (< 600 Da).

La dégradation extracellulaire des polymères peut avoir lieu sous l'effet d'enzymes ou de molécules réactives produites par les microorganismes et/ou sous l'action d'agents physiques ou chimiques environnementaux, comme par exemple la lumière, l'oxygène et l'eau. Pour que la biodégradation suive, il est également nécessaire que les fragments obtenus soient suffisamment hydrophiles, donc porteurs de groupes polaires qui en facilitent la biodisponibilité.

Tous les polymères sont potentiellement biodégradables : les polymères naturels se dégradent en un temps relativement bref (de l'ordre de mois dans le cas de la cellulose qui est le standard de référence). Les microorganismes de l'environnement ont élaboré des stratégies ciblées à utiliser les composés organiques, dont les polymères naturels, comme moyen de survie. En présence de ces sources de carbone largement disponibles, ils ne sont pas stimulés à utiliser des composés xénobiotiques comme les polymères synthétiques industriels. D'autre part, les microorganismes, à cause de leur capacité d'évolution et d'adaptation, sont en mesure de dégrader presque toutes les molécules organiques, même xénobiotiques, si elles constituent la seule source de carbone à disposition. Dans l'histoire de la recherche sur la biodégradabilité des polymères, une expérience consistant à mettre en contact un échantillon de Nylon 6 avec un substrat minéral contenant

une colonie bactérienne a mis en évidence des signes de dégradation du matériau à partir de 56 jours de contact. Quand la colonie a été transférée sur un substrat frais contenant du Nylon 6 vierge, on a immédiatement observé des signes de biodégradation.

Actuellement, la fabrication de matériaux polymères biodégradables a recours à des polymères aussi bien naturels que synthétiques. Dans ce dernier cas, la structure chimique est spécialement étudiée (ce sont souvent des polyesters) et éventuellement dérivée de sources naturelles comme le polylactide (PLA) dérivé de l'amidon. Les polymères naturels, de par leur nature facilement biodégradable, peuvent être d'origine végétale, animale, mais aussi bactérienne comme les polyhydroxyalcanoates (PHA). Une vaste littérature concernant les nombreux matériaux polymères biodégradables commerciaux, dont la discussion détaillée n'est pas le propos de cet article, est désormais disponible dans les banques de données spécialisées.

Cependant, l'ère des plastiques biodégradables est entrée dans une nouvelle phase sous la pression de sollicitations environnementales de plus en plus fortes et inéluctables, caractérisée par de nouvelles recherches approfondies sur la biodégradation des plastiques, basées sur les techniques de microbiologie les plus récentes. D'une part, le nombre de bactéries présentes dans l'environnement est estimé à 5×10^{30} , ce qui correspond à plus de la moitié de la masse des êtres vivants de la planète.

À l'heure actuelle, 30 000 espèces ont été classées et, en vertu du rôle fondamental qu'elles jouent dans les systèmes biologiques, plusieurs études ont mis en évidence des bactéries capables de dégrader des polymères synthétiques même hydrophobes comme le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS) ou le chlorure de polyvinyle (PVC) [2].

D'autre part, les nouvelles techniques de modification génétique peuvent permettre d'obtenir des bactéries en mesure de synthétiser de nouveaux polymères biodégradables, comme dans le cas de la synthèse des polyhydroxyalcanoates (PHA), et d'autres bactéries capables de biodégrader des polymères synthétiques considérés récalcitrants à la biodégradation.

Les plastiques oxodégradables

La durée de vie des plastiques peut, en principe, être également réglée en exploitant la dégradabilité des polymères organiques sous l'action de l'oxygène et de la lumière. L'approche consiste à additionner au polymère des composés à base de sels métalliques, qui en accélèrent la dégradation photo-oxydative dans l'environnement, d'où le nom de plastiques « oxodégradables ».

Ce procédé provoque la scission des chaînes du polymère et la formation de groupes oxydés sur le polymère lui-même et sur les fragments qui en résultent. Ces deux facteurs facilitent la dégradation des fragments par des microorganismes de l'environnement. Cependant, le temps nécessaire à la minéralisation du polymère, déclaré par les producteurs eux-mêmes, est de cinq à dix ans, en fonction des conditions environnementales locales.

Actuellement, l'application principale des plastiques oxodégradables concerne l'agriculture et en particulier les films de paillage (généralement en polyéthylène) dérivés d'un brevet de 1971, qui conservent leurs propriétés pendant deux à trois mois pour ensuite se désagréger en quelques jours, de façon

à permettre le ramassage mécanisé des produits agricoles et la préparation du sol pour la culture suivante.

Les plastiques cachés

À la fin du siècle dernier, les images d'objets en plastique abandonnés, entassés dans des milieux naturels comme la « soupe de plastique » des océans Pacifique et Atlantique, ont particulièrement attiré l'attention. Depuis quelques années en revanche, une activité de recherche et développement, commencée dès le début des années 1970, s'est concentrée sur la présence dans l'environnement de fragments de plastique nommés microplastiques (≤ 5 mm) et nanoplastiques (≤ 10 nm).

En effet, des quantités importantes de fragments de plastique, définis « polluants de nouvelle génération », ont été trouvées dans tous les milieux terrestres et aquatiques, y compris dans certaines régions arctiques. On estime que chaque année, 3 millions de tonnes de microplastiques sont dispersées dans l'environnement.

La préoccupation concernant l'impact potentiel sur les écosystèmes de ces fragments est aggravée par le fait que, contrairement aux macroplastiques de dimension > 5 mm qui sont inertes et visibles, donc faciles à éliminer, les fragments micro et nano sont invisibles à l'œil nu. En outre, ils peuvent transporter des produits toxiques adsorbés sur leur surface.

L'origine des fragments est extrêmement variée ; on distingue les micro- et nanoplastiques « d'origine primaire » produits dès leur fabrication en dimension micrométrique et nanométrique en raison de leur emploi spécifique, comme par exemple les produits pour l'hygiène personnelle, ceux utilisés dans des processus industriels ou qui font partie de matériaux avancés (nanocomposites). Les fragments « d'origine secondaire » dérivent de la fragmentation d'articles en plastique de dimension supérieure, comme par exemple les films utilisés en agriculture. Un rapport de l'International Union for Conservation of Nature estime toutefois que la plus grande quantité de microplastiques dans l'environnement dérive de l'érosion des pneus (46 %) et des fibres textiles synthétiques libérées durant le lavage (28 %) [3]. En outre, il a été établi que 75-90 % des fragments présents dans les océans sont d'origine terrestre contre 10 à 25 % formés *in situ* [4].

Microplastiques et nanoplastiques dans l'environnement

Les effets potentiellement néfastes des fragments de plastique sur les écosystèmes sont dus à trois facteurs :

- Le premier est leur ingestion par des organismes qui font partie de la chaîne alimentaire ou leur interaction avec le monde végétal.

- Le deuxième dérive de la capacité de ces fragments à concentrer des polluants de l'environnement par adsorption. En effet, leur surface spécifique, en raison de leur petite taille, est extrêmement élevée. On a évalué que l'adsorption des polluants sur des fragments de plastique peut provoquer l'augmentation de leur concentration jusqu'à un million de fois celle de l'environnement où ils étaient présents au préalable. Les analyses des microplastiques ont révélé la présence de POP (produits organiques persistants), y compris ceux qui ne sont plus utilisés depuis des dizaines d'années comme le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) et les polychlorobiphényles (PCB). En outre, la pandémie récente

attire l'attention sur la possibilité de transport d'organismes pathogènes de la part de ces fragments.

- Enfin, le troisième facteur concerne la migration vers la surface des fragments de certains additifs des polymères, comme les stabilisants, qui peuvent avoir des effets potentiellement négatifs sur l'environnement.

Les données préliminaires concernant la toxicité des microplastiques indiquent qu'ils devraient avoir un effet limité sur l'organisme, probablement parce qu'ils ne peuvent pas traverser les membranes cellulaires. En outre, l'exposition aux composés adsorbés sur la surface ainsi que les additifs des plastiques semblent avoir un effet mineur [5]. D'autre part, une étude récente met en évidence que les microplastiques présents dans les sols peuvent avoir un effet négatif sur la croissance des végétaux [6]. Cependant, on manque encore de données suffisantes pour conclure de façon définitive sur l'impact global des microplastiques.

Le cas des nanoplastiques, qui peuvent en revanche traverser les membranes cellulaires, devrait être approfondi de façon urgente, de la même façon qu'on étudie l'impact de la gestion des nanocharges utilisées par exemple dans les nanocomposites. Actuellement, la recherche concernant les nanoplastiques dans l'environnement est encore pratiquement inexistante.

La réponse

Les plastiques dégradables, en particulier biodégradables, ont une raison d'être rationnelle s'ils sont utilisés pour des applications qui prévoient, en fin de vie, leur recyclage organique à travers le compostage, tels typiquement les emballages alimentaires et les articles à usage unique, récupérés par le tri des ordures domestiques ou de la restauration. Dans le processus de compostage, le plastique biodégradable contribue à fournir l'énergie chimique nécessaire aux microorganismes pour transformer les déchets organiques en un composé de grande valeur agronomique, semblable à l'humus des sols. L'impact environnemental du dioxyde de carbone produit au cours de la minéralisation aérobie du plastique en phase de compostage reste modeste dans le contexte du processus global et est partiellement compensé par la croissance des végétaux sur le substrat à base de compost.

Pour que le plastique puisse être considéré compostable, c'est-à-dire qu'il puisse faire partie du matériel destiné au compostage, sans compromettre la qualité du produit final, il faut qu'il soit complètement minéralisé (avec 10 % de marge de tolérance) en moins de 180 jours. La compostabilité des plastiques peut être vérifiée grâce à des essais effectués selon des normes internationales qui certifient la dénomination « plastique compostable ».

En ce qui concerne les plastiques abandonnés dans l'environnement de façon délibérée, comme dans le cas des films de paillage, ou par négligence, comme dans le cas fréquent des emballages, l'utilisation de plastiques biodégradables est considérée comme une solution acceptable, à condition que leur minéralisation (avec 10 % de marge de tolérance) ait lieu rapidement et de toute façon en moins d'un an, afin de limiter le temps de permanence dans l'environnement de micro- et nanoparticules.

Néanmoins, pour la fabrication des films de paillage, qui est un secteur en phase de développement continu et rapide, les technologies et les polymères en mesure de produire des films biodégradables, caractérisés par un temps de minéralisation



Trouver les différences entre les deux images... (voir [9] pour la solution).

plus court, existent mais leur adoption est actuellement limitée par leur coût [7].

L'application des plastiques biodégradables en agriculture est souhaitable, même si elle constitue un coût pour la communauté, en raison des avantages pour l'environnement et le rendement des cultures.

On ne peut faire les mêmes considérations pour autoriser l'abandon des emballages, même biodégradables, dans l'environnement. Ceci parce que la biodégradation complète dans ce cas implique un gaspillage de matière (sous forme de carbone) et d'énergie qui auraient pu trouver une application utile.

Ces considérations concernent également les matériaux « oxodégradables », souvent commercialisés sous la dénomination trompeuse « oxobiodégradables » [8], qui contribuent à la prolifération de micro- et nanoplastiques dans l'environnement. Selon les connaissances actuelles sur les risques potentiels dus à la présence de micro- et nanoplastiques, ce genre de matériel est à éviter si on ne parvient pas à abrégier le temps de minéralisation. Ces observations sur les matériaux oxodégradables sont prises en considération dans la directive (UE) 2019/904 du Parlement européen et du Conseil du 5 juin 2019 dont l'objet est la réduction de l'impact de certains articles en plastique dans l'environnement.

Le choix de plastiques biodégradables ou compostables, pour des applications spécifiques comme celles qui prévoient des temps d'utilisation courts et contrôlés et/ou à usage unique comme les emballages alimentaires, est donc vertueux. Ceci est vrai non seulement parce que le plastique reste le matériau le plus adapté, même du point de vue environnemental, mais aussi en raison de l'option positive de recyclage (organique) ou de la réduction de l'impact environnemental de technologies avantageuses comme le paillage.

Dans le cas des emballages alimentaires, il faut toutefois considérer que les emballages plastiques ont eu du succès en raison de leur résistance à la dégradation bactérienne, à la base du développement de la grande distribution.

Cependant, le problème de l'abandon des emballages dans l'environnement doit être affronté de façon drastique, en mettant en place des mesures éducatives et répressives. En effet, à part l'aspect esthétique, il faut prendre en compte le gaspillage de ressources et les risques liés à la présence du plastique, même biodégradable, dans l'environnement, à cause des processus de fragmentation.

Que faire et ne pas faire ?

Au cours de ces dernières années, les mesures destinées à réduire l'impact environnemental des plastiques ont eu comme priorité la limitation de l'entrée des micro- et nanoplastiques dans les écosystèmes et de leur persistance dans l'environnement. Dans l'attente des conclusions des études en cours sur le risque effectif lié aux fragments, le principe de prudence maximum conseille de mettre en évidence et éliminer ou réduire les causes de leur formation et/ou de leur dispersion dans les écosystèmes.

Dans le cas des microplastiques d'origine primaire, des règlements qui visent à en interdire ou à en réduire l'utilisation sont en phase de mise en place. Des interventions plus articulées sont à mettre en place pour les microplastiques d'origine secondaire. Par exemple, en ce qui concerne les deux sources principales, usure des pneus et fibres textiles, on pourrait en principe avoir recours à des élastomères biodégradables dans le premier cas et à des systèmes de filtration au cours du lavage dans le deuxième.

Par contre, il ne faudrait pas affronter ce qui est une question plutôt qu'un problème de la fin de vie des plastiques de façon émotive et/ou dans le but d'acquiescer un consentement politique. En effet, ce sont ces attitudes qui sont à la base de certaines normes contraignantes comme la Directive (UE) 2019/904 du Parlement européen et du Conseil du 5 juin 2019 qui interdit ou réduit la commercialisation de certains articles à usage unique en plastique. On trouve dans la Directive deux éléments dont la validité scientifique devrait être vérifiée : d'une part, l'interdiction ou la limitation de fabrication de certains objets en plastique à usage unique ou destinés à une utilisation limitée dans le temps n'est pas motivée par une analyse de cycle de vie comparative des mêmes objets fabriqués avec des matériaux alternatifs disponibles, y compris les plastiques biodégradables. D'autre part, les polymères naturels sont exclus, sans motivation, des restrictions imposées par la Directive.

La Directive, bien qu'elle considère également, mais de façon marginale, l'aspect de l'éducation des utilisateurs, reflète l'attitude, quelquefois peu raisonnée, diffusée dans l'opinion publique d'attribuer au plastique la responsabilité de leur utilisation irresponsable, alors que sa valeur réelle reste très positive. En outre, l'adoption de technologies et des règlements correspondants doit prendre en compte, outre l'impact environnemental, l'évaluation du rapport risques et bénéfices

existants dans n'importe quelle technologie ancienne ou nouvelle.

La communauté scientifique active dans ce domaine a néanmoins le devoir déontologique de communiquer à l'opinion publique le rôle positif du plastique, à partir de sa position, désormais irremplaçable, non seulement dans les technologies actuelles, mais aussi dans notre vie quotidienne (voir figure). En particulier, les avantages des plastiques, même d'un point de vue environnemental s'ils sont utilisés correctement, par rapport aux matériaux alternatifs doivent être représentés de manière scientifique convaincante.

[1] R. Narayan, C.A. Pettigrew, ASTM Standards define and grow biodegradable plastics, *ASTM Standardization News*, Dec. 1999, p. 36-42.

[2] D. Danso, J. Chow, W.R. Streit, Plastics: environmental and biotechnological perspectives on microbial degradation, *Appl. Environ. Microbiol.*, 2019, 85, e01095-19, <https://doi.org/10.1128/AEM.01095-19>.

[3] J. Boucher, D. Friot, *Primary Microplastics in the Oceans: a Global Evaluation of Sources*, Gland, IUCN, 2017, <https://doi.org/10.2305/IUCN.CH.2017.01.en>.

[4] K. Duis, A. Coors, Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects, *Environ. Sci. Eur.*, 2016, 28, 2, <https://doi.org/10.1186/s12302-015-0069-y>.

[5] H. Bouwmeester, P.C.H. Hollman, R.J.B. Peters, Potential health impact of environmentally released micro- and nanoplastics in the human food production chain: experiences from

nanotoxicology, *Environ. Sci. Technol.*, 2015, 49, p. 8932-47, <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01090>.

[6] S. Pignattelli, A. Broccoli, M. Renzi, Physiological responses of garden cress (*L. sativum*) to different types of microplastics, *Sci. Total Environ.*, 2020, 727, 138609, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138609>.

[7] S. Kasirajan, M. Ngouajio, Polyethylene and biodegradable mulches for agricultural applications: a review, *Agron. Sustain. Dev.*, 2012, 32, p. 501-529, <https://doi.org/10.1007/s13593-011-0068-3>.

[8] G. Scott, Oxobiodegradable plastic, *Bioplastics Magazine*, 2009, 4, p.28-30, www.bioplasticsmagazine.com/bioplasticsmagazine-wAssets/docs/download/articles/0905_p30_bioplasticsMAGAZINE.pdf

[9] Les objets manquants sont tous des plastiques couramment utilisés dans notre vie quotidienne.

Giovanni CAMINO*,

Ancien professeur du Politecnico di Torino, Turin (Italie), président (1995-97) de l'Associazione Italiana delle Macromolecole (AIM), société sœur du GFP.

Michèle NEGRE,

Ancien professeur de l'Università di Torino.

* giovanni.camino@formerfaculty.polito.it

(BnF)  AJSPI

 Société Chimique de France

 Société Française de Physique

 SIF

 SFDS

 SMAI

 Société de mathématiques appliquées et industrielles

 Société Mathématique de France



Sciences | Médias

Femmes scientifiques à la Une !

Comment améliorer la représentation des femmes scientifiques dans les médias ?



29 janvier 2021 - BnF, Paris
Journée de conférences et débats
En présentiel et webinaire

Inscription gratuite et obligatoire sur
www.sciencesetmedias.org

LIVE STREAMING

Le recyclage des matériaux plastiques

Techniques, enjeux et avenir

Résumé Une meilleure valorisation des plastiques qui apparaissent actuellement comme une ressource et non plus comme un déchet est un défi qu'il s'agit de relever dans les années à venir, et ce à différentes échelles. Différents procédés existent (en particulier pyrolyse, solvolyse, recyclage mécanique) et sont pour certains déjà déployés à l'échelle industrielle. Cependant, pour certaines applications, notamment dans le domaine de l'alimentaire, ces procédés ne sont pas suffisamment efficaces pour permettre un recyclage en boucle fermée de ces plastiques. Le recyclage chimique et/ou le développement de procédés de dépollution, associés à des techniques analytiques pertinentes, devraient permettre de répondre à cette problématique. D'autre part, le recyclage de structures complexes (films multicouches, composites) présente également un défi scientifique complexe qui fait l'objet de nombreuses recherches actuellement. Une meilleure prise en compte de la problématique du traitement en fin de vie des polymères et composites lors de leur phase de développement, qui relève de l'écoconception, devrait permettre de mieux valoriser ces matériaux.

Mots-clés **Recyclage, polymères, composites, plastiques, pyrolyse, solvolyse, régénération.**

Abstract **Recycling of polymers: fact, issues and future**

There is an urgent need for a better recovery of end-of-life plastics, which currently appear as a resource and no longer as waste. Different processes exist (in particular pyrolysis, solvolysis, mechanical recycling) and are for some of them already used at an industrial scale. However, for some applications, some limitations still exist and do not allow a closed loop recycling of these plastics. This is particularly the case if we consider plastic used in the food industry (in particular food contact plastic) and the problem of adsorption of contaminants by plastic during their use or waste management phases cannot be ignored. Chemical recycling and/or development of depollution processes, associated with relevant analytical techniques, should in the coming years make it possible to answer this problem. On the other hand, the recycling of complex structures such as multilayer films or composites also presents a complex scientific challenge which is the subject of a number of current research. Better consideration of the issue of end-of-life treatment of polymers and composites during their development phase, following the principle of eco-design, should lead to a better recovery of end-of-life plastics.

Keywords **Recycling, polymers, composites, plastics, pyrolysis, solvolysis, mechanical recycling.**

L'utilisation raisonnée et plus durable des ressources, et parmi elles des matières plastiques, apparaît comme un enjeu crucial dans la société actuelle qui se décline à différentes échelles (européenne, nationale, régionale) sous forme de stratégies [1] aux très fortes ambitions telles que la multiplication par 4 du marché des plastiques recyclés en Europe en 2030, ou encore l'objectif politique de la France qui est de recycler 100 % des plastiques à l'horizon 2025. En 2018, seuls 6 % de la demande plastique en Europe correspondait à des plastiques recyclés et le taux de matière plastique recyclée dépassait légèrement les 30 % (ce taux était cependant inférieur à 25 % en France) [2]. Ces chiffres permettent de visualiser le chemin qu'il reste à parcourir pour remplir ces objectifs. Le recyclage des matériaux, et donc des plastiques, se définit comme « une opération de valorisation par laquelle les déchets sont retraités en substances, matières ou produits aux fins de leur utilisation initiale ou à d'autres fins » [3]. Il se distingue de la réutilisation et du réemploi [3] dans la mesure où les produits issus du recyclage vont de nouveau pouvoir être utilisés comme ressources dans différents domaines (industrie chimique, plasturgie...). On distingue deux grandes familles de procédés de recyclage (figure 1) : le recyclage mécanique, qui concerne les procédés qui ne vont pas majoritairement modifier la chaîne du polymère, et le recyclage chimique, qui au contraire va entraîner une décomposition de la chaîne, conduisant à la formation de molécules plus courtes qui

pourront être soit utilisées pour redonner des polymères (recyclage en boucle fermée), soit valorisées dans l'industrie (en particulier en pétrochimie).

Cet article décrit les principaux procédés développés dans ces deux familles, dresse l'état des lieux des technologies actuellement disponibles, et identifie les principaux enjeux que la communauté scientifique, mais pas uniquement, devra relever dans les années à venir.

Le recyclage mécanique : une solution déjà bien établie avec des enjeux toujours d'actualité

Le recyclage mécanique consiste à convertir les déchets en une matière première de seconde génération, également appelée matière de seconde fusion. Ce type de recyclage peut s'appliquer aux déchets de fabrication – on parle alors de recyclage primaire – et aux déchets de post-consommation – on parle alors de recyclage secondaire (figure 1). Avant de subir l'étape de régénération, qui consiste généralement à réaliser une extrusion de la matière de manière à permettre une utilisation ultérieure sous forme de granulés, les déchets vont subir un certain nombre d'étapes ayant pour objectif de préparer la matière (opérations de broyage, lavage et tri). Ces différentes étapes vont conditionner un certain nombre de propriétés du polymère recyclé, et donc les domaines d'applications dans lesquels cette matière pourra être valorisée.

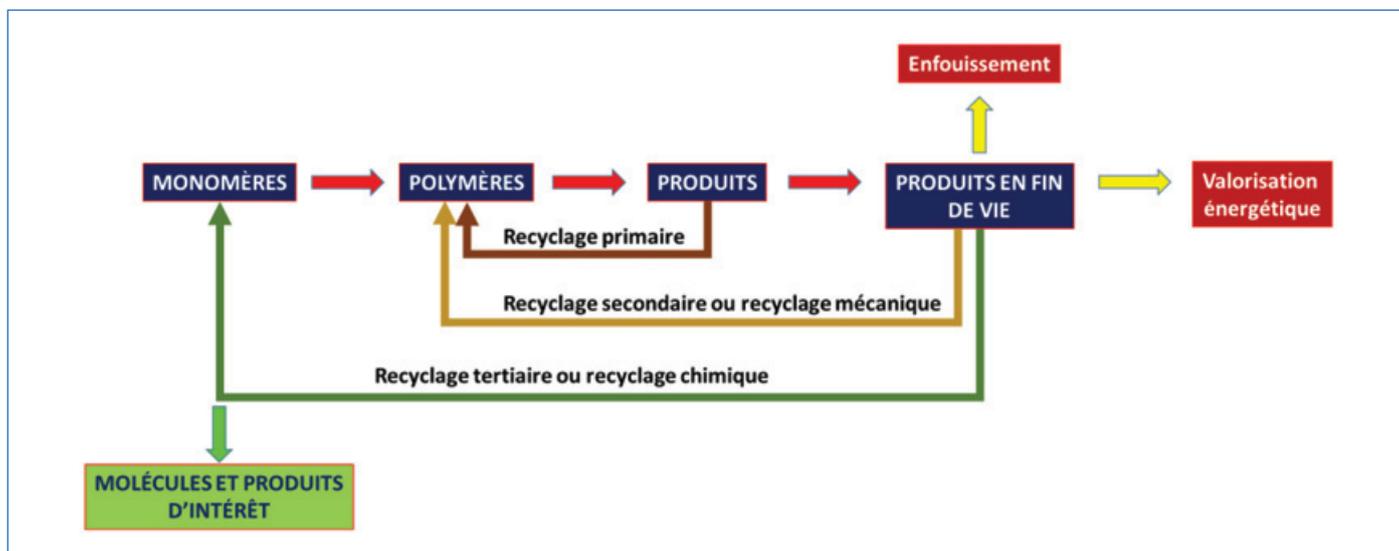


Figure 1 - Représentation schématique des différentes voies de valorisation des déchets plastiques.

Cependant, même si ces opérations sont réalisées de manière pertinente et adaptée au gisement concerné ainsi qu'à l'utilisation finale, plusieurs problèmes propres aux plastiques et à ce mode de recyclage ne peuvent être évités, ce qui explique en partie pourquoi le taux de matière plastique recyclée est faible si on le compare à d'autres matériaux tels que le verre ou les métaux.

Dans un premier temps, une dégradation des chaînes de polymère peut avoir lieu, soit au cours de la régénération de la matière, soit lors de la phase d'usage des polymères. Cette modification de la longueur des chaînes va affecter les propriétés du polymère recyclé, qui sont ainsi généralement en deçà des propriétés des polymères vierges. Pour limiter ce phénomène, plusieurs approches peuvent être suivies. Une solution consiste à ajouter, lors de l'étape de régénération, des additifs stabilisants thermiques et/ou des anti-UV et/ou des antioxydants. Une seconde approche consiste à diluer les granulés issus de polymères recyclés à de la matière vierge. Enfin, une dernière solution est d'utiliser des allongeurs de chaînes qui sont des molécules multifonctionnelles susceptibles de réagir avec les bouts de chaînes, conduisant à une augmentation de la taille de ces dernières. Cette approche a particulièrement été étudiée dans le cas des polyesters et plus particulièrement du PET (poly(éthylène téréphtalate)).

D'autre part, même si les opérations de tri des plastiques (flottaison, tri optique, triboélectricité...) basées sur différentes propriétés physico-chimiques des polymères sont de plus en plus performantes, la séparation n'est pas toujours totale, ce qui conduit à devoir traiter des polymères en mélange. L'étape de tri peut de plus représenter un coût important lorsqu'on recherche un niveau de pureté élevé, conduisant de fait à un questionnement relatif à la rentabilité économique du recyclage de matière à faible valeur ajoutée. D'autre part, certains usages amènent à la fabrication d'objets complexes (films multicouches par exemple) et la séparation des différents polymères n'est pas triviale. Ainsi, le recyclage de polymères en mélange doit être envisagé. Cependant, ce type de recyclage conduit la plupart du temps à des matériaux peu intéressants. En effet, les polymères sont pour la plupart incompatibles et l'ajout d'agents compatibilisants doit dans ce cas être envisagé pour permettre une valorisation matière de ces matériaux. Différentes voies de compatibilisation plus ou moins innovantes sont rapportées dans la

littérature : greffage de longues chaînes [4], ajout de divers agents compatibilisants (comme par exemple le polypropylène greffé anhydride maléique, PPgAM) [5], de différents comonomères (éthylène-propylène-diène, éthylène-propylène, PE-g-(2-méthyl-1,3-butadiène) [6]. Cependant, malgré une meilleure adhésion entre polymères et un affinement des morphologies lié à la compatibilisation des mélanges, les propriétés mécaniques des matières recyclées demeurent bien souvent inférieures à celles des matières vierges. De plus, cette approche conduit également à une augmentation du coût des matériaux recyclés.

Enfin, une dernière problématique associée au recyclage mécanique des polymères concerne la présence de polluants ou impuretés liés à la fois à la formulation initiale des matières plastiques et à leur usage. La présence de polluants dans les matières recyclées est indéniablement un des freins majeurs à leur utilisation dans différents secteurs tels que l'emballage alimentaire par exemple. Ces polluants peuvent être relargués au cours de leur nouvel usage, compromettant ainsi l'utilisation de la matière recyclée pour certaines applications. Dans le domaine de l'alimentaire en particulier, le PET est la seule matière recyclée réutilisée dans des emballages actuellement en France. Le premier procédé de recyclage du PET pour applications alimentaires a été validé dès 1991 aux États-Unis. Aujourd'hui, plusieurs technologies permettent de décontaminer le PET. Ces procédés reposent sur une étape de désorption thermique (entre 180 et 220 °C) sous vide ou sous gaz inerte suivie d'une polymérisation à l'état solide, sachant que la matière PET à recycler a été préalablement triée, broyée et lavée. Malheureusement, les techniques développées pour le PET ne sont pas suffisantes pour dépolluer les polyoléfines. Quelques études ont montré que l'utilisation d'un fluide (en particulier du CO₂ à l'état supercritique) pour l'extraction des molécules polluantes est une voie prometteuse pour dépolluer les polyoléfines « post-consommées » [7].

Ainsi, le développement de procédés de dépollution apparaît comme un défi majeur qu'il s'agira de relever dans les années à venir afin d'augmenter les domaines d'application des matériaux recyclés. Une autre problématique, associée à cette dernière, concerne le développement d'outils analytiques permettant de mieux caractériser ces polluants, souvent non maîtrisés et dont la nature peut être très variable. Différentes techniques chromatographiques sont employées

dans ce cadre. Cependant, du fait de la faible concentration de ces polluants et de leur hétérogénéité, des techniques d'extraction, de séparation et d'analyse doivent être développées [8].

Il est à noter que, en dehors du recyclage mécanique consistant à régénérer la matière par extrusion, le recyclage des polymères en solution est également une solution envisageable. Ce procédé consiste à solubiliser un polymère en particulier, puis à le récupérer par précipitation ou évaporation du solvant. La difficulté principale concerne l'utilisation de solvants qui conduit à des problèmes de sécurité (risque d'inflammation, toxicité des solvants...). Cette approche a cependant permis à la société Solvay de mettre au point un procédé de dissolution sélective du PVC, le procédé Vinyloop®, qui a atteint le stade industriel [9].

Le recyclage chimique : la solution pour atteindre 100 % de recyclage ?

Le recyclage chimique est un type de valorisation qui consiste à convertir les déchets plastiques en molécules d'intérêt réutilisables dans l'industrie. Il peut s'agir de monomères qui pourront redonner des polymères : on parle alors de dépolymérisation. Le recyclage chimique peut également conduire à la formation de molécules d'intérêt autres que les monomères. À titre d'exemple, il est possible à partir de PVC d'obtenir de l'acide chlorhydrique qui pourra être utilisé dans l'industrie des produits chlorés. Différents procédés peuvent être mis en œuvre pour le recyclage chimique, la pyrolyse et la solvolysse étant les plus décrits dans la littérature.

La solvolysse

La solvolysse est basée sur l'utilisation d'un solvant, jouant également le rôle de réactif. On trouve différents procédés ayant recouru à l'eau (hydrolyse), au méthanol (méthanolyse) ou encore au glycérol (glycolyse). La solvolysse s'applique principalement aux polymères issus de polycondensation et, contrairement au recyclage mécanique, elle permet d'obtenir des produits suffisamment purs pour envisager une large gamme d'applications, dont l'emballage alimentaire. Certains

de ces procédés ont atteint le stade industriel. À titre d'exemple, la société Econyl [10] commercialise un polyamide issu du recyclage chimique de déchets post-consommés. Pour ce qui concerne le PET, d'autres initiatives telles que celles des sociétés Teijin (ECOPET®) [11] ou Sabic [12] peuvent également être mentionnées.

La solvolysse du PET est étudiée depuis une vingtaine d'années environ. La réaction de polymérisation du PET étant réversible, en se plaçant dans des conditions opératoires adéquates, il est possible de réaliser une dépolymérisation du PET qui conduit, selon la solvolysse envisagée et les conditions utilisées, à différents types de molécules (monomères, oligomères...) (figure 2). Cette réaction a généralement lieu en présence d'un catalyseur et à température modérée. L'utilisation de micro-ondes permet de réduire considérablement le temps de réaction. Kržan fut le premier à étudier la glycolyse et la méthanolyse du PET assistée par micro-ondes [13]. Il a pu montrer qu'en présence d'un catalyseur basique (NaHCO_3 , K_2CO_3 , CaO , KH_2PO_4 et NaOCH_3) à des températures d'environ 200-240 °C et une pression de 100 et 160 kPa, une irradiation aux micro-ondes constante à 500 W et un temps de réaction de 5 min permettent une dépolymérisation totale du PET. La solvolysse peut aussi être réalisée en condition subcritique ou supercritique, ce qui conduit également à modifier la cinétique de réaction de dépolymérisation [14].

D'autre part, l'organocatalyse a été mise à profit dans le domaine du recyclage des matériaux polymères [16]. Cette approche permet d'éviter la problématique de séparation des catalyseurs, souvent à base métallique, avec les produits issus de la solvolysse. Elle représente donc une stratégie prometteuse qui pourrait profiter grandement à la transition d'une économie linéaire à une économie circulaire plus respectueuse de l'environnement. À titre d'exemple, l'utilisation d'acide méthylsulfonique (MSA) en mélange avec du triazabicyclodécène (TBD) a récemment été rapportée comme permettant la dépolymérisation du PET par glycolyse. Une simple opération de recristallisation en milieu aqueux permet d'obtenir du bis(hydroxyéthyl) téréphtalate (BHET) de pureté suffisante pour permettre une repolymérisation en PET [17].

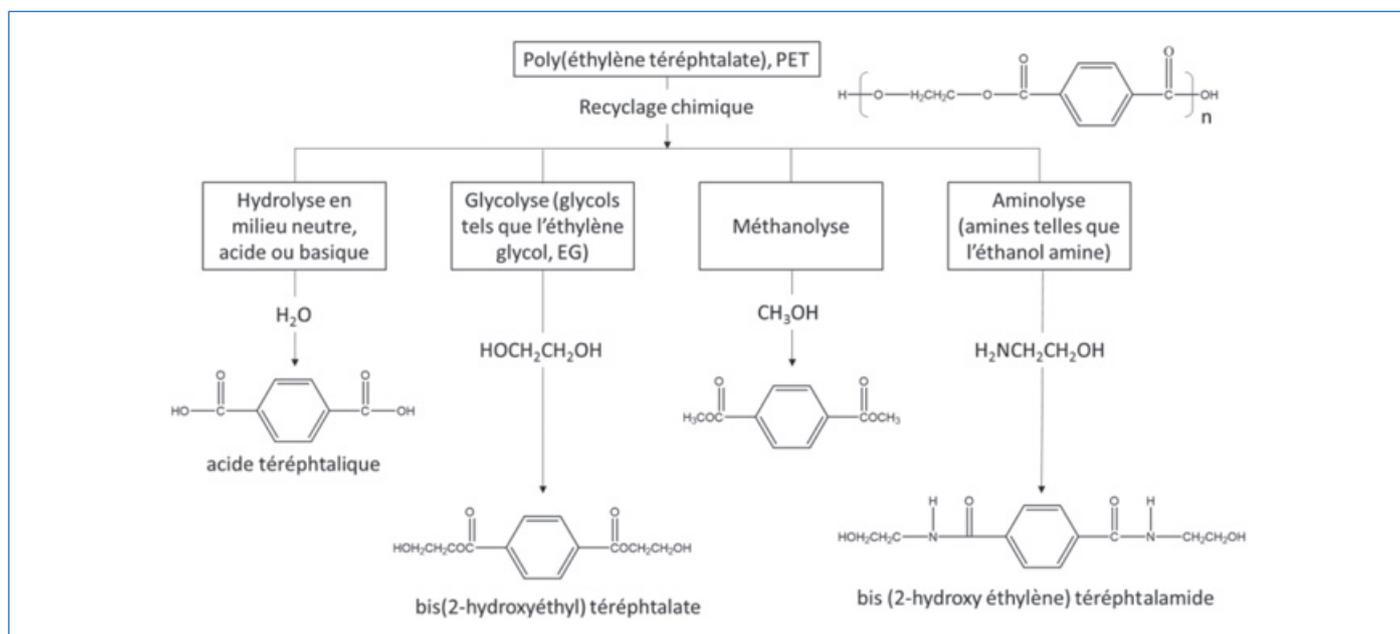


Figure 2 - Principales réactions de solvolysse du PET (adaptée de [15]).

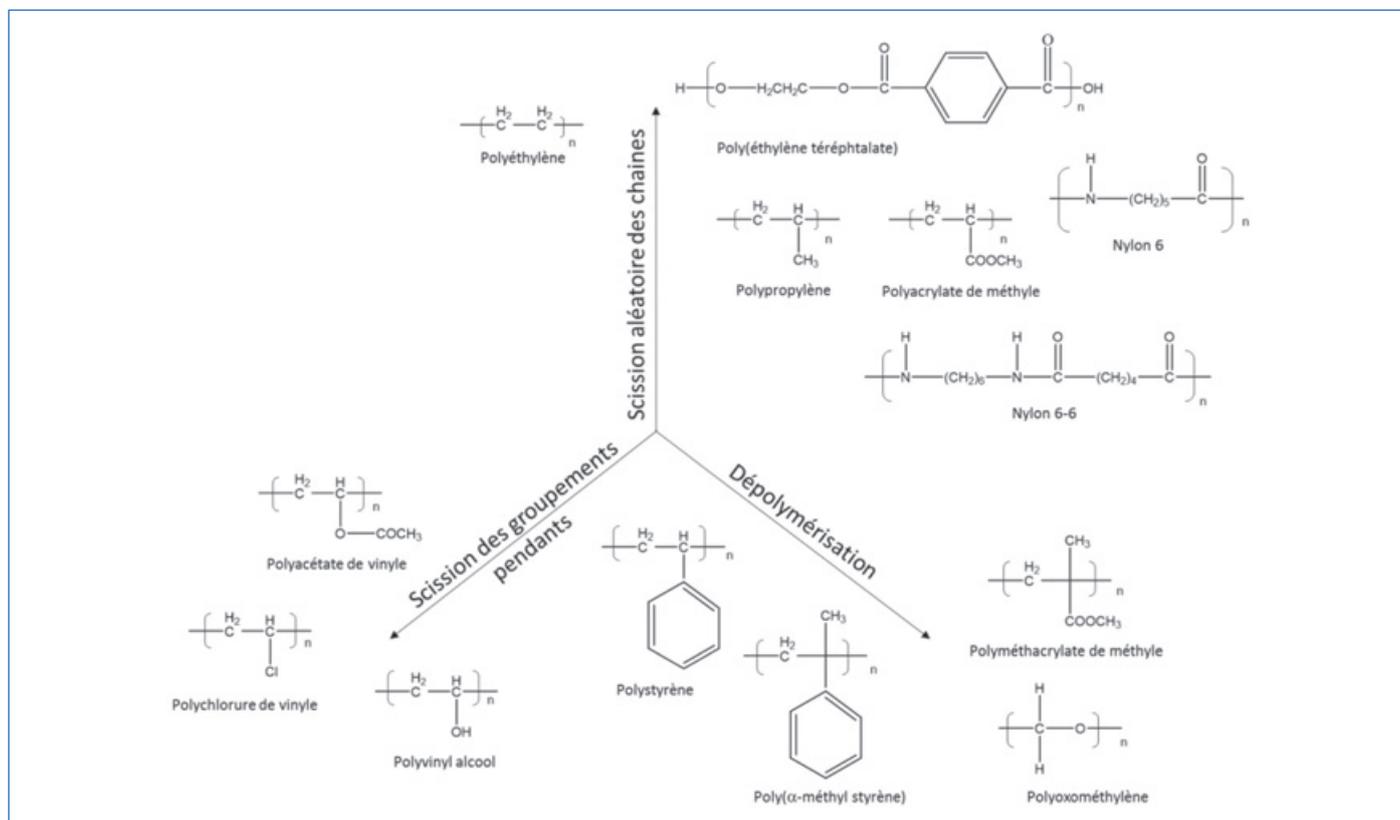


Figure 3 - Principaux modes de décomposition thermique des polymères.

Enfin, plus récemment, la dépolymérisation enzymatique du PET a fait l'objet d'une attention particulière. À titre d'exemple, Tournier *et coll.* ont rapporté qu'une enzyme obtenue à partir de *Ideonella sakaiensis strain 201-F6* permet en 10 h d'obtenir une dépolymérisation du PET pouvant atteindre 90 %, présentant ainsi une productivité multipliée par 100 par rapport aux données actuelles de la littérature du domaine [18]. La faisabilité d'un recyclage en boucle fermée grâce à ce procédé a pu être démontrée puisqu'une collaboration entre Carbios, Toulouse Biotechnology Institute (TBI) de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse et le Critt Bio-Industries a permis de produire de nouvelles bouteilles à partir de déchets de PET selon ce protocole [15, 19].

La pyrolyse

La pyrolyse, quant à elle, consiste à craquer les molécules en l'absence d'oxygène à une température généralement comprise entre 300 et 900 °C. Étymologiquement, le terme « pyrolysis » vient de « pyro », le feu, et « lysis », la séparation. Le terme thermolyse est également employé comme synonyme. La pyrolyse de matériaux conduit à trois fractions principales :

- une phase gazeuse composée d'hydrocarbures légers ;
- une phase condensable contenant des chaînes plus longues (des cires sont parfois également obtenues, notamment dans le cas de la pyrolyse du polyéthylène) ;
- et enfin un résidu solide (également appelé « char ») contenant une grande quantité de carbone.

Au cours de ce procédé, le polymère subit une augmentation de température, ce qui va, en fonction de sa nature, pouvoir conduire à différentes réactions. En effet, le polymère peut subir une réaction de dépolymérisation, de scission aléatoire de chaînes, ou encore de scission des groupements pendants (figure 3). Selon le type de réaction qui aura lieu, la pyrolyse pourra donc être employée pour recycler le polymère en

boucle fermée (par exemple dans le cas du PMMA ou du PS) ou conduira à des molécules d'intérêt qui trouveront une application dans le domaine de l'industrie chimique (HCl provenant par exemple de la pyrolyse du PVC). La pyrolyse thermique des polyoléfines conduit à la formation d'un mélange complexe de molécules, actuellement principalement valorisé sous forme d'une huile de pyrolyse pouvant être retraitée et raffinée afin d'obtenir une base pétrochimique du type naphta ou plus généralement des polyoléfines à chaînes C5-C10. La pyrolyse thermique présente cependant certains inconvénients limitant souvent le développement de ce procédé : une température élevée et donc un coût énergétique élevé, une production de phase liquide impure, d'où la nécessité d'une étape de purification, et également la production d'une grande quantité de coke [20].

L'utilisation de la pyrolyse catalytique permet d'éviter un certain nombre de ces inconvénients. En effet, l'utilisation d'un catalyseur permet de réduire la température de pyrolyse, d'économiser de l'énergie et permet la conversion des déchets plastiques en liquide de meilleure qualité. De plus, en fonction du catalyseur choisi, il est possible de favoriser la production d'une distribution plus restreinte de composés, ce qui peut ainsi favoriser la production d'un produit d'intérêt spécifique tel que les oléfines ou les aromatiques. Plusieurs types de catalyseurs peuvent être utilisés pour améliorer la performance de la pyrolyse comme les zéolithes (ZSM-5, LA H-Y, FCC catalysts), la boue rouge, les silices ou encore des mélanges $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. La présence de sites acides dans ces catalyseurs et en particulier dans les zéolithes va favoriser le craquage des oléfines comme illustré en figure 4.

Plusieurs entreprises chimiques majeures (BASF, Braskem, Clariant, Dow, Ineos ou encore Sabic) ont investi dans le recyclage chimique et dans la pyrolyse en particulier [21]. À titre d'exemple, on peut citer l'initiative d'Ineos qui

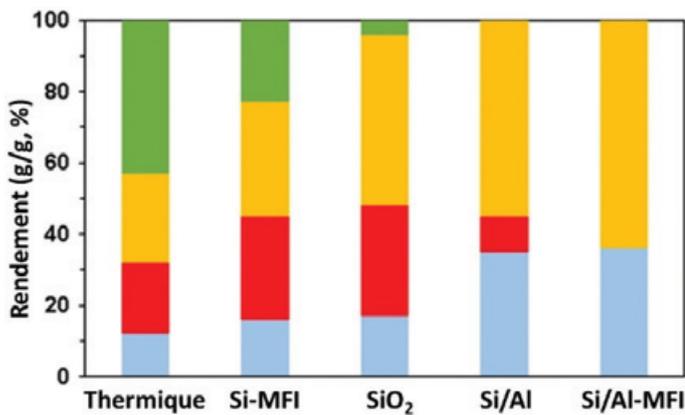


Figure 4 - Distribution des différentes fractions (bleu : condensable ; rouge : cire ; jaune : gaz ; vert : solide) obtenues lors de la pyrolyse thermique et catalytique du PE en présence de différents catalyseurs (SiO₂ : silice amorphe ; Si/Al : aluminosilicate amorphe ; Si-MFI : silicalite de structure MFI ; Si/Al-MFI : zéolithe de type ZSM-5) (adapté de [22]).

s'intéresse à la pyrolyse du polystyrène de manière à permettre un recyclage en boucle fermée.

Et les composites dans tout cela ?

Les matériaux composites représentent une famille croissante de matière plastique, avec pour certains d'entre eux des niveaux de performance et un coût particulièrement élevés. Le recyclage de ces matériaux complexes jusqu'à présent très peu développé devient économiquement rentable lorsque l'on s'intéresse aux composites à base de fibres de carbone. Ainsi, le recyclage de ce type de matériaux attire de plus en plus l'attention.

Le recyclage des composites et en particulier des composites à base de matrices thermodures est très complexe (figure 5). En effet, du fait de sa structure tridimensionnelle et de son comportement vis-à-vis d'une augmentation de température, le recyclage mécanique de ce type de polymère n'est pas envisageable, que ce soit par voie physique (extrusion) ou par dissolution. Le simple broyage des composites est possible mais conduit à un produit de faible valeur (poudres ou matériaux fibreux). Le recyclage des matériaux composites à matrice thermodure se limite ainsi à des réactions de décomposition chimique des chaînes, que ce soit par solvolyse ou par pyrolyse.

En ce qui concerne les procédés de solvolyse, ces derniers ont principalement été développés dans l'objectif de récupérer les fibres. Les conditions opératoires étant relativement sévères (haute pression, haute température, acidité du milieu...), elles ont pour conséquence la décomposition de la matrice en un mélange complexe de produits chimiques difficilement valorisable. De manière similaire à la solvolyse des thermoplastiques, la solvolyse des composites peut être conduite en présence de catalyseurs. Les alcools (méthanol, éthanol, propanol), l'acétone et l'eau supercritique sont des solvants décrits dans la littérature pour la solvolyse des composites [23]. Les alcools présentent des températures et pressions au point critique inférieures à celles de l'eau (P_c variant de 4 à 6 Mpa et T_c de 300 à 450 °C contre $P_c = 22,1$ Mpa et $T_c = 374$ °C pour l'eau pure), réduisant de ce fait le coût du procédé. La solvolyse conduit à récupérer des fibres très peu dégradées et présentant par conséquent de très bonnes propriétés.

Les déchets de composites à base de fibres de carbone et de fibres de verre ont également fait l'objet d'études considérant la pyrolyse comme moyen pour décomposer thermiquement la matrice et ainsi régénérer les fibres. La température est généralement comprise entre 450 et 700 °C et différents procédés ont atteint un développement industriel – par exemple ELG Carbon Fibre Ltd (R.-U.), Materials Innovation Technologies (E.-U.) ou CFK Valley Stade Recycling GmbH & Co (All.) [24]. Cependant, les performances des fibres obtenues par ce type de procédé sont souvent en deçà de celles obtenues pour des fibres issues de procédés de solvolyse.

Sanchez *et coll.* ont comparé les procédés de recyclage par pyrolyse et par solvolyse (en présence d'acide peracétique) de composites à base de matrice époxy renforcés par des fibres de carbone [25]. Ils ont pu montrer que la pyrolyse est un moyen efficace de valorisation des fibres même si après pyrolyse, les fibres présentent quelques défauts et que de la résine reste en partie présente sur les fibres. Dans le cas de la solvolyse, il n'a pas été possible de fabriquer de nouveau un composite en utilisant les fibres régénérées. L'hypothèse d'une action négative du catalyseur empêchant la réticulation totale de la résine lors de l'étape de fabrication du composite à partir de fibres recyclées a été proposée.

Ainsi, le recyclage des composites, et en particulier des composites à matrices thermodures, reste à l'heure actuelle encore très peu développé à l'échelle industrielle et des

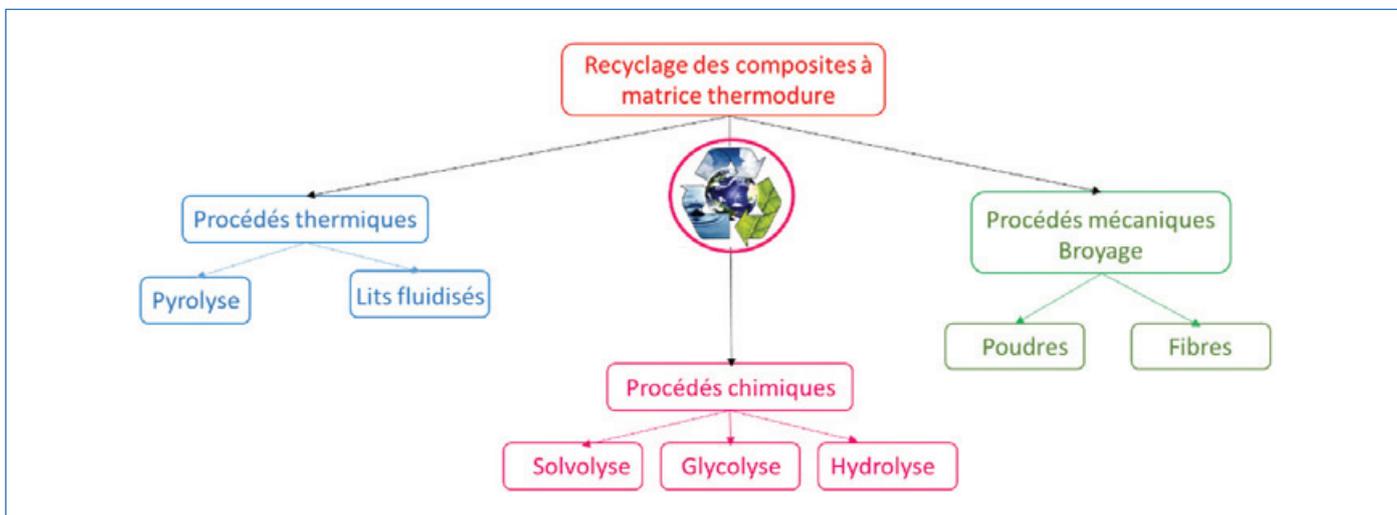


Figure 5 - Représentation schématique des différentes voies de valorisation des composites.

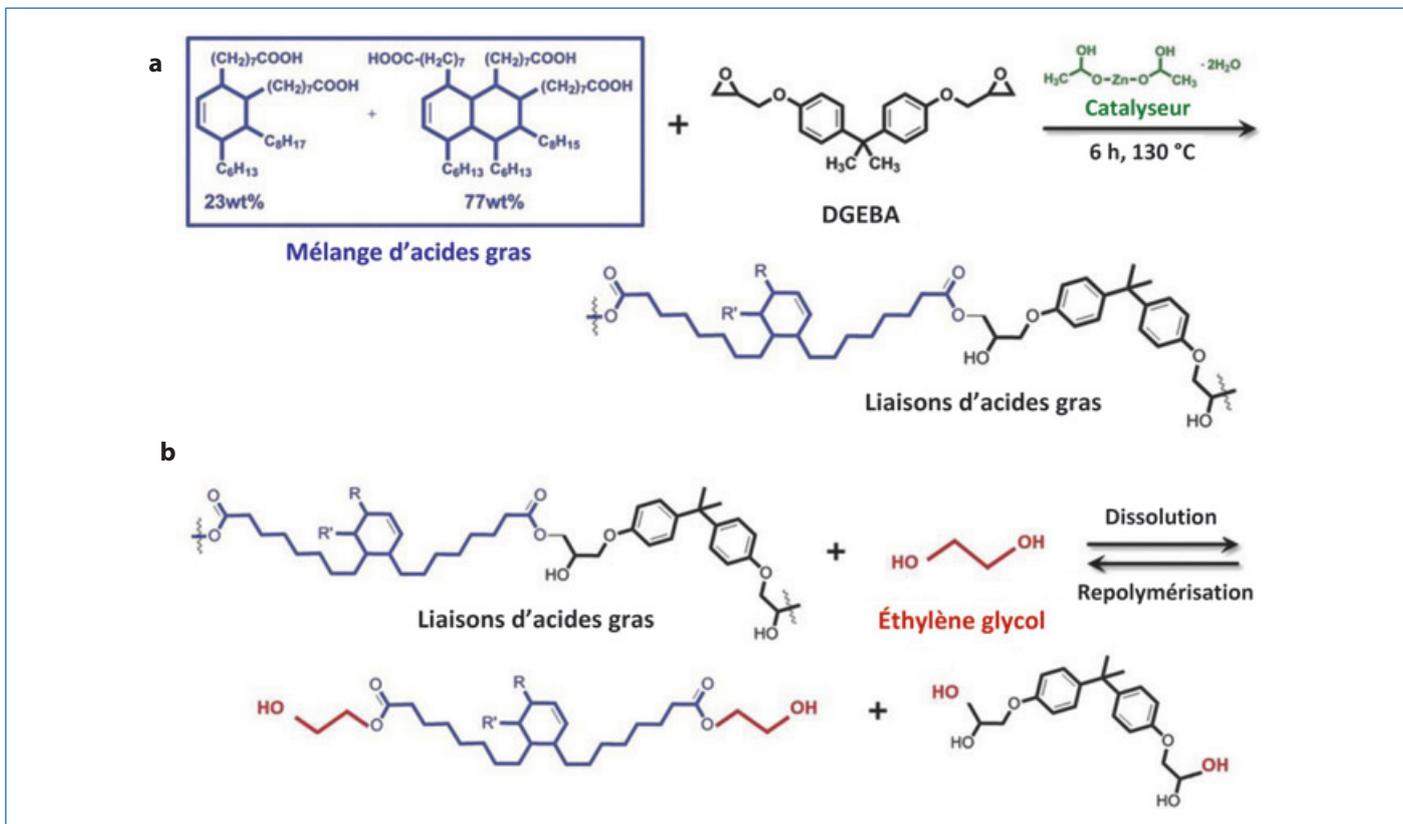


Figure 6 - a) Réaction de formation du réseau époxy et b) réaction de dissolution et de repolymérisation de la résine époxy. DGEBA : (diglycidyl éther de bisphénol A) (d'après [26]).

innovations dans ce domaine sont nécessaires du fait de l'utilisation croissante de ces matériaux.

L'écoconception des plastiques : la solution de demain ?

Comme cela a été décrit ci-dessus, le recyclage des polymères et composites est complexe et un certain nombre de problématiques permet en partie d'expliquer pourquoi le taux de recyclage de cette famille de matériaux reste faible. Même si les développements réalisés ces dernières années dans ce domaine permettent de mettre en place industriellement des procédés de recyclage, il s'agira à l'avenir de concevoir des polymères en prenant en compte le fait que ce matériau va devenir un déchet en fin de vie. Cette approche que l'on peut qualifier d'écoconception fait partie intégrale de l'économie circulaire, tout comme le recyclage. Ainsi, comme une batterie se charge et se décharge théoriquement à l'infini, les chimistes des polymères devraient concevoir dans le futur des plastiques qui pourraient être polymérisés, dépolymérisés, puis repolymérisés avec des changements minimes dans leur quantité ou leurs propriétés finales.

À titre d'exemple, une approche originale d'écoconception de matériaux composites renforcés par des fibres de carbone a récemment été proposée par Yu *et coll.* [26]. La méthode repose sur la dissolution et la repolymérisation d'une matrice époxy dans l'éthylène glycol (EG) par réaction de transestérification se produisant à haute température (figure 6).

Lorsque le composite est immergé dans l'éthylène glycol (EG), ses groupements hydroxyle participent aux réactions de transestérification, ce qui conduit à la rupture des longues chaînes de polymère. La réaction inverse (c'est-à-dire la repolymérisation) peut également se produire, mais lorsque l'EG est en excès, la réaction de dissolution domine. Par

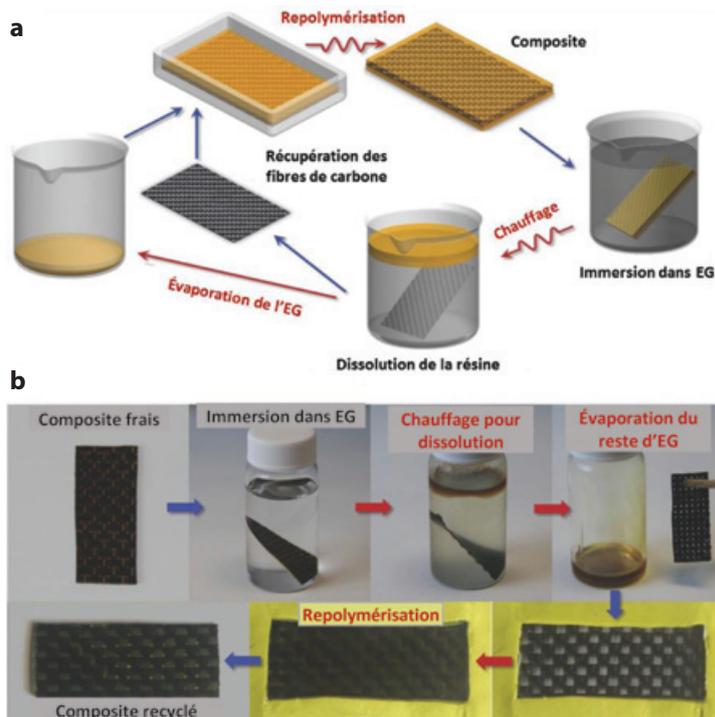


Figure 7 - Présentation schématique du procédé de recyclage des composites (a) et illustrations des matériaux et solutions (b) (d'après [26]).

conséquent, lorsqu'une quantité suffisante d'EG est présente, la dépolymérisation a principalement lieu et le réseau époxy peut être complètement dissous (figure 7a). Il est alors possible de récupérer les fibres de carbone et, après avoir éliminé l'EG en excès, les monomères permettant la réaction de repolymérisation. On obtient alors un composite 100 % recyclé (figure 7b).

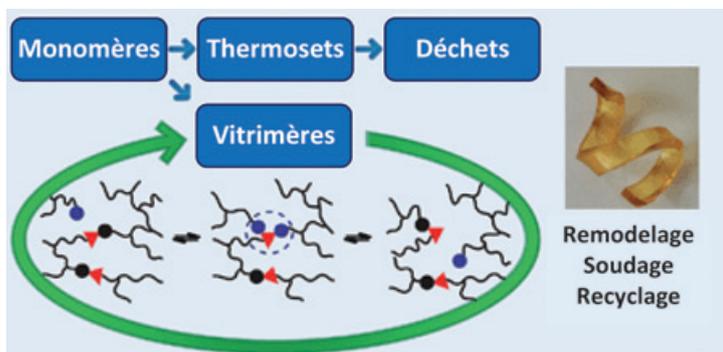


Figure 8 - Réseaux covalents adaptables basés sur un mécanisme d'échange associatif (d'après [27]).

D'autre part, dans le domaine des matrices thermodures, une approche consiste à inclure dans le réseau tridimensionnel des liaisons covalentes réversibles permettant un recyclage mécanique de ces matrices réticulées. Ces matériaux, appelés vitrimères, possèdent en effet un réseau chimique permanent, mais dont la topologie peut se réarranger grâce à des réactions d'échanges qui ne modifient pas le nombre de liaisons (figure 8). Différents types de liaisons échangeables ont été envisagés tels que, à titre d'exemple, des réactions de Diels-Alder, des réactions de transestérification ou encore des échanges de ponts disulfure [27]. Cette approche apparaît très pertinente mais le coût de ces matrices et le manque de connaissances sur ces systèmes développés très récemment font que ces matériaux restent encore peu utilisés industriellement à ce jour.

En conclusion, une problématique complexe à relever

Cette revue non exhaustive des différents procédés de recyclage des polymères met clairement en évidence la complexité de la problématique. Un certain nombre de verrous scientifiques devront être levés dans les années à venir afin d'augmenter à la fois le taux de plastiques recyclés et le taux de recyclés dans la demande en matière plastique. En ce qui concerne le recyclage mécanique, répondre à la problématique des polluants apparaît crucial. Les initiatives dans ce domaine sont nombreuses et les enjeux concernent à la fois le domaine des procédés mais également le développement d'outils analytiques permettant de mieux appréhender cette problématique. Le recyclage chimique est quant à lui très peu développé au stade industriel. Les nombreuses études menées à l'échelle du laboratoire devront dans les années à venir démontrer leur faisabilité à plus grande échelle ainsi que leur rentabilité économique, tout en validant leur faible empreinte sur l'environnement. Dans ce cadre, les procédés utilisant les micro-ondes, les fluides supercritiques ou encore les biotechnologies apparaissent prometteurs et des réalisations concrètes arrivent actuellement sur le marché (telles que par exemple l'initiative entre Carbios, le CRITT Bio-Technologies et Toulouse Biotechnology Institute portant sur le recyclage par catalyse enzymatique du PET, ou encore Pyrowave, initiative portant sur l'utilisation des micro-ondes pour le recyclage par pyrolyse du PS). Les objectifs européens visant un taux de plastique recyclé en 2030 de 50 % et l'ambition française d'un taux de plastique recyclé de 100 % en 2025 peuvent paraître très difficilement atteignables, mais ces objectifs permettent de susciter un certain nombre d'initiatives qui, dans tous les cas, devraient contribuer dans les années à venir à une meilleure valorisation des matières plastiques en fin de vie.

Les sites Internet ont été consultés le 25 septembre 2020.

- [1] https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/fr/IP_18_5; https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_fr
- [2] www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf
- [3] Glossaire des termes usuels du recyclage et de la valorisation à l'usage des industriels et de leurs interlocuteurs « réglementaires », 2^e éd., Association Alliance Chimie Recyclage, **2014**, www.fnade.org/ressources/_pdf/11305,GLOSSAIRE-2ACR-du-recyclage-et-de-la.pdf
- [4] F. Kamleitner *et al.*, Upcycling of polypropylene: the influence of polyethylene impurities, *Polym. Eng. Sci.*, **2017**, *57*, p. 1374-1381, <https://doi.org/10.1002/pen.24522>.
- [5] K.B. Adhikary, S. Pang, M.P. Staiger, Dimensional stability and mechanical behaviour of wood-plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE), *Compos. Part B: Eng.*, **2008**, *39*, p. 807-815, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2007.10.005>.
- [6] S. Bertin, J.-J. Robin, Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends, *Eur. Polym. J.*, **2002**, *38*, p. 2255-64, [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00111-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00111-8).
- [7] A. Ben Said *et al.*, Modeling of supercritical CO₂ extraction of contaminants from post-consumer polypropylene: solubilities and diffusion coefficients in swollen polymer at varying pressure and temperature conditions, *Chem. Eng. Res. Des.*, **2017**, *117*, p. 95-109, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.10.020>; A. Ben Said *et al.*, Supercritical CO₂ extraction of contaminants from polypropylene intended for food contact: effects of contaminant molecular structure and processing parameters, *J. Supercrit. Fluids*, **2016**, *110*, p. 22-31, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.12.010>.
- [8] R. Demets *et al.*, Development and application of an analytical method to quantify odour removal in plastic waste recycling processes, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2020**, *161*, 104907, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104907>.
- [9] A. Scott, Solvay rolls out PVC technology, *Chemical Week*, **2002**, *164*, p. 121-122.
- [10] www.econyl.com
- [11] <https://ecopet.info/en>
- [12] www.plasticstoday.com/materials/sabics-depolymerization-technology-said-extend-useful-life-pet-bottles
- [13] A. Kržan, Poly(ethylene terephthalate) glycolysis under microwave irradiation, *Polym. Adv. Technol.*, **1999**, *10*, p. 603-606, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1581\(199910\)10:10<603::AID-PAT914>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1581(199910)10:10<603::AID-PAT914>3.0.CO;2-V).
- [14] B.-K. Kim *et al.*, Depolymerization of polyethyleneterephthalate in supercritical methanol, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, *81*, p. 2102-08, <https://doi.org/10.1002/app.1645>.
- [15] D.S. Achilias, Polymer degradation under microwave irradiation, in *Microwave-assisted Polymer Synthesis, Advances in Polymer Science*, R. Hoogenboom, U. Schubert, F. Wiesbrock (eds), vol. 274, Springer, **2014**, p. 309-346.
- [16] C. Jehanno *et al.*, Organocatalysis for depolymerisation, *Polym. Chem.*, **2019**, *10*, p. 172-186, <https://doi.org/10.1039/C8PY01284A>.
- [17] C. Jehanno *et al.*, Organocatalysed depolymerisation of PET in a fully sustainable cycle using thermally stable protic ionic salt, *Green Chem.*, **2018**, *20*, p. 1205-12, <https://doi.org/10.1039/C7GC03396F>.
- [18] V. Tournier *et al.*, An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles, *Nature*, **2020**, *580*, p. 216-219, <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2149-4>.
- [19] www.insa-toulouse.fr/fr/actualites/publication-dans-nature-developpement-d-une-nouvelle-enzyme-pour-recycler-les-dechets-plastiques-pet-en-de-nouvelles-bouteilles.html
- [20] R. Miandad *et al.*, Catalytic pyrolysis of plastic waste: a review, *Process Saf. Environ. Prot.*, **2016**, *102*, p. 822-838, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.022>.
- [21] Chemical recycling: staying in the loop, *Film and Sheet Extrusion*, avril **2020**, p. 37-45.
- [22] S. Klaimy *et al.*, Flash catalytic pyrolysis of polyethylene over (alumino)silicate materials, *ChemCatChem*, **2020**, *12*, p. 1109-16, <https://doi.org/10.1002/cctc.201901819>.
- [23] S. Kumar, S. Krishnan, Recycling of carbon fiber with epoxy composites by chemical recycling for future perspective: a review, *Chem. Pap.*, **2020**, *74*, p. 3785-3807, <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01198-y>.
- [24] C. Delavelle, B. de Caever, Recyclage chimique des déchets plastiques : état de l'art et avis d'experts, Étude RECORD 13-0242/1A, **2015**, www.record-net.org/storage/etudes/13-0242-1A/rapport/Rapport_record13-0242_1A.pdf
- [25] Q. Sanchez *et al.*, Evaluation of methodology for the carbon fibre recycling, *Proceedings of the 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus*, **2020**, 9039382, p. 2178-83.
- [26] K. Yu *et al.*, Carbon fiber reinforced thermoset composite with near 100% recyclability, *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, *26*, p. 6098-6106, <https://doi.org/10.1002/adfm.201602056>.
- [27] W. Dimesse, J.M. Winne, F.E. Du Prez, Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, p. 30-38, <https://doi.org/10.1039/C5CC02223A>.

Sophie DUQUESNE,

Professeure à l'Université de Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, UMR 8207 - UMET (Unité Matériaux et Transformations), Lille.

*sophie.duquesne@univ-lille.fr

Le recyclage des plastiques et composites : une opportunité de croissance ?

Résumé Cet article dresse un état des lieux non exhaustif de la gestion des déchets plastiques en France. La réglementation, les derniers chiffres recensés et les limites y sont décrits, avec un focus sur les solutions de valorisation. Les avantages et inconvénients de chacune d'entre elles sont présentés et illustrés par des exemples de développements récents.

Mots-clés Plastique, recyclage, composite thermoplastique, valorisation de déchets.

Abstract **Plastics and composites recycling: a development opportunity?**

This article provides a non-exhaustive inventory of plastic waste management in France. Current regulation, recent statistics and limits are described, with a focus on the recovery solutions. The advantages and disadvantages of each of them are presented and illustrated by examples of recent developments.

Keywords Plastic, recycling, thermoplastic composite, waste valorisation.

Dans un contexte général de raréfaction des ressources accessibles en matières comme en énergie, l'industrie des plastiques et des composites doit faire face à des défis inédits et se réinventer à court terme. À cette nécessaire mutation, s'ajoutent une crise sanitaire et une prise de conscience écologique sans précédent, qui mènera durablement toutes les filières de la plasturgie à certaines orientations stratégiques.

Plastiques et composites recyclés, les matériaux du XXI^e siècle

À l'heure où la pression réglementaire et l'opinion publique poussent les industriels à réduire l'empreinte carbone de leur activité, le recyclage, longtemps délaissé par le passé, apparaît comme une nouvelle opportunité de croissance.

Quasi inexistants au début des années 1950, les plastiques et composites sont actuellement produits dans le monde respectivement à raison de 350 et 10 millions de tonnes (Mt) par an. Incarnant la modernité et la performance au siècle dernier, ils figurent cependant parmi les matériaux les plus mal recyclés actuellement (30 % pour les plastiques, 10 % pour les composites). Ce qui pouvait apparaître autrefois comme un inconvénient mineur devient aujourd'hui, compte tenu des volumes produits, une menace pour l'activité de toute la filière.

Ces gisements de déchets, largement sous-exploités, font depuis de nombreuses années l'objet d'études et de travaux académiques, qui peinent cependant à être transposés à l'échelle industrielle car non viables sur le plan économique la plupart du temps. La raréfaction des ressources naturelles ainsi que cette prise de conscience écologique vont imposer à court terme un changement de paradigme et favoriser la mise en application de nouvelles technologies.

Des gisements en constante augmentation...

Le volume des déchets plastiques collectés par an et par habitant n'a cessé d'augmenter au cours de ces dernières années (29,1 Mt de déchets collectés en 2018 en Europe, en augmentation de 18 % par rapport à 2006). Mais malgré ce volume et l'augmentation conséquente de la part de déchets plastiques valorisés en douze ans (voir figure 1),

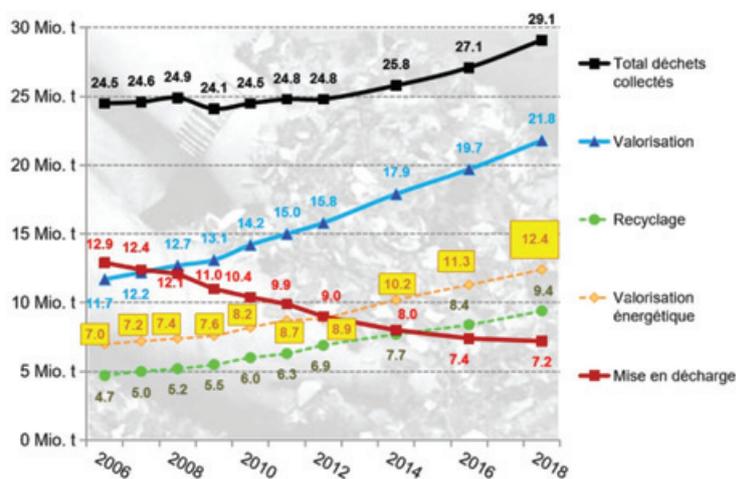


Figure 1 - Évolution des tonnages (en millions de tonnes) collectés, recyclés, valorisés énergétiquement, mis en décharge et valorisation totale (recyclage + valorisation énergétique) en Europe sur la période 2006-2018 [1] (source : PlasticsEurope et Conversio Market & Strategy GmbH).

L'Europe continue de mettre en décharge plus de 7 Mt de déchets plastiques en 2018. Avec un gisement de 3,5 Mt/an, la France quant à elle affiche des performances médiocres en matière de récupération et de recyclage (24,2 %) par rapport à la moyenne européenne (32,5 %) et doit continuer à progresser [1-2]. L'extension des consignes de tri à l'intégralité du territoire national et la modernisation annoncée des centres de tri d'ici 2022 devraient permettre de combler ce retard.

Les volumes de déchets composites sont quant à eux moins conséquents que ceux des plastiques (30 000 t/an pour la France). Ce gisement est néanmoins en forte croissance, compte tenu de la mise au rebut des premières générations de produits développées dans les années 1970-80.

La réglementation

En France, les premières prises de conscience se font dans les années 1975 avec la mise en place du principe pollueur-payeur et le changement de responsabilité pour la collecte, transport et traitement des déchets ménagers par les collectivités locales (loi du 15 juillet 1975). Ce texte est renforcé avec l'adoption de la loi Royal (1992), avec une recommandation

forte de la valorisation des déchets par réemploi, recyclage ou toute autre action visant à obtenir de nouvelles matières premières. Des premiers objectifs chiffrés – réduction de la production de déchets ménagers de 7 % avant 2014, diminution des quantités de déchets stockés et incinérés de 15 %, hausse programmée du taux de recyclage des déchets d’emballages ménagers de 75 % en trois ans – ont été promulgués en juillet 2009 avec la loi de programmation et d’orientation du Grenelle de l’environnement. Cette prise de conscience s’est faite en parallèle dans de nombreux pays, mais l’une des solutions mises en place a été la sous-traitance des actions de tri et de valorisation du recyclage par des pays ayant des coûts moindres. Les États-Unis et certains pays européens avaient ainsi pris l’habitude d’envoyer leurs déchets plastiques en Chine, celle-ci les achetant pour en faire des produits en tout genre, essentiellement en plastique en mélange.

Une urgence sur le paysage du recyclage des plastiques s’est alors fait sentir lorsqu’en 2017, la Chine a interdit officiellement l’importation sur son territoire de déchets plastiques générés en Occident. En parallèle, des experts ont estimé que le rejet de plastiques pourrait tripler en vingt ans [3]. Ils ont aussi conclu que seul un changement de politique pourrait réduire la pollution par les plastiques. Les changements proposés sont de différents types, telle la limitation de l’utilisation des plastiques dans certains cas d’usages, avec comme exemple la directive européenne 2019/904 qui interdit en 2021 la mise sur le marché de plusieurs produits en plastique à usage unique, cette directive fixant aussi aux États membres un objectif de collecte. Un autre changement possible étant l’obligation de modifier la formulation des plastiques en y incorporant de façon réglementaire un certain pourcentage de plastique recyclé – les bouteilles commercialisées dans l’UE devront contenir au moins 25 % de plastique recyclé en 2025 et au moins 30 % en 2030. Des directives dans ces sens sont ainsi appliquées de façon nationale, allant même à une réglementation particulière pour certains déchets (emballages, pneumatiques, équipements électriques et électroniques).

Limites du recyclage

Plusieurs phénomènes propres aux plastiques limitent leur recyclage ou du moins posent problème. En effet, comparativement aux autres matériaux facilement recyclés comme les métaux et le verre, les propriétés des plastiques peuvent évoluer lors de leur mise en œuvre et surtout de leur utilisation (oxydation, rupture de chaînes, réticulation...). Le recyclage thermique lui-même comporte des actions thermiques avec au minimum un passage en extrudeuse pour granulation. D’autres voies de recyclage sont ainsi explorées, mais conduisent également à leurs propres limites. Nous verrons les limites de chacune de ces techniques de recyclage plus loin.

Le problème ne s’arrête pas là, car il n’existe pas *un* plastique, mais *des* plastiques ; cette multiplicité apporte des difficultés au moment du recyclage car les divers plastiques sont le plus souvent incompatibles entre eux et leurs mélanges conduisent à des matériaux peu intéressants.

En dernier lieu, la valeur des matières plastiques est très fluctuante et elle est même en baisse ces dernières années à cause de la chute du prix du pétrole, mais également à cause d’une faible demande de matériaux recyclés toujours associés à un déchet avec l’idée de propriétés moins performantes et de la présence de polluants potentiellement dangereux. Tous

ces points conduisent le secteur à une évolution et la création d’innovation permanente apportant des solutions nouvelles à la valorisation des déchets plastiques.

La valorisation des déchets : quelles solutions ?

La valorisation des déchets plastiques et composites est un terme général qui englobe les notions de valorisation énergétique (production d’énergie calorifique via l’incinération) et de valorisation matière (mécanique ou chimique) qu’il est important de distinguer. L’utilisation de la voie énergétique fait cependant débat car elle ne réduit pas la production et la consommation de plastiques. La valorisation matière peut permettre aux fabricants de pièces plastiques de réduire leur besoin en matières premières et donc le coût de la pièce produite. À l’inverse, les cimentiers par exemple poussent dans le sens de la valorisation énergétique ; ils y voient une source d’énergie peu chère et un moyen de réduire leur dépendance aux énergies fossiles.

Recyclage matière : la solution actuelle, ou le « downcycling »

Concernant les plastiques, le recyclage par voie thermomécanique représente 99 % des volumes recyclés en Europe, ce qui constitue ainsi la principale forme de recyclage selon le site de PlasticsEurope [4]. Cette voie, économiquement avantageuse, permet de donner une seconde vie aux polymères grâce à une série de procédés mécaniques :

- Lavage, broyage et tri des déchets plastiques pour l’obtention de paillettes,
- Extrusion des paillettes pour la production de granulés (régénération),
- Réutilisation des granulés dans la plasturgie.

Ces opérations sont techniquement simples ; elles peuvent être réalisées à petite échelle et les filières en place sont bien développées.

Le recyclage en boucle fermée (réutilisation pour une fonction équivalente, ou iso) est difficile dans le cas du recyclage thermomécanique, car dans la majorité des cas, il entraîne une baisse de la qualité des plastiques. Il concerne parfois les rebuts de production monomatières, valorisés en interne par les entreprises productrices de pièces plastiques, qui intègrent une partie de la matière recyclée dans la matière vierge. Les mélanges de matières constituant le gisement de déchets le plus important, une forte proportion de la matière recyclée est donc orientée pour d’autres applications que celles d’origine, à plus faible valeur ajoutée (boucle ouverte) : on parle alors de « downcycling ». Les objets produits sont par exemple des cintres, du textile, du mobilier urbain ou des matériaux de construction.

Cette perte de performances est souvent liée à la présence de contaminants organiques ou non organiques, de plusieurs polymères de nature différente, et au processus même de régénération imposant un traitement thermique au-delà de 200 °C la plupart du temps. Ainsi, arrivés à la fin de leur deuxième vie, ces plastiques seront trop fragilisés pour être à nouveau injectés dans un circuit de recyclage.

À titre d’exemple, les effets du recyclage sur le comportement du polypropylène (PP), qui constitue l’un des plus gros volumes de déchets plastiques régénérés en France, ont fait l’objet de nombreuses études. Malgré le fait qu’il s’agisse d’un gisement essentiellement constitué de PP, différentes études ont mis en évidence que les propriétés mécaniques ainsi que

les caractéristiques rhéologiques sont dégradées dès le premier cycle de recyclage. L'indice de fluidité d'un PP (vierge) est doublé après trois cycles d'extrusion successifs, tandis que la résistance à la rupture est divisée par deux [5-6]. Cette modification des caractéristiques est due aux scissions de chaînes lors du passage en extrusion et peut être accentuée par la présence de différents types de polluants (peintures, pigments, etc.).

Malgré ces observations, le recyclage thermomécanique reste actuellement la voie la mieux adaptée aux déchets relativement purs et disponibles en grandes quantités. Cependant, une grande quantité de nos déchets contiennent également des produits associant plusieurs types de plastiques ou d'autres matériaux, économiquement impossibles à trier en vue d'un recyclage thermomécanique. De plus, la quantité de plastique produit ne cessant d'augmenter avec des matériaux toujours plus complexes, cette filière de recyclage se retrouve confrontée à des objectifs titanesques. Il faut pouvoir développer et s'appuyer sur d'autres procédés.

Concernant les composites, matériaux intégrant dans près de 95 % des cas des résines thermodurcissables (polyesters insaturés) associées à de la fibre de verre (longue ou continue, sous forme de tissu, mat...), le broyage mécanique constitue la seule voie actuelle de valorisation matière. Les broyats une fois obtenus sont intégrés sous forme de charges à des résines thermoplastiques ou thermodurcissables. Ce débouché à faible valeur ajoutée peine à se développer, concurrencé par le bas coût des matières premières (silice, talc...) présentes sur le marché pour ce type d'application.

Recyclage matière : les perspectives, ou l'« isocycling »

Le recyclage chimique a été plus récemment développé à l'échelle industrielle pour recycler des déchets plastiques pour lesquels il n'existe pas de solution viable, afin d'aller plus loin que la voie thermomécanique qui limite actuellement le taux de recyclage. Ces dernières années, de plus en plus de travaux consacrés au recyclage chimique ont été menés. En effet, le gouvernement mise sur le développement de nouvelles techniques de recyclage.

Le terme de « recyclage chimique » recouvre en fait différentes technologies (pyrolyse, dépolymérisation, etc.) qui conduisent généralement à la destruction complète du polymère ou à la conversion des macromolécules en molécules plus courtes prêtes à être utilisées pour de nouvelles réactions chimiques. Certains processus de dépolymérisation en voie de développement permettent même de revenir au monomère pouvant servir à la production de résine vierge.

À titre d'exemple, en 2020, la société Carbios et le Toulouse Biotechnology Institute (TBI) ont publié leurs travaux sur le recyclage chimique du polyéthylène téréphtalate (PET) [7]. Ils décrivent le développement d'une nouvelle enzyme capable de dépolymériser par voie biologique tous les déchets plastiques en PET, avec un taux de conversion de 97 %.

À Strasbourg, l'industriel Soprema recycle chimiquement du PET opaque et des emballages complexes en PET multicouches, que le recyclage traditionnel ne parvient pas à traiter. Dans ce procédé, les paillettes de PET sont traitées chimiquement par glycolyse afin d'obtenir un polyol utilisé par Soprema pour fabriquer des panneaux d'isolation. En 2019, ils ont traité 2 000 tonnes de déchets et espèrent atteindre les 6 000 tonnes en 2024 [8].

Valorplast, entreprise française, a démarré en 2019 des travaux concernant le recyclage chimique du polystyrène

en partenariat avec la plateforme Styrenics Circular Solutions (SCS).

Pour les industriels, le développement de ce type de réalisation vise également à réduire leur dépendance pétrochimique. Le groupe Total par exemple est impliqué dans plusieurs projets de développement du recyclage chimique. Associé avec Citeo, Saint-Gobain et Syndifrais, le pétrochimiste travaille sur un projet visant à faire émerger une filière de recyclage chimique du polystyrène choc (pots de yaourt) en France à l'horizon 2020 [9]. La quantité de polystyrène mise sur le marché français pour l'emballage s'élève à 110 000 tonnes par an.

Nestlé, Mars et Total se sont lancés dans la mise en place d'un site pilote de recyclage chimique des emballages plastiques (multicouches en polypropylène (PP) et polyéthylène (PE)) difficilement recyclables mécaniquement. La solution technologique choisie est celle du craquage thermique par pyrolyse, qui vise à récupérer le monomère d'origine par dépolymérisation en présence de solvants. Le procédé permet de valoriser les plastiques sous forme d'huiles d'hydrocarbures (commercialisées sous le nom de Plaxx), utilisables pour la production de nouveaux monomères ou comme carburant. En 2019, le processus permet de produire 5 200 tonnes de Plaxx par an et devrait passer à l'échelle supérieure dans les prochaines années [10].

Plus récemment, l'Américain Dow et Éco-mobilier, organisme en charge des déchets d'ameublement, collaborent afin de proposer une valorisation de matelas usagés (projet Renuva). L'objectif d'ici 2021 est de convertir les mousses de polyuréthanes issues des matelas en polyols, destinées à la production de nouvelles matières. Le projet vise à recycler jusqu'à 200 000 matelas par an en France, et ainsi limiter la mise en décharge et l'incinération de ce type de déchets.

La contrainte économique reste le principal frein à cette voie de recyclage, car la dépolymérisation coûte cher, surtout avec un prix des matières vierges pétrosourcées qui est toujours compétitif. Cependant, le nombre d'acteurs s'impliquant dans le recyclage chimique ne cesse de croître ; il convient donc d'imaginer que cette tendance pourrait s'inverser dans les prochaines années.

Dans le cas des composites, certaines matières premières très coûteuses peuvent faire pencher la balance économique du côté du recyclage chimique. Différentes technologies de séparation fibre/matrice ont ainsi été mises au point dans l'objectif de dégrader thermiquement ou chimiquement la matrice afin de récupérer les fibres. C'est le cas notamment des composites renforcés en carbone provenant des secteurs aéronautique, spatial et automobile. La pyrolyse reste ici la technologie la plus industrialisée, notamment en Europe, avec par exemple l'Allemand ELG Carbon Fibre. Les propriétés mécaniques des fibres sont conservées en moyenne à hauteur de 90 % [11].

Recyclage matière : la troisième voie, ou l'« upcycling »

Peu de travaux ont à ce jour été menés sur le recyclage matière des plastiques et composites destinés à des applications à plus forte valeur ajoutée. La quasi-totalité des développements technologiques conduit à la production d'une matière régénérée (sous forme de granulés) destinée à être transformée par des procédés traditionnels de mise en œuvre (injection, extrusion...), pour des applications à durée de vie courte dans la majorité des cas. Cette approche met nécessairement en concurrence le recyclé avec la matière vierge, sur le plan économique comme technique.



Figure 2 - Quelques réalisations effectuées au Cetim Grand Est, de gauche à droite : plaque issue du procédé ThermoSaic® (PPS-verre ; Porcher Industries) ; skateboard électrique intégrant une plaque estampée issue du procédé ThermoSaic® (PP-verre) ; malette d'ordinateur portable réalisée à partir de plaques thermo-estampées (PP-lin) issues du procédé ThermoPRIME®.

Compte tenu des limites de chacune des technologies décrites ci-dessus, des solutions hybrides commencent à émerger, visant à compenser les lacunes des différentes voies afin de proposer une valorisation à haute valeur ajoutée.

L'une d'entre elles consiste, lors du procédé de régénération thermomécanique, à créer des réactions chimiques entre les différents polymères en présence. Il s'agit de l'extrusion réactive, qui s'avère particulièrement adaptée pour les mélanges de matière. En effet, dans certaines conditions de transformation et/ou par ajout d'additifs, une synergie des propriétés des différents polymères peut être créée par compatibilisation, permettant le développement de nouveaux matériaux à plus forte valeur ajoutée. À titre d'exemple, une étude brésilienne publiée en 2019 montre des résultats prometteurs concernant la compatibilisation de mélanges à base de polyéthylène basse densité recyclé (LDPE) et de PP, constituants principaux des emballages plastiques multicouches [12]. Il est montré qu'avec l'utilisation d'additifs compatibilisant appropriés à hauteur de 5 %, il est possible de diminuer la perte de viscosité du mélange lors des cycles d'extrusion par recombinaison des macromolécules entre elles et d'en augmenter la résistance mécanique (+ 50 %).

Autre exemple, le Cetim Grand Est a développé deux technologies originales, ThermoPRIME® et ThermoSaic®, permettant de valoriser différemment plastiques et composites thermoplastiques respectivement.

Par une voie thermomécanique pas à pas, un procédé innovant permet de fabriquer en continu des semi-produits se présentant sous forme de panneaux composites thermoplastiques de grandes dimensions.

Plus précisément, la technologie ThermoPRIME® (Thermo Plastic Recycling for Innovative Material and Ecodesign) consiste à produire un panneau possédant la structure classique d'un stratifié, associant une matrice recyclée, avec un renfort fibreux long ou continu (mat, tissu...) vierge ou lui-même recyclé. Le niveau de performance mécanique obtenu est très proche de celui de plaques élaborées à partir de matières vierges. En effet, les propriétés du composite sont assurées avant tout par le renfort, la matrice (malgré une légère érosion des performances due au recyclage) n'étant présente que pour transmettre les efforts d'une fibre à l'autre. La qualité de la réalisation des panneaux passe par la maîtrise des paramètres de mise en œuvre propres à la technologie

ThermoPRIME®, associée à un savoir-faire dans la formulation des matières recyclées (permettant d'optimiser l'interface fibre-matrice).

La Technologie ThermoSaic® consiste quant à elle à agglomérer des broyats de composites thermoplastiques afin d'obtenir des plaques esthétiques possédant des propriétés mécaniques élevées (compte tenu de la longueur des fibres présentes), sensiblement isotropes, à haut potentiel de formage (par estampage, thermocompression...).

Développée à l'échelle préindustrielle, la ligne pilote du Cetim Grand Est conçue de manière flexible et polyvalente, dans un souci d'efficacité économique (procédé continu), permet de valoriser des gisements de déchets variés pour produire des plaques composites à valeur ajoutée et faible impact environnemental, destinées à des applications à durée de vie longue. La figure 2 donne un aperçu de quelques réalisations.

Vers de nouvelles perspectives

Ces dernières années, les enjeux autour du recyclage des déchets plastiques semblent prendre une place dominante, comme l'atteste le nombre croissant d'études et de projets portant sur le sujet. En effet, le durcissement de la réglementation pousse les acteurs de l'industrie des polymères à développer les voies de recyclage actuelles qui atteignent leurs limites, voire à trouver de nouvelles solutions de valorisation. Les nombreux exemples et réussites que l'on peut trouver attestent du dynamisme et de la capacité de développement et d'innovation dans le domaine. Bien que le recyclage des plastiques reste un défi difficile à relever, car dépendant d'un grand nombre d'étapes allant de la récolte des déchets au produit final, les volontés politiques, les actions lancées ainsi que la capacité et la qualité des recherches réalisées permettent des avancements majeurs laissant entrevoir de belles perspectives.

[1] M. Combe, *PlasticsEurope décortique les déchets plastiques en Europe*, *Techniques de l'Ingénieur*, 2020, www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/plasticseurope-decortique-les-dechets-plastiques-en-europe-74668

[2] *PlasticsEurope, Plastics – the Facts 2018*, 2018, p. 38.

[3] W.W.Y. Lau *et al.*, *Evaluating scenarios toward zero plastic pollution*, *Science*, 2020, 369, p. 1455-61.

[4] www.plasticseurope.org (consulté le 22/07/2020).

[5] G. Guerrica-Echevarría *et al.*, Effects of reprocessing conditions on the properties of unfilled and talc-filled polypropylene, *Polym. Degrad. Stabil.*, **1996**, *53*, p. 1-8.
 [6] M.P. Luda *et al.*, Regenerative recycling of automotive polymer components: poly(propylene) based car bumpers, *Macromol. Mater. Eng.*, **2003**, *288*, p. 613-620.
 [7] V. Toumier *et al.*, An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles, *Nature*, **2020**, *580*, p. 216-219.
 [8] M. Chauvot, Soprema innove dans l'économie circulaire en traitant des déchets plastiques jusqu'à présent non recyclables, *Les Échos*, **2019**, www.lesechos.fr/industrie-services/energie-environnement/soprema-innove-dans-leconomie-circulaire-en-traitant-des-dechets-plastiques-jusquici-non-recyclables-1036829
 [9] www.total.com/fr/medias/actualite/communiqués/recyclage-des-plastiques-total-acquiert-la-societe-francaise-synova
 [10] A. Couto, Recyclage chimique des plastiques : la technologie de Total et Citeo pour leur usine pilote décryptée, *Industrie & Technologies*, 2019, www.industrie-techno.com/article/recyclage-chimique-des-plastiques-la-technologie-de-total-et-citeo-pour-leur-usine-pilote-decryptee.58494

[11] S. Job, Composite recycling: summary of recent research and development, *Knowledge Transfer Networks (KTN)*, *Materials*, **2010**, compositesuk.co.uk/system/files/documents/Composite%20Recycling.pdf
 [12] R.V. Camargo *et al.*, Mechanical-chemical recycling of low-density polyethylene waste with polypropylene, *J. Polym. Environ.*, **2020**, *28*, p.794-802.

Nicolas LOGIÉ*, ingénieur procédés thermoplastiques, **Frédéric PELASCINI**, responsable scientifique, et **Frédéric RUCH**, responsable du service Ingénierie des Polymères et Composites, Cetim Grand Est, Mulhouse

*nicolas.logie@cetimgrandest.fr

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS ILLUSTRÉS

En 1869, Dmitri Mendeleïev pose les premiers concepts du tableau périodique des éléments, l'alphabet du chimiste. Près de 150 ans de recherche seront nécessaires pour confirmer l'existence des 118 atomes qui le constituent. Associés en une infinité d'assemblages par la nature et les chimistes, ces atomes sont à la base des innovations et des objets de notre quotidien. Derrière ce tableau se cache une modernité que l'on prend plaisir à (re)découvrir.

LÉGENDE

- HALOGÈNES
- MÉTAUX ALCALINO-TERREUX
- ACTINIDES
- GAZ NOBLES
- MÉTAUX DE TRANSITION
- AUTRES
- MÉTAUX ALCALINS
- LANTHANIDES

Les cases sans illustration correspondent aux atomes artificiels

Número atomique

63.55

Masse molaire (g/mol)

Cu

Symbole chimique

CUIVRE

Nom

FRANCE CHIMIE #GracealaChimie #AnneedelaChimie Société Chimique de France *Le réseau des chimistes*

Les polymères de précision : du laboratoire à l'industrie

Résumé La quête de la « précision » macromoléculaire est une nouvelle tendance de la chimie des polymères. L'objectif principal de ce nouveau domaine est de maîtriser des paramètres moléculaires – par exemple les séquences de monomères, la tacticité ou la polymolécularité – qui sont difficiles à contrôler avec des méthodes de polymérisation classiques. Différentes approches permettant la synthèse de polymères avec des structures moléculaires uniformes ont été introduites au cours des dix dernières années. Toutefois, ces chimies sont le plus souvent compliquées et coûteuses et l'on peut questionner leur viabilité industrielle. Dans ce contexte, cet article montre que ces nouveaux polymères ont un réel potentiel applicatif et peuvent être utilisés dans des applications à très haute valeur ajoutée. En effet, ces nouveaux matériaux ouvrent des perspectives inédites dans des secteurs aussi variés que le stockage de données, la lutte anti-contrefaçon ou le recyclage de plastiques.

Mots-clés Chimie des polymères, polymères à séquences contrôlées, synthèse des polymères, matériaux fonctionnels, industrie des plastiques.

Abstract Precision polymers: from lab to market

The search for molecular "precision" is a new trend in synthetic polymer science. The main objective of this new domain is to control molecular parameters, such as monomer sequences, tacticity and polydispersity, that are difficult to tame by classical polymerization methods. Several approaches allowing synthesis of uniform non-natural polymers have been reported during the last decade. However, these strategies are usually time-consuming and expensive, and therefore their commercial viability is not obvious. In this context, this article shows that these new types of polymers are industrially relevant and can be used in high-value applications. For instance, such precision materials open up unprecedented possibilities in the fields of data storage, anti-counterfeiting and plastics recycling.

Keywords Polymer chemistry, sequence-controlled polymers, polymer synthesis, functional materials, plastics industry.

Qu'est-ce qu'un polymère de précision ? Depuis une dizaine d'années, le mot « précision » est utilisé de plus en plus fréquemment dans la littérature polymère [1]. Initialement plutôt réservé aux instruments de mesure, ce terme a été détourné de son sens initial il y a un peu plus de vingt ans pour désigner des synthèses macromoléculaires finement contrôlées [2-3]. Le sens s'est ensuite affiné au fil du temps et est principalement utilisé aujourd'hui pour décrire le contrôle de paramètres moléculaires difficiles à maîtriser, tels que les séquences de monomères, la tacticité ou la polymolécularité [4]. En particulier, ce nouveau domaine est très influencé par la « perfection » moléculaire de macromolécules naturelles telles que les acides nucléiques ou les protéines. Préparer des polymères synthétiques ayant des structures moléculaires aussi élaborées que celles des polymères biologiques est un des objectifs principaux de la chimie macromoléculaire de précision. Toutefois, comme tous les termes qui n'ont pas encore de définition officielle, le mot « précision » a parfois été utilisé pour décrire des synthèses qui ne sont pas nécessairement très précises. Par exemple, la synthèse de copolymères diblocs ou triblocs par polymérisation vivante est un exercice qui reste dans le champ classique du contrôle de l'architecture macromoléculaire et ne conduit pas à une précision moléculaire hors norme. Dans ce contexte, l'objectif de cet article est de décrire le plus rigoureusement possible ce que sont les polymères de précision. En particulier, ce texte met l'accent sur le fait que cette nouvelle génération de macromolécules synthétiques n'est pas uniquement un phénomène de mode, mais bel et bien une nouvelle classe de matériaux fonctionnels, avec un potentiel applicatif et industriel non négligeable.

Cet article a été spécifiquement écrit pour fêter le 50^e anniversaire du Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP). Depuis 50 ans, le GFP promeut l'histoire, le savoir, les innovations et les mutations de la science des polymères. Cet article, qui décrit une nouvelle tendance de la chimie macromoléculaire, s'inscrit donc pleinement dans l'esprit d'ouverture et de créativité du GFP.

Synthèse des polymères de précision

Comme défini plus haut, un des buts de la chimie macromoléculaire de précision est de se rapprocher de la perfection moléculaire des polymères naturels. Le chromosome 1 humain est par exemple composé de deux chaînes macromoléculaires possédant chacune une séquence parfaitement définie de 248 956 422 monomères [5]. Synthétiser une macromolécule de ce type par des méthodes classiques de laboratoire est tout simplement inconcevable. De nos jours, la synthèse de polymères uniformes – c'est-à-dire des échantillons où toutes les chaînes sont parfaitement contrôlées et identiques – reste un défi très important [1]. Les méthodes de polymérisation conventionnelles, comme les polymérisations en chaîne ou par étapes (*figure 1*) conduisent dans l'immense majorité des cas à des polymères polymoléculaires, c'est-à-dire des échantillons où les chaînes formées n'ont pas toutes la même longueur ou la même composition chimique. Même les méthodes les plus avancées comme les polymérisations radicalaires contrôlées ou les polymérisations anioniques ne permettent pas de créer des polymères uniformes. Dans ce contexte, de nouveaux outils de chimie macromoléculaire ont été étudiés au cours de ces dernières années. Ces nouvelles

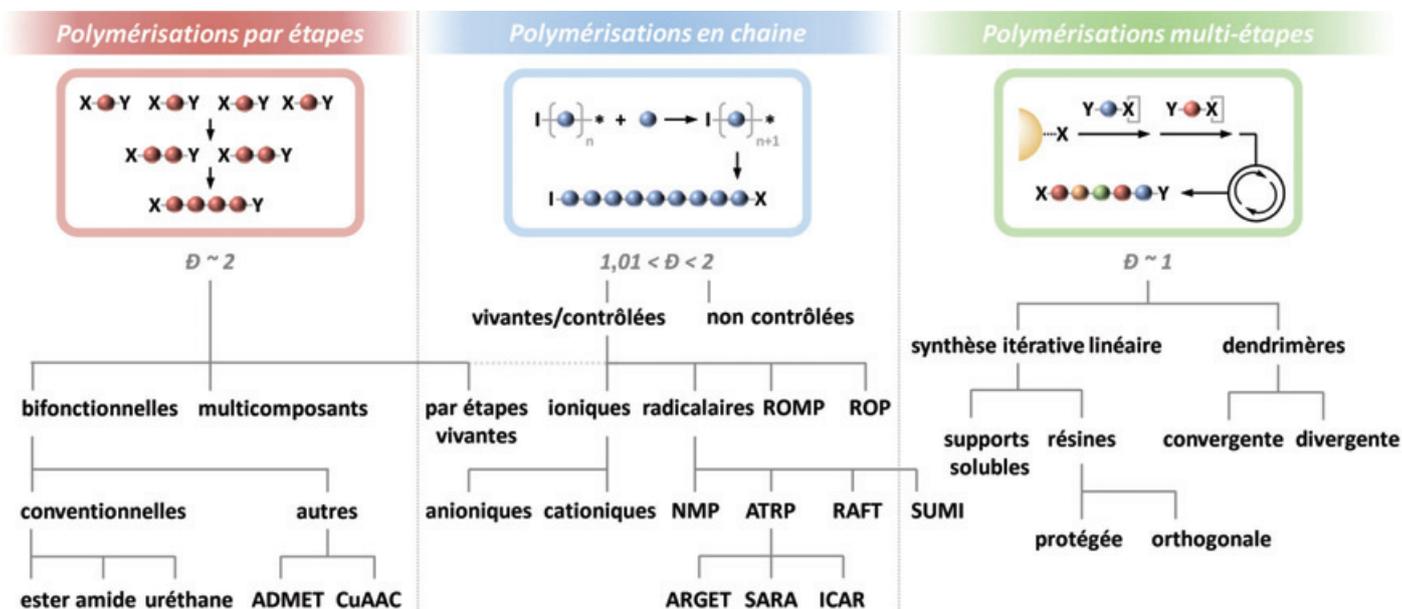


Figure 1 - Classification des différentes méthodes de chimie des polymères. Les polymères synthétiques sont synthétisés par trois grandes approches : les polymérisations par étapes (à gauche), les polymérisations en chaîne (au milieu) et les polymérisations multi-étapes (à droite). Les deux premières catégories ont été majoritairement utilisées au cours des décennies passées aussi bien au niveau académique qu'industriel, tandis que la troisième est une adjonction plus récente à la science des polymères qui permet la préparation de polymères de précision [1].

ADMET : « acyclic diene metathesis » ; ARGET : « activators regenerated by electron transfer » ; ATRP : « atom transfer radical polymerization » ; CuAAC : « copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition » ; ICAR : « initiators for continuous activator regeneration » ; NMP : « nitroxide mediated polymerization » ; RAFT : « reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization » ; ROMP : « ring-opening metathesis polymerization » ; ROP : « ring-opening polymerization » ; SARA : « supplemental activator and reducing agent » ; SUMI : « single unit monomer insertion ».

approches peuvent, par exemple, être empruntées à la biologie ; c'est le cas des approches de génie génétique, dans lesquelles la machinerie biocatalytique d'êtres vivants est détournée pour préparer des polymères à façon (en l'occurrence des protéines) [6]. Dans certains cas, il est même possible de modifier ces biocatalyseurs pour synthétiser des polymères abiotiques parfaitement contrôlés [7]. D'autres outils peuvent être empruntés à la chimie organique, en particulier à la synthèse totale. Ces approches, qui traditionnellement ne faisaient pas partie de la « boîte à outils » du polymériste, sont désormais classées sous le terme générique de « polymérisations multi-étapes » (figure 1). La synthèse en phase solide, communément utilisée pour la synthèse chimique de protéines, est par exemple un outil de choix pour préparer des polymères de précision non naturels. Sous l'impulsion d'un petit nombre d'équipes de par le monde, dont la nôtre, il a été montré que cette chimie permet de préparer une grande variété de polymères abiotiques possédant des longueurs de chaîne et des séquences de monomères parfaitement contrôlées [8]. Grâce à l'utilisation de réactions chimiques et de procédés (synthèse automatisée, chimie en flux continu) de plus en plus efficaces, ces synthèses ne sont désormais plus limitées à des petits oligomères, mais peuvent être étendues à de réelles synthèses macromoléculaires. Bien sûr, à l'échelle du laboratoire, ces synthèses sont le plus souvent limitées à de petites quantités, allant du milligramme au gramme. Cependant, elles sont de plus en plus utilisées et font désormais partie intégrante de la palette d'outils de la chimie des polymères (figure 1).

Caractérisation et propriétés

Le fait de développer des structures macromoléculaires plus élaborées que des homopolymères ou des copolymères conventionnels implique aussi le développement et l'utilisation de nouveaux outils de caractérisation. Bien

qu'extrêmement répandues dans les laboratoires de chimie macromoléculaire, les méthodes d'analyse classiques comme la chromatographie d'exclusion stérique ou la RMN ne sont pas forcément les plus appropriées pour caractériser les polymères de précision. Par exemple, la caractérisation de polymères synthétiques possédant des séquences contrôlées de monomères nécessite des outils de séquençage qui étaient jusqu'à peu exclusivement utilisés pour l'analyse de protéines et d'acides nucléiques. Ces techniques, en particulier la spectrométrie de masse en tandem et l'utilisation de nanopores, ont été récemment décrites dans *L'Actualité Chimique* et ne seront pas rediscutées ici [9]. Toutefois, il est important de stipuler que le domaine émergent des polymères de précision ouvre de nouveaux axes de recherche en chimie analytique et, par là même, dans les domaines de la théorie, de la physico-chimie et de la physique macromoléculaire. En effet, le développement de nouvelles techniques analytiques requiert une compréhension des comportements des macromolécules uniformes (conformation, repliement, agrégation, ionisation, fragmentation, etc.) dans les milieux d'analyse, qu'ils soient gazeux, liquides ou gélifiés. De surcroît, ces méthodes d'analyse génèrent souvent des résultats de grande complexité dont l'interprétation peut être facilitée par la chémoinformatique. Comme dans les domaines plus établis de la protéomique et de la génomique, le développement d'outils robotiques, de logiciels et éventuellement de bases de données semble crucial pour l'analyse des polymères de précision non naturels. En outre, les méthodes modernes d'apprentissage artificiel ont un potentiel quasi inexploré pour l'analyse de données macromoléculaires complexes [10].

Applications et industrialisation

Une question légitime s'impose : les polymères de précision, dont la synthèse est compliquée et coûteuse, ouvrent-ils

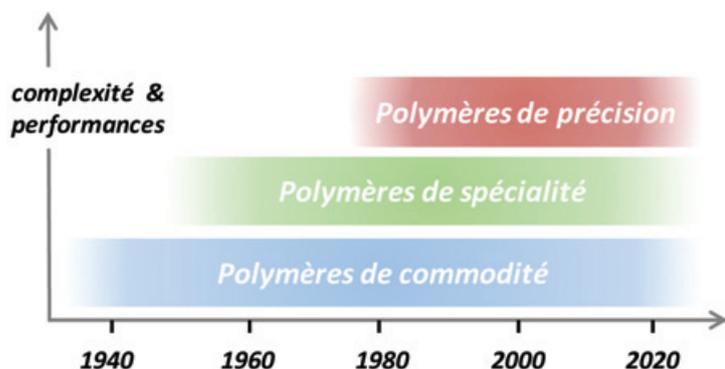


Figure 2 - Évolution des matériaux polymères. Au fil du temps, des macromolécules synthétiques de plus en plus élaborées sont produites. Ces matériaux sont bien plus coûteux que les plastiques traditionnels mais sont utilisés en plus petite quantité dans des applications à très haute valeur ajoutée.

réellement des pistes viables pour l'élaboration et la commercialisation de nouveaux matériaux ? [11] Même si cela paraît contre-intuitif, la réponse est oui. En effet, les polymères de précision ne sont en aucun cas envisagés pour devenir des plastiques de commodité, utilisés dans des applications de grand tonnage (figure 2). Ces polymères n'appartiennent pas non plus à la catégorie plus restreinte des polymères de spécialité, qui implique aussi des productions conséquentes. Ils forment donc une nouvelle catégorie de matériaux (figure 2) utilisés dans des applications d'ultra-spécialité où de grandes quantités ne sont pas requises. Bien sûr, si nécessaire, certains polymères de précision peuvent être synthétisés en quantité conséquente. Par exemple, la synthèse en phase solide est utilisée industriellement pour la synthèse peptidique à l'échelle de la centaine de kilos, voire parfois plus [12]. Toutefois, de telles quantités sont la plupart du temps superflues. En effet, les propriétés exploitables des polymères de précision sont plus souvent moléculaires ou nanométriques que macroscopiques. Par exemple, les polymères à séquences contrôlées permettent de stocker des données à l'échelle moléculaire, telles que des textes, des images, des vidéos ou des messages cryptés. Ce nouveau type de polymères fonctionnels ouvre donc des possibilités inédites dans le domaine du stockage de données, de la lutte anti-contrefaçon, du recyclage ou de la traçabilité de matériaux. La chimie de cette nouvelle « matière codée » ainsi que la sous-classe des polymères numériques ont été décrites dans des numéros précédents de *L'Actualité Chimique* [13-14]. De plus, les polymères à séquences contrôlées ouvrent de nouvelles perspectives applicatives dans les domaines des biotechnologies, de la catalyse et des additifs [15].

Un exemple récent d'application commerciale est le produit *Poltag* qui a été développé par mon équipe en collaboration avec celles de Didier Gigmès et Laurence Charles à Marseille. Avec l'aide de la SATT Conectus Alsace, ce produit vient d'être commercialisé par la société allemande Polysecure GmbH. *Poltag* est un polymère de précision qui contient des séquences codées de monomères. Utilisé à l'état de traces moléculaires (de l'ordre de la dizaine à la centaine de ppb),

il permet l'authentification et/ou le recyclage d'une grande variété de matériaux, comme par exemple des emballages, des produits de luxe, du matériel médical, voire même des produits liquides comme des carburants, des vernis ou des formulations cosmétiques. L'utilisation à l'échelle du ppb implique que de très petites quantités de matière (de l'ordre du gramme à la dizaine de gramme) sont nécessaires pour répondre aux besoins industriels. Ainsi, le coût et la difficulté de la synthèse sont largement absorbés par l'application. Cet exemple très récent démontre que les polymères de précision ne sont pas une simple mode académique mais une nouvelle classe de matériaux fonctionnels, avec un réel potentiel commercial. Dans le cas sus-cité, seulement cinq années ont été nécessaires pour passer des premiers essais en laboratoire à une commercialisation.

- [1] J.-F. Lutz, J.-M. Lehn, E.W. Meijer, K. Matyjaszewski, From precision polymers to complex materials and systems, *Nat. Rev. Mater.*, **2016**, 16024, <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.24>.
- [2] Y. Ito, Biotechnology for precision polymerization-gene technology, expanded gene technology, and molecular evolution engineering, *Kobunshi Ronbunshu*, **1997**, 54, p. 596-607, <https://doi.org/10.1295/koron.54.596>.
- [3] M. Sawamoto, M. Kamigaito, Metal complex-mediated living radical polymerization: features, scope, and precision polymer synthesis, *J. Macromol. Sci. Part. A Pure Appl. Chem.*, **1997**, 34, p. 1803-1814, <https://doi.org/10.1080/10601329708010309>.
- [4] J.-F. Lutz, H.G. Börner, Precision macromolecular chemistry, *Macromol. Rapid Commun.*, **2011**, 32, p. 113-114, <https://doi.org/10.1002/marc.201000728>.
- [5] Source : Genome Reference Consortium (GRC).
- [6] J. Nicolas, E. Garanger, S. Lecommandoux, Polymères et interactions avec les milieux biologiques, *L'Act. Chim.*, **2017**, 422-423, p. 99-104.
- [7] J.M. Rogers *et al.*, Ribosomal synthesis and folding of peptide-helical aromatic foldamer hybrids, *Nat. Chem.*, **2018**, 10, p. 405-412, <https://doi.org/10.1038/s41557-018-0007-x>.
- [8] J.-F. Lutz, M. Ouchi, D.R. Liu, M. Sawamoto, Sequence-controlled polymers, *Science*, **2013**, 341, 1238149, <https://doi.org/10.1126/science.1238149>.
- [9] L. Charles, J.-F. Lutz, Le séquençage des polymères numériques, *L'Act. Chim.*, **2018**, 429, p. 63-64.
- [10] C. Cao *et al.*, Aerolysin nanopores decode digital information stored in tailored macromolecular analytes, *Sci. Adv.*, in press.
- [11] B. Voit, New polymers: beautiful structures, but how can we bring them to the market?, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, p. 2810-2811, <https://doi.org/10.1002/anie.201700811>.
- [12] L. Andersson *et al.*, Large-scale synthesis of peptides, *Pept. Sci.*, **2000**, 55, p. 227-250.
- [13] J.-F. Lutz, Les polymères codés : une nouvelle propriété de la matière synthétique, *L'Act. Chim.*, **2016**, 404, p. 16-21.
- [14] J.-F. Lutz, Le contrôle de l'information macromoléculaire, *L'Act. Chim.*, **2019**, 446, p. 18-22.
- [15] M.A.R. Meier, C. Barner-Kowollik, A new class of materials: sequence-defined macromolecules and their emerging applications, *Adv. Mater.*, **2019**, 31, 1806027, <https://doi.org/10.1002/adma.201806027>.

Jean-François LUTZ,

Directeur de recherche au CNRS, Université de Strasbourg,
CNRS, Institut Charles Sadron UPR 22, Strasbourg.

* jflutz@unistra.fr

Les polymères supramoléculaires : bilan et perspectives

Résumé Les polymères supramoléculaires sont des chaînes de monomères reliés par des interactions non covalentes. La réversibilité qui en résulte peut rendre ces systèmes adaptables, auto-réparables, faciles à mettre en œuvre ou recyclables. Ces caractéristiques s'avèrent utiles pour améliorer les propriétés (mécaniques, catalytiques, électroniques, biomédicales...) de nombreux matériaux.

Mots-clés Chimie supramoléculaire, chimie macromoléculaire, auto-assemblage, liaison hydrogène.

Abstract **Supramolecular polymers: achievements and prospects**

Supramolecular polymers are chains of monomers held by non-covalent interactions. The dynamic nature of the non-covalent bonds makes these systems adaptive, healable and easy to process and recycle. These features are particularly useful to improve the properties (mechanical, catalytic, electronic, biomedical...) of numerous materials.

Keywords Supramolecular chemistry, macromolecular chemistry, self-assembly, hydrogen bond.

Définition et apport des polymères supramoléculaires

Par analogie avec les polymères, les polymères supramoléculaires sont définis comme l'enchaînement d'un grand nombre d'unités de répétition (les monomères), mais ces derniers sont reliés entre eux par des interactions plus faibles que les liaisons covalentes utilisées classiquement dans le cas des polymères (voir *figure 1*). Ce concept récent se situe à

l'interface entre deux disciplines : la chimie macromoléculaire et la chimie supramoléculaire [1]. Les interactions utilisées sont principalement la liaison hydrogène, l'empilement de molécules aromatiques, l'interaction métal-ligand ou la formation de complexe hôte-invité [2]. L'intérêt d'utiliser des interactions faibles réside principalement dans la réversibilité qu'elles permettent. En effet, les chaînes supramoléculaires peuvent se casser plus facilement que des chaînes covalentes, mais elles peuvent également

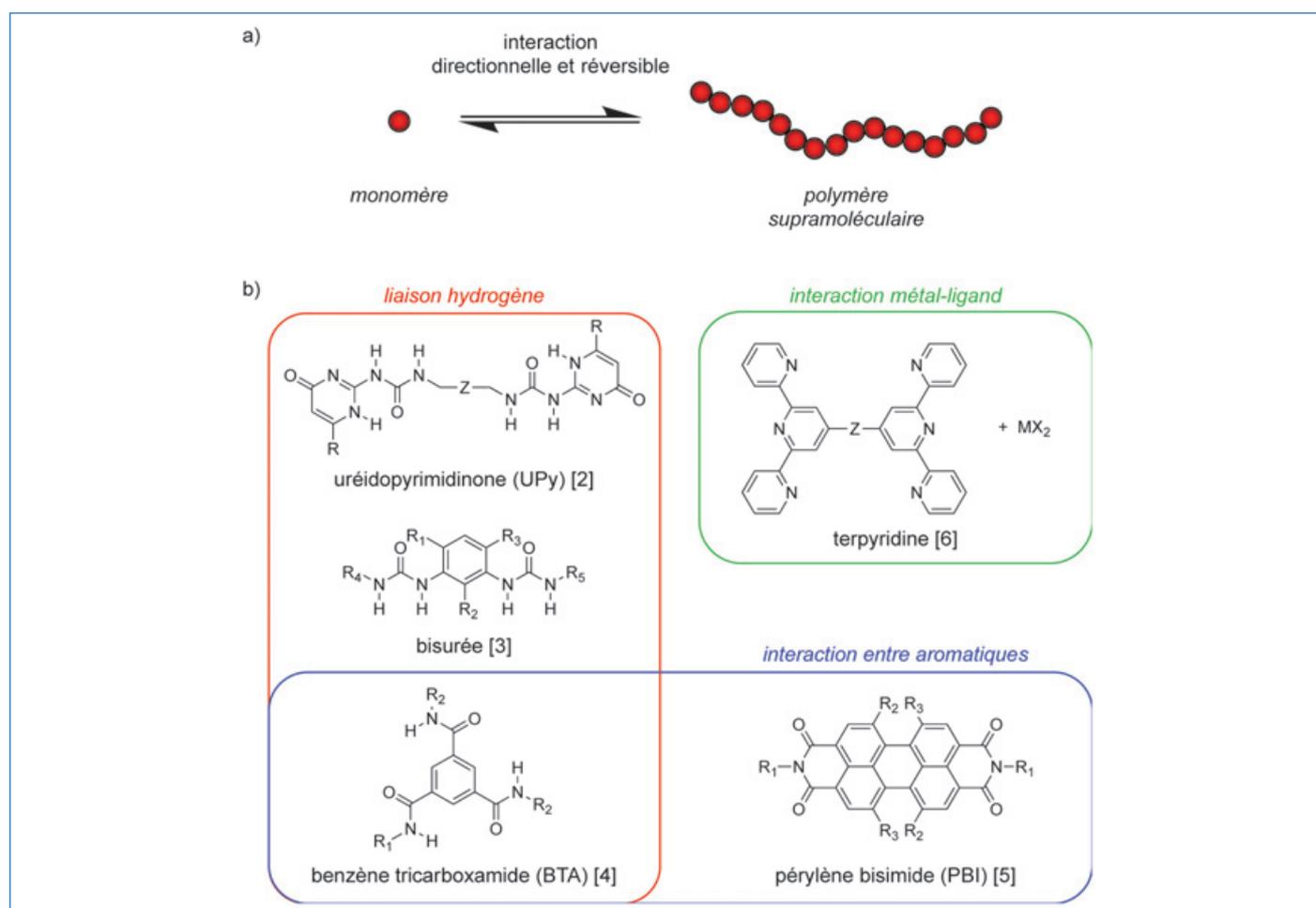


Figure 1 - Structure schématique d'un polymère supramoléculaire (a) et exemples de monomères (b) formant des polymères supramoléculaires [2-6].

se reformer spontanément à température ambiante, ce qui présente un intérêt évident dans le domaine de l'auto-réparation [7]. Ces systèmes sont également plus sensibles à une élévation de température que les polymères covalents puisque le temps de vie de l'association diminue avec la température ; par conséquent, les polymères supramoléculaires peuvent être mis en œuvre à une température plus basse. De façon générale, ces systèmes sont stimuli-sensibles, le stimulus pouvant être la température mais aussi la lumière, le pH, des conditions oxydantes ou réductrices, ou simplement un additif entrant en compétition avec la formation du polymère supramoléculaire.

D'autre part, dans le contexte actuel de développement durable, la présence de liaisons faibles est un atout car elle facilite le recyclage et la dégradation du matériau.

Le caractère dynamique des polymères supramoléculaires permet également de moduler leur composition en ajoutant simplement un comonomère au système [8]. Celui-ci peut s'insérer dans les chaînes et par conséquent, modifier leurs propriétés, alors qu'une nouvelle synthèse serait nécessaire dans le cas de polymères covalents (voir encadré 1).

Enfin, la réversibilité des interactions permet de s'approcher d'un état d'équilibre thermodynamique pour lequel les produits secondaires (par définition moins stables) disparaissent spontanément. Cette correction spontanée des erreurs permet d'assembler des systèmes complexes difficilement envisageables par synthèse purement covalente. De nombreux exemples particulièrement convaincants se

trouvent dans la nature (par exemple l'assemblage spontané d'un virus à partir du brin d'ARN et de la protéine virale). Toute proportion gardée, des cylindres Janus (possédant deux faces de structures chimiques différentes) sont des structures complexes qui sont difficilement accessibles par synthèse covalente alors qu'elles le sont par assemblage supramoléculaire (encadré 2) [9].

Enjeux du domaine

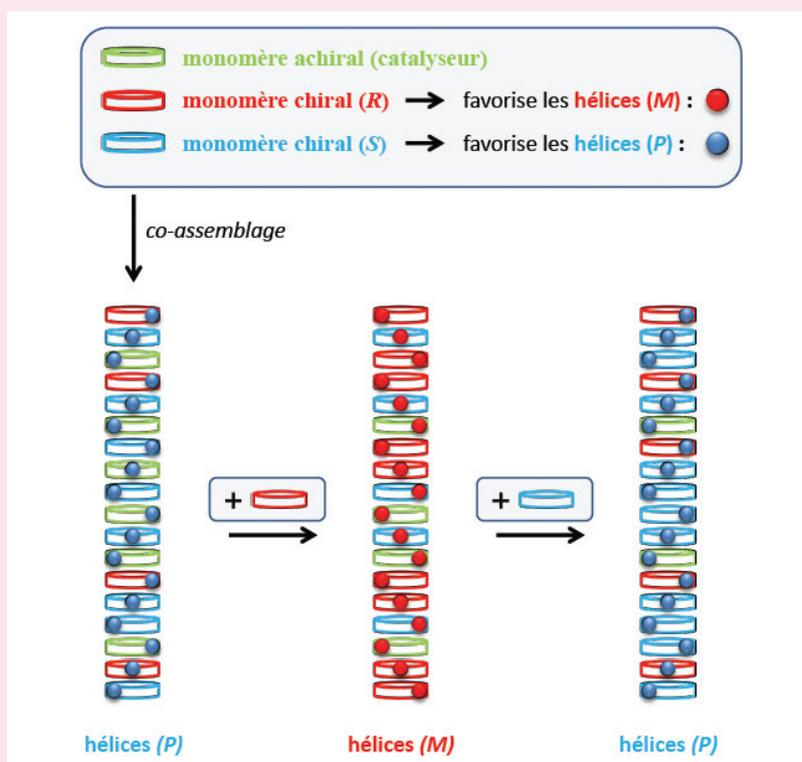
La mise au point de polymères supramoléculaires se heurte à deux types de difficultés. La première résulte de la compétition due à une multitude d'interactions qui entrent en compétition avec l'interaction que l'on désire utiliser pour former le polymère supramoléculaire. Par exemple, un solvant, l'humidité ambiante, la présence d'un additif ou la température peuvent perturber l'équilibre entre le monomère et le polymère supramoléculaire. La stratégie consiste donc à mettre au point des systèmes utilisant des interactions faibles... mais pas trop.

L'autre difficulté apparaît lorsque l'on désire caractériser la structure des polymères supramoléculaires. Par exemple, du fait de leur caractère dynamique, la longueur et la dispersité des chaînes ou la façon dont s'enchainent les unités d'un copolymère ne peuvent pas être déterminées par les méthodes classiques pour les polymères covalents. La solution consiste souvent à utiliser un modèle d'association basé sur des paramètres thermodynamiques qu'il faut déterminer

Encadré 1

Contrôle en temps réel de l'énantiosélectivité d'un catalyseur supramoléculaire [8]

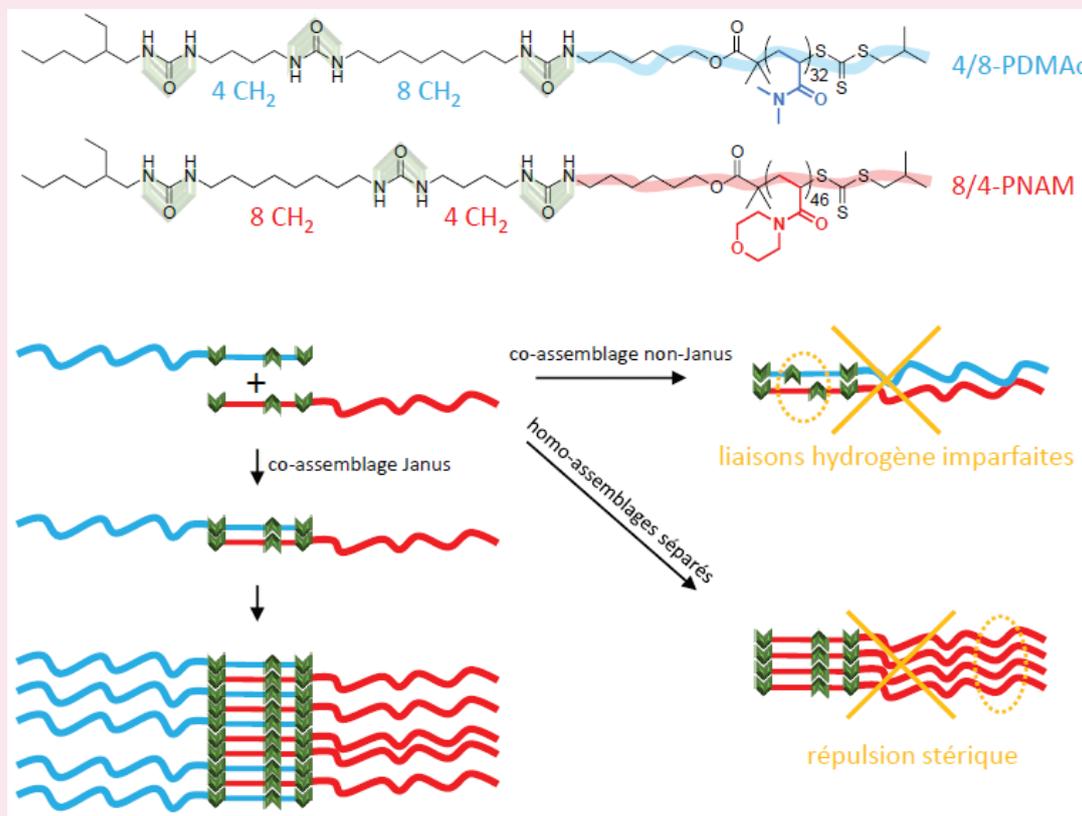
Un polymère supramoléculaire est formé par co-assemblage d'un monomère achiral (coordonné à un atome de cuivre pour ses propriétés catalytiques en hydrosilylation des cétones) et d'un mélange non racémique de deux monomères énantiomères. L'énantiomère en excès impose l'hélicité du polymère supramoléculaire, ce qui induit un biais chiral au niveau du site catalytique. L'ajout d'un excès du monomère chiral présent initialement en défaut permet d'inverser l'hélicité du polymère supramoléculaire et par conséquent, d'inverser aussi la stéréosélectivité du catalyseur.



Encadré 2

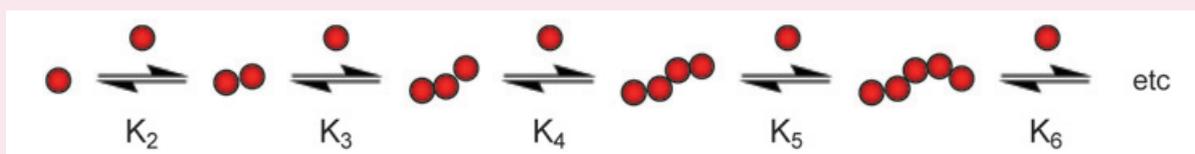
Nano-cylindres Janus par co-assemblage de deux polymères [9]

Les particules Janus sont des colloïdes anisotropes avec deux faces de compositions différentes. L'introduction d'un motif de reconnaissance à base d'urées sur une chaîne polymère permet d'assembler ces chaînes en longues particules cylindriques du fait des liaisons hydrogène entre urées. La dissymétrisation du motif de reconnaissance permet d'imposer une orientation relative aux chaînes. De cette façon, des nano-cylindres Janus de diamètre de l'ordre de 10 nm et de longueur de l'ordre du micron ont été obtenus.



Encadré 3

Détermination de la longueur d'un polymère supramoléculaire [2]



À l'équilibre thermodynamique, un polymère supramoléculaire peut être décrit par un ensemble de lois d'action de masse reliant les différentes espèces en présence. Moyennant quelques hypothèses, il est possible de réduire le nombre de paramètres thermodynamiques et de déterminer expérimentalement leur valeur. Dans le cas le plus simple où l'on peut négliger la présence d'espèces cycliques et où toutes les étapes de croissance de chaînes ont la même stabilité ($K_n = K$ pour tout $n \geq 2$), alors un seul paramètre (K) est nécessaire pour calculer les masses moyennes du polymère supramoléculaire. Ce paramètre peut être déterminé expérimentalement par dosage des extrémités de chaînes par spectroscopie (infrarouge, RMN ou de fluorescence) ou par calorimétrie de titration isotherme (ITC). Cette technique consiste à injecter goutte à goutte la solution du polymère supramoléculaire dans une cellule calorimétrique contenant le solvant pur. La dilution du polymère supramoléculaire entraîne sa dissociation, et donc un échange de chaleur qui est proportionnel au nombre d'interactions rompues [21].

expérimentalement (en général par des techniques spectroscopiques ou calorimétriques) (voir encadré 3) [2]. Dans ce contexte, les avancées récentes dans le domaine de la microscopie – telles que SIM (« structured illumination microscopy ») [10], STORM (« stochastic optical reconstruction microscopy ») [11] ou PAINT (« point accumulation for imaging in nanoscale topography ») [12] – sont particulièrement encourageantes.

Souvent, l'assemblage tel que représenté de façon idéale sur la figure 1 est en compétition avec d'autres formes, telles que des fibres formées par agrégation latérale des chaînes. Dans ce cas, les techniques de diffusion de rayonnement ou les techniques de microscopie sont particulièrement utiles, en prenant garde aux artefacts, puisque la structure des polymères supramoléculaires peut évoluer lors de la préparation des échantillons.

Perspectives

De nombreux polymères supramoléculaires se sont révélés avoir des propriétés remarquables en termes mécaniques – un matériau cicatrisable à température ambiante avec un module de l'ordre du GPa [13] –, catalytiques – un catalyseur énantio-sélectif qui nécessite 50 fois moins de molécules chirales que de sites catalytiques [14] –, électroniques – des fibres dont la croissance est dirigée par des électrodes, ce qui permet de créer des contacts électriques [15] – ou biomédicales – une matrice modulable et facile à mettre en œuvre pour la croissance cellulaire [16]. Fort de ces exemples, le développement d'autres polymères supramoléculaires fonctionnels est certainement un axe de recherche fécond pour l'avenir.

Par ailleurs, la plupart des systèmes existants ont été étudiés dans leur état d'équilibre (au besoin métastable). Or il est maintenant clair qu'il existe souvent plusieurs types d'assemblages en compétition entre eux et qu'il est possible d'exercer un contrôle cinétique afin de favoriser l'une ou l'autre structure [17]. Le contrôle cinétique des assemblages supramoléculaires est un domaine encore très peu exploré qui donne accès à des concepts originaux. Par exemple, déclencher la formation d'un polymère supramoléculaire par ajout d'un amorceur au monomère (par analogie à la polymérisation en chaîne), et donc obtenir un polymère supramoléculaire de faible dispersité, pouvait paraître impossible jusqu'à récemment. Or cela s'avère faisable en utilisant un monomère bloqué dans une conformation qui l'empêche de polymériser et un amorceur capable de débloquent cette conformation [18]. Dans cet exemple, le monomère est piégé dans une conformation stabilisée par des liaisons hydrogène intramoléculaires. La polymérisation nécessite la rupture de ces liaisons hydrogène intramoléculaires, ce qui ne se fait pas spontanément mais uniquement au contact de l'amorceur ou des extrémités du polymère supramoléculaire.

Un autre développement en cours concerne les systèmes hors équilibre, pour lesquels l'assemblage supramoléculaire est couplé à un processus dissipatif. Si un polymère supramoléculaire peut être stabilisé par une réaction chimique et déstabilisé par une autre réaction chimique, alors le polymère supramoléculaire est stable uniquement dans les conditions où la première réaction l'emporte, donc typiquement si le substrat de la première réaction est présent en excès [19-20]. Par analogie aux filaments d'actine qui ne sont stables qu'en présence d'ATP, un tel système permet donc de programmer dans le temps la croissance et la décroissance du polymère supramoléculaire, en contrôlant la cinétique des deux réactions chimiques.

Enfin, la coopérativité des assemblages présents dans la nature est une source d'inspiration car elle est indispensable pour assembler des briques élémentaires nanométriques en objets de formes et de dimensions précises. Contrôler l'assemblage d'un monomère en longues chaînes monodimensionnelles est donc une première étape qui permet maintenant d'envisager le contrôle de l'agencement de ces chaînes entre elles, par exemple sous forme de fibrilles de diamètre prédéterminé.

- [1] Lehn J.-M., Supramolecular polymer chemistry: scope and perspectives, *Polym. Int.*, **2002**, *51*, p. 825-839.
- [2] T.F.A. de Greef *et al.*, Supramolecular polymerization, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, p. 5687-5754.
- [3] B. Isare, S. Pensec, M. Raynal, L. Bouteiller, Bisurea-based supramolecular polymers: from structure to properties, *C. R. Chim.*, **2016**, *19*, p. 148-156.
- [4] S. Cantekin, T.F.A. de Greef, A.R.A. Palmans, Benzene-1,3,5-tricarboxamide: a versatile ordering moiety for supramolecular chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, p. 6125-6137.
- [5] Z. Chen, A. Lohr, C.R. Saha-Möller, F. Würthner, Self-assembled π -stacks of functional dyes in solution: structural and thermodynamic features, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, p. 564-584.
- [6] A. Winter, U.S. Schubert, Synthesis and characterization of metallo-supramolecular polymers, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, p. 5311-5357.
- [7] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic, L. Leibler, Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly, *Nature*, **2008**, *457*, p. 977-980.
- [8] J.M. Zimbron *et al.*, Real-time control of the enantioselectivity of a supramolecular catalyst allows selecting the configuration of consecutively formed stereogenic centers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, p. 14016-14019.
- [9] S. Han *et al.*, Straightforward preparation of supramolecular Janus nanorods by hydrogen bonding of end-functionalized polymers, *Nature Commun.*, **2020**, *11*, doi: 10.1038/s41467-020-18587-2.
- [10] A. Sarkar *et al.*, Self-sorted, random, and block supramolecular copolymers via sequence controlled, multicomponent self-assembly, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, p. 7606-7617.
- [11] L. Albertazzi *et al.*, Probing exchange pathways in one-dimensional aggregates with super-resolution microscopy, *Science*, **2014**, *344*, p. 491-495.
- [12] B. Adelizzi *et al.*, Painting supramolecular polymers in organic solvents by super-resolution microscopy, *ACS Nano*, **2018**, *12*, p. 4431-4439.
- [13] Y. Yanagisawa, Y. Nan, K. Okuro, T. Aida, Mechanically robust, readily repairable polymers via tailored noncovalent cross-linking, *Science*, **2018**, *359*, p. 72-76.
- [14] Y. Li, A. Hammoud, L. Bouteiller, M. Raynal, Emergence of homochiral benzene-1,3,5-tricarboxamide helical assemblies and catalysts upon addition of an achiral monomer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, p. 5676-5688.
- [15] V. Faramarzi *et al.*, Light-triggered self-construction of supramolecular organic nanowires as metallic interconnects, *Nat. Chem.*, **2012**, *4*, p. 485-490.
- [16] P.Y.W. Dankers *et al.*, A modular and supramolecular approach to bioactive scaffolds for tissue engineering, *Nat. Mater.*, **2005**, *4*, p. 568-574.
- [17] P.A. Korevaar *et al.*, Pathway complexity in supramolecular polymerization, *Nature*, **2012**, *481*, p. 492-496.
- [18] J. Kang *et al.*, A rational strategy for the realization of chain-growth supramolecular polymerization, *Science*, **2015**, *347*, p. 646-651.
- [19] J. Boekhoven *et al.*, Transient assembly of active materials fueled by a chemical reaction, *Science*, **2015**, *349*, p. 1075-1079.
- [20] J. Leira-Iglesias *et al.*, Oscillations, travelling fronts and patterns in a supramolecular system, *Nature Nanotech.*, **2018**, *13*, p. 1021-1027.
- [21] M. Bellot, L. Bouteiller, Thermodynamic description of bis-urea self-assembly: competition between two supramolecular polymer, *Langmuir*, **2008**, *24*, p. 14176-14182.

Laurent BOUTEILLER,

Directeur de recherche au CNRS, Sorbonne Université, CNRS, Institut Parisien de Chimie Moléculaire, UMR 8232, Équipe Chimie des Polymères, Paris.

*laurent.bouteiller@sorbonne-universite.fr

De nouveaux procédés de préparation de photopolymères

Résumé Les photopolymères constituent un domaine de recherche en pleine évolution, bénéficiant des avancées récentes en matière de dispositifs d'irradiation à bas coût et très économes en énergie. Si historiquement, la photopolymérisation restait limitée aux films de faibles épaisseurs, le développement de systèmes photo-amorceurs activables sous lumière visible et infrarouge autorise maintenant l'accès à des échantillons de plusieurs centimètres d'épaisseur, mais également à des polymères contenant des taux importants de charges minérales ou organiques. La révolution que connaît la photopolymérisation est en marche.

Mots clés **Photopolymérisation, impression 3D, composites, nouveaux systèmes d'irradiation, écologie.**

Abstract **New synthetic routes towards photopolymers**

Photopolymers is an active research field that evolves rapidly. Especially, photopolymers benefit from the last developments concerning cheap and energy-saving light sources. If historically, photopolymerization was limited to the elaboration of thin films, with the development of photoinitiating systems activable under low light intensity, in the visible or near-infrared range, nowadays, the access to thick samples containing fillers is now possible. With regards to this historic evolution of the scope of applications of photopolymerization, a revolution has happened.

Keywords **Photopolymerization, 3D printing, fillers, new irradiation setups, ecology.**

La photopolymérisation : un état de l'art

Le respect de l'environnement, la réduction de l'empreinte carbone, la diminution des coûts énergétiques et la réduction de l'emploi de solvants organiques ou composés considérés comme toxiques sont des sujets au cœur des préoccupations académiques et industrielles. Il est de ce fait primordial de développer de nouvelles voies de synthèse de polymères moins énergivores, plus responsables de l'environnement et viables économiquement. La photopolymérisation, déjà présente dans de nombreux secteurs tels que les transports avec notamment les revêtements automobiles, l'électronique [1], l'agroalimentaire, les adhésifs [2], mais également dans le milieu médical [3], avec par exemple les ciments dentaires, répond en grande partie à ces différentes contraintes.

La polymérisation par voie photochimique ou photopolymérisation tient aujourd'hui une place importante dans de nombreux domaines industriels [4-6]. Elle consiste à transformer une résine (ou monomère) liquide ou visqueuse en un polymère sous l'action de la lumière et en présence d'un système amorceur capable d'initier la réaction de polymérisation [7]. Pour que la photopolymérisation ait ainsi lieu, le système exposé à la lumière doit posséder un composé photosensible : le photoamorceur (PA). Ce dernier, sous irradiation lumineuse, génère des espèces réactives (radicaux, cations, acide, base, anions... selon la nature de la polymérisation mise en jeu) capables d'amorcer par la suite la polymérisation. Lorsque plusieurs composés sont nécessaires pour l'amorçage de la réaction de polymérisation, on parle de système photoamorceur qui peut être composé d'un photoamorceur et de co-amorceurs (coA) (ces systèmes multicomposants peuvent parfois être complexes avec la participation de 3, 4 ou 5 composants...). Différents types de polymérisation – anionique, cationique, radicalaire – peuvent être abordés en fonction des espèces réactives générées par le système photoamorceur. La résine (ou le jeu de monomères) et le PA employés au cours du procédé sont donc adaptés en fonction du mécanisme de photopolymérisation souhaité [7]. Des monomères acryliques ou vinyliques seront par exemple

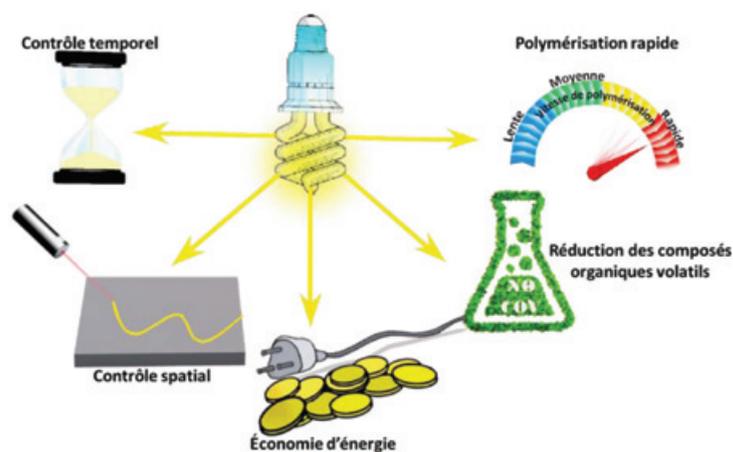


Figure 1 - Avantages potentiels de la photopolymérisation.

utilisés dans le cas de la photopolymérisation radicalaire, alors que les monomères époxydes seront préférentiellement utilisés dans le cas de réactions cationiques.

La photopolymérisation peut être considérée comme une alternative verte à la polymérisation thermique et présente de multiples avantages, dont une liste non exhaustive est donnée ci-après (figure 1) :

- C'est un processus peu énergivore : les réactions de polymérisation se font à température ambiante sous irradiation avec des sources lumineuses consommant peu d'énergie contrairement aux dispositifs souvent utilisés pour la polymérisation thermique.
- C'est une voie plus respectueuse de l'environnement : en effet, les formulations ne contiennent en général que très peu ou pas du tout de solvant, ce qui limite fortement l'utilisation et la formation de composés organiques volatils (COV), la réaction ayant lieu à température ambiante, la libération de COV est aussi directement limitée.
- Les polymères sont obtenus en des temps très courts, de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes.
- Elle permet un bon contrôle spatiotemporel de la réaction de polymérisation (e.g. pour l'impression 3D : stéréolithographie).

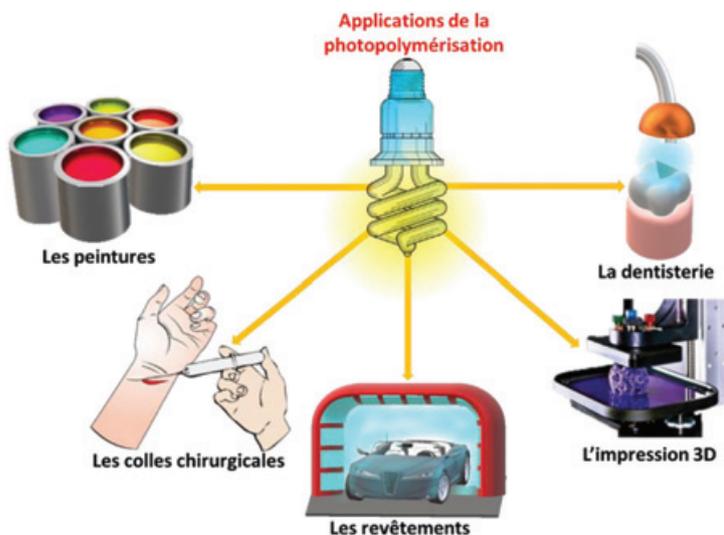


Figure 2 - Exemples de domaines d'application de la photopolymérisation.

La polymérisation n'a lieu que dans les zones irradiées et ne démarre que lorsque l'irradiation est déclenchée.

- Des polymères hautes performances sont obtenus et présentent de bonnes propriétés physico-chimiques telles qu'un bon état de surface, une bonne homogénéité, une bonne résistance chimique, des propriétés mécaniques élevées...

La photopolymérisation trouve déjà de nombreuses applications dans des domaines industriels tels que les revêtements, les peintures, les encres, l'impression 3D ou 4D, les colles chirurgicales, la dentisterie [8-12] (figure 2)... Cependant, la majorité de ces domaines utilise encore la lumière ultraviolette comme source d'irradiation. La région spectrale de l'ultraviolet (UV) étant connue pour sa nocivité pour la santé humaine et de telles sources d'irradiation étant également assez énergivores, le défi actuel en ce qui concerne la photopolymérisation repose sur le développement de nouvelles sources d'irradiation plus adaptées aux exigences environnementales et permettant de déclencher des réactions de polymérisation dans des conditions moins nocives pour le manipulateur.

La lumière visible ou proche UV est apparue comme une alternative intéressante à l'utilisation des lampes UV. En effet, cette dernière est peu nocive et implique peu de consommation d'énergie, contrairement à la lumière ultraviolette, notamment par l'utilisation de diodes électroluminescentes (« light-emitting diodes », LED).

Cependant, les systèmes photoamorceurs actuels ont été développés pour la lumière ultraviolette et ne permettent pas d'amorcer une réaction de polymérisation sous lumière visible. Le développement de nouveaux systèmes photoamorceurs réactifs sous lumière visible et dans des conditions d'irradiation douces (faibles intensités lumineuses...) représente donc un enjeu majeur de la transition de l'irradiation UV vers le visible. Bien que des travaux aient déjà reporté quelques systèmes photoamorceurs visibles, les performances de ces derniers restent en général insuffisantes.

Face à ces problématiques, le développement de nouveaux systèmes photosensibles est un enjeu important. Dans les applications pratiques, les systèmes développés devront suivre un cahier des charges strict afin de répondre aux applications visées. Il s'agira par exemple de permettre des vitesses d'impression extrêmement rapides dans les encres d'imprimerie (de l'ordre de 40 à 80 m/min), de permettre la pénétration de la lumière sur plusieurs millimètres dans les composites,

ou d'imprimer une couche d'un objet en impression 3D en quelques secondes (la vitesse de balayage du laser pouvant alors atteindre 20 m/s). D'autres contraintes sur le matériau photopolymère final peuvent être recherchées (propriétés mécaniques, chimiques, toxicité, migration, apparence/esthétique, faible retrait...). Par exemple, dans le domaine dentaire (ciment ou adhésifs), les systèmes photosensibles doivent avoir différentes propriétés :

- Ils doivent présenter une faible toxicité et une bonne biocompatibilité du fait de leur contact avec le corps humain.
- Les performances des systèmes photoamorceurs développés doivent être élevées : des conversions élevées doivent être atteintes en une vingtaine de secondes maximum pour le confort du patient.

- Ils doivent permettre d'obtenir un bon photoblanchiment après polymérisation et de préparer des échantillons avec de bonnes propriétés esthétiques.

- Ils doivent permettre également d'accéder à des échantillons très épais et de préparer des matériaux composites (et avec une bonne profondeur de polymérisation, au moins de 4 mm avec un ciment avec 85 % de charges).

Avec les développements récents, les processus de photopolymérisation ne sont clairement plus limités à la zone de durcissement par rayonnement lumineux. En effet, de nouvelles applications apparaissent et cette tendance se poursuivra par exemple dans les technologies d'imagerie (laser), la microélectronique, la médecine, les sciences de la vie, l'optique, l'optoélectronique, l'holographie, les télécommunications, l'impression 3D et 4D, les composites, les adhésifs... Ces applications utiliseront pleinement les avantages et spécificités de la photopolymérisation : faible consommation énergétique, bon contrôle spatial, utilisation de dispositifs d'irradiation plus sûrs comme par exemple les LED. Différents types d'imprimantes 3D utilisent déjà ce procédé (figure 3a-c), mais cela peut aussi être étendu à des procédés de moulage (figure 3d).

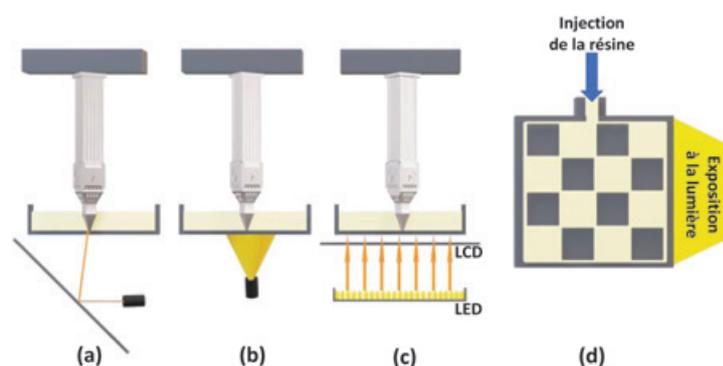


Figure 3 - Exemples de procédés de fabrication d'objets 3D utilisant la photopolymérisation : (a) basé sur la photopolymérisation sous faisceau laser ; (b) en utilisant une approche « digital light processing » ; (c) impression sur écran LCD (« liquid crystal display ») ; (d) moulage/photopolymérisation (inspiré de [13]).

La photopolymérisation : perspectives de recherche

Le domaine de la photopolymérisation est en pleine expansion et le marché des photopolymères croît fortement depuis quelques années. Pour le domaine des arts graphiques, cette croissance est de l'ordre de 3 % par an. Le marché des lampes UV a aussi fortement augmenté ces dernières années, passant de 256 M\$ en 2010 à 777 M\$ en 2020 (x 3 en dix ans). Cette croissance a été plus spectaculaire encore pour le marché des LED avec un volume de 20 M\$ en 2010 à 322 M\$

en 2020 (x 16 en dix ans). Pour accompagner cette tendance, qui devrait encore s'intensifier dans le futur, il est indispensable de consacrer un effort significatif en recherche dans le secteur des photopolymères, avec trois axes prioritaires : le développement de photoamorçeurs intelligents/polyvalents, le développement d'une chimie plus sûre/verte, et le développement de réactions de photopolymérisation à l'échelle nanométrique. Des exemples non exhaustifs de tendances prometteuses peuvent être donnés dans ces trois directions.

Les photoamorçeurs intelligents/polyvalents

Pour ce domaine, quelques exemples de défis à relever sont cités ci-après. Typiquement, il est nécessaire de développer des photoamorçeurs présentant une réactivité spécifique pour permettre des vitesses de polymérisation adaptées aux applications visées, une photosensibilité et une réactivité élevées dans des conditions d'irradiation douce (faible intensité) et/ou sur des longueurs d'onde du visible ou du proche infrarouge pour la polymérisation de monomères de faible viscosité.

Le développement de photoamorçeurs permettant des polymérisations efficaces en présence d'oxygène devra également faire l'objet d'études. De tels amorçeurs seront très utiles pour limiter les phénomènes d'inhibition et éviteront le recours à des dispositifs de désoxygénation des résines de polymérisation. Il conviendra également de proposer des systèmes amorçants présentant des vitesses de fabrication élevées tout en autorisant l'obtention d'objets de grande taille dans des temps raisonnables, ce qui n'est pas encore réellement accessible actuellement en impression 3D. Cette propriété est fondamentale pour aider le domaine de la photopolymérisation à franchir un nouveau cap et devenir un outil majeur de l'usine du futur.

Par ailleurs, les travaux de recherche devront conduire à de nouvelles chimies pour s'affranchir de l'utilisation des amines souvent utilisées comme co-amorçeurs, mais connues également pour leur toxicité. Toujours en relation avec les problèmes de toxicité, le développement de photoamorçeurs présentant une faible migration au sein des matrices polymères tels que des macrophotoamorçeurs, hyperbranchés ou immobilisés, apparaît comme une piste de recherche pertinente.

Par ailleurs, la mise au point de photoamorçeurs présentant de nouvelles fonctionnalités tels que des photoamorçeurs accordables en longueur d'onde, des photoamorçeurs avec une double réactivité radicalaire/cationique, des photoamorçeurs se comportant comme des photocatalyseurs, des catalyseurs photolatents pour des applications nécessitant une approche bi-composants, devrait permettre d'accroître encore le potentiel de la photopolymérisation.

Par exemple, les systèmes amorçants permettant la libération d'acide ou de base (« photoacid generator », PAG ; « photobase generator », PBG), les systèmes actifs par voie thermique et photochimique ou par voie redox et photochimique pour la polymérisation dans les zones d'ombre constituent des axes de recherche très prometteurs (figure 4), e.g. pour l'accès aux matériaux composites [14]. Un exemple de polymérisation d'échantillon épais et chargé est donné figure 4b. La photopolymérisation étant exothermique, un suivi par imagerie thermique permet de visualiser les zones où la polymérisation démarre (au temps court dans les zones irradiées à la surface de l'échantillon) puis la propagation dans le cœur de l'échantillon (dans les zones d'ombre) grâce à un second mode de

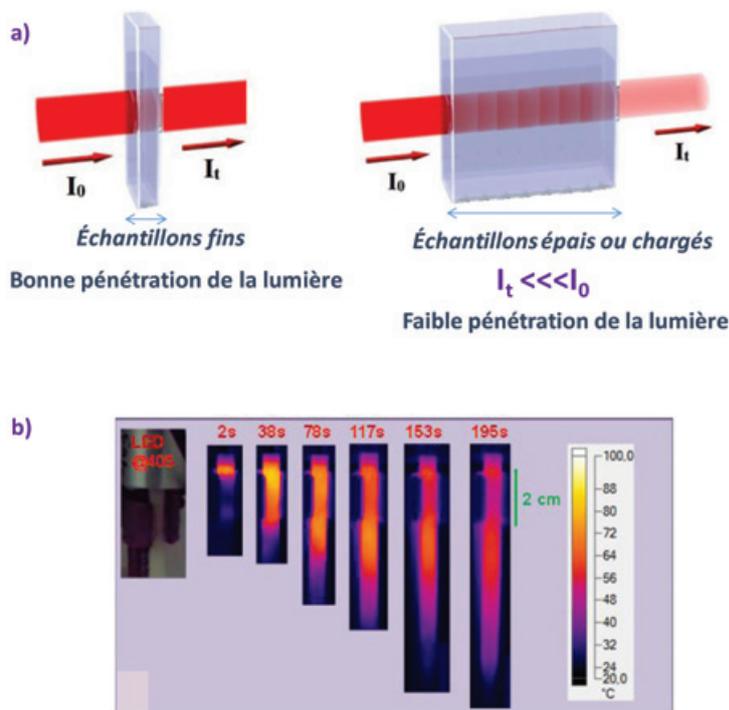


Figure 4 - a) Problème de pénétration de la lumière dans les échantillons épais ou chargés (extrait de [14]); b) exemple de photopolymérisation d'un échantillon épais (8 cm) et chargé (50 % en poids de silice) : suivi par imagerie thermique.

polymérisation [14]. L'accès à des échantillons très épais (> 8 cm) est alors possible, même avec des taux de charge de l'ordre de 50 % en poids.

Les techniques de polymérisation radicalaire contrôlée ont déjà montré leur intérêt dans des processus thermiques et photochimiques. Elles bénéficieront de solutions innovantes au niveau des photoamorçeurs pour préparer des architectures macromoléculaires complexes, et/ou fonctionnelles bien définies, ou encore l'élaboration de revêtements multicouches robustes car liés par liaisons covalentes (figure 5). La maîtrise de ces techniques de photopolymérisation radicalaire contrôlée permettra alors de moduler à façon les propriétés macroscopiques des matériaux ainsi préparés.

Le développement d'une chimie plus sûre/verte

Des axes forts de développement sont clairement associés au développement de photoamorçeurs moins toxiques (en effet, avec le règlement REACH, de nombreux photoamorçeurs peuvent être soumis à restriction) ; la recherche de structures plus sûres est clairement une priorité pour le domaine de la photopolymérisation et aura un impact fort sur les utilisateurs finaux.

L'utilisation de matériaux renouvelables (résines à base d'huile végétale...), biocompatibles (composés biodégradables, biorésistants...), respectueux de l'environnement (polycaprolactone, polylactide...), sûrs (faible volatilité, toxicité négligeable...), recyclables... sera aussi au cœur des développements futurs.

Enfin, l'utilisation de la lumière solaire ou de nouvelles sources lumineuses (LED, lasers, diodes lasers...) permettra d'améliorer encore l'empreinte environnementale du procédé. De ce point de vue, il a été montré récemment que la lumière proche infrarouge (PIR) était désormais utilisable avec une intensité lumineuse relativement faible grâce à des systèmes d'amorçage hautes performances. Cela ouvrira de nouvelles opportunités pour la polymérisation des échantillons chargés

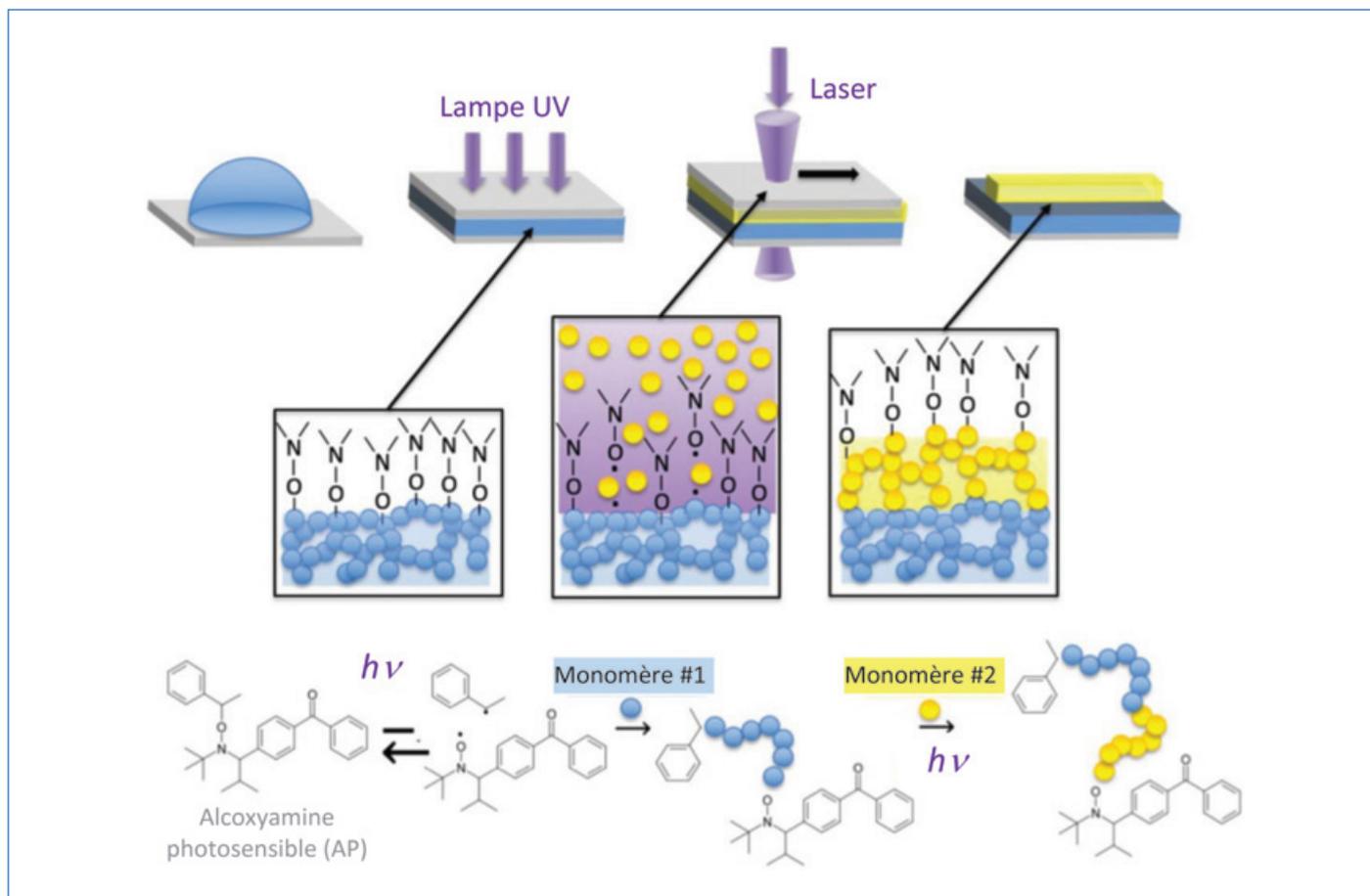


Figure 5 - Représentation schématique d'un processus d'écriture laser réactivable grâce à la photopolymérisation radicalaire contrôlée en présence de nitroxyde (d'après [15]). Dans la première étape, une goutte de résine photopolymérisable (monomère #1 i.e. Ebercryl 605 (E605) + 1 %m d'alcoxyamine photosensible (AP) utilisée comme photoamorceur/contrôleur) est déposée sur une surface avant d'être photopolymérisée par irradiation UV. On obtient ainsi une couche de polymère composée de chaînes vivantes, à savoir des chaînes de polymères sous forme de macroalcoxyamines photosensibles. Après rinçage, une goutte d'un second monomère (monomère #2 i.e. triacrylate de triméthylolpropane), sans photoamorceur, est déposée sur la surface du polymère formé préalablement. L'échantillon est ensuite irradié via un laser (étape 2) pour initier la repolymérisation à partir des macroalcoxyamines formées au préalable et ainsi conduire à la forme désirée. Les couches de polymères issues des monomères #1 et #2 sont donc liées de manière covalente.

ou épais (pour l'accès aux composites) grâce à la meilleure pénétration de la lumière PIR (figure 6) [16]. À ces longueurs d'onde, la cinétique de polymérisation peut également facilement être contrôlée en modifiant l'intensité lumineuse, comme le montre la figure 6.

Le développement de réactions de photopolymérisation à l'échelle nanométrique

La photopolymérisation est aussi une technique de polymérisation puissante puisque l'incorporation de nanoparticules métalliques à l'aide de systèmes de photoamorçage adaptés est maintenant possible. Également, la fabrication de matériaux micro- et/ou nanostructurés (nanofils, nanosphères, nanogels, nanomatériaux sol-gel hybrides...), de dispositifs sur puce, de surfaces anisotropes, de systèmes intégrant des nanotubes de carbone (CNT) et des assemblages lipidiques photopolymérisés (PLA) est maintenant accessible. La photopolymérisation n'est pas limitée à l'utilisation de processus d'excitation monophotonique, mais cette dernière peut s'étendre à des processus d'excitation à deux photons (écriture 3D, nanolithographie, stéréolithographie...), à des techniques d'excitation en champ proche optique (intégration de dispositifs optiques...) ou à la photopolymérisation par plasmon de surface...

Outre la polymérisation du monomère, la photopolymérisation permet maintenant de créer des matériaux présentant

des propriétés spécifiques comme des activités antimicrobiennes (incorporation de nanoparticules de Ag(0) dans le polymère), des nanocomposites intégrant de l'argile ou de la silice permettant de modifier ses propriétés mécaniques, des revêtements conducteurs par incorporation de nanoparticules métalliques, ou des matériaux photoluminescents présentant des applications en dispositifs électroluminescents organiques (OLED)...

Un exemple remarquable de la versatilité de la photopolymérisation concerne l'impression 4D, permettant l'accès à des matériaux aux propriétés uniques. Par rapport à l'impression 3D, l'impression 4D se distingue par la possibilité d'élaborer des matériaux « intelligents » capables de répondre à un stimulus extérieur. Une pièce polymère usinée par impression 3D avec des matériaux polymères classiques (acrylates, styrènes) ne présente pas de telles propriétés. Ainsi, l'exemple de structures changeant de forme par réaction d'hydratation/déshydratation du polymère démontre pleinement les nouvelles possibilités offertes par la photopolymérisation et l'impression 4D (voir figure 7) [12].

L'avenir est assuré

La photopolymérisation, qui est une technique de polymérisation ancienne, a connu ces dernières années un regain d'intérêt lié à des avancées significatives en matière de

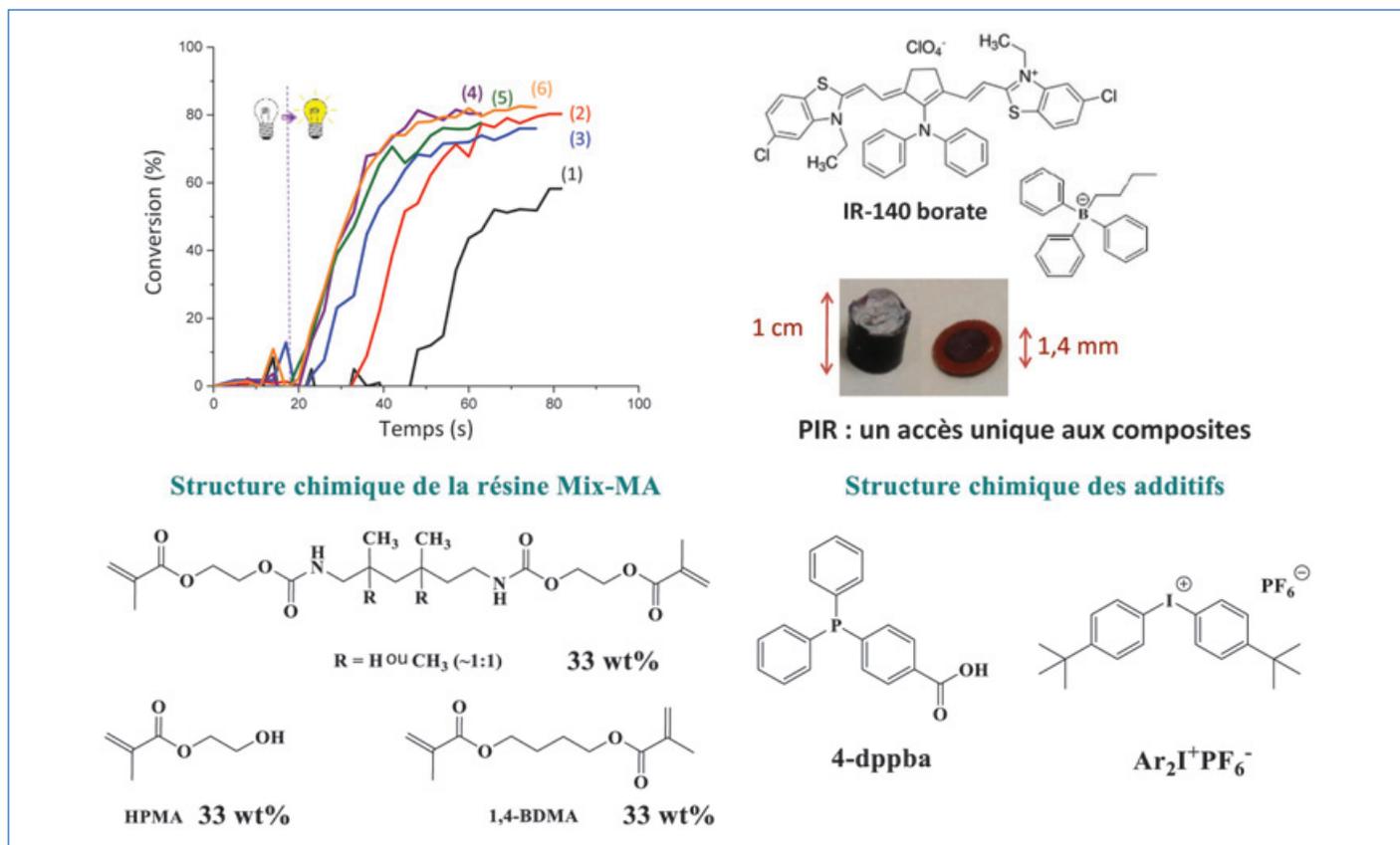


Figure 6 - Exemples de colorant PIR pouvant permettre la polymérisation à 785 nm et l'accès aux échantillons épais et chargés (d'après [16]). Profils de photopolymérisation obtenus avec une résine Mix-MA sous air (la conversion indique la disparition de la double liaison carbone-carbone au cours du temps) en présence d'IR-140 borate (0,1 wt%)/Ar₂I⁺PF₆⁻ (3 wt%)/4-dppba (2 wt%); diode laser à 78 nm; épaisseur: 1,4 mm; (1) 0,4 W/cm²; (2) 1,37 W/cm²; (3) 1,82 W/cm²; (4) 2,08 W/cm²; (5) 2,34 W/cm²; (6) 2,55 W/cm². L'irradiation démarre pour t = 17s.

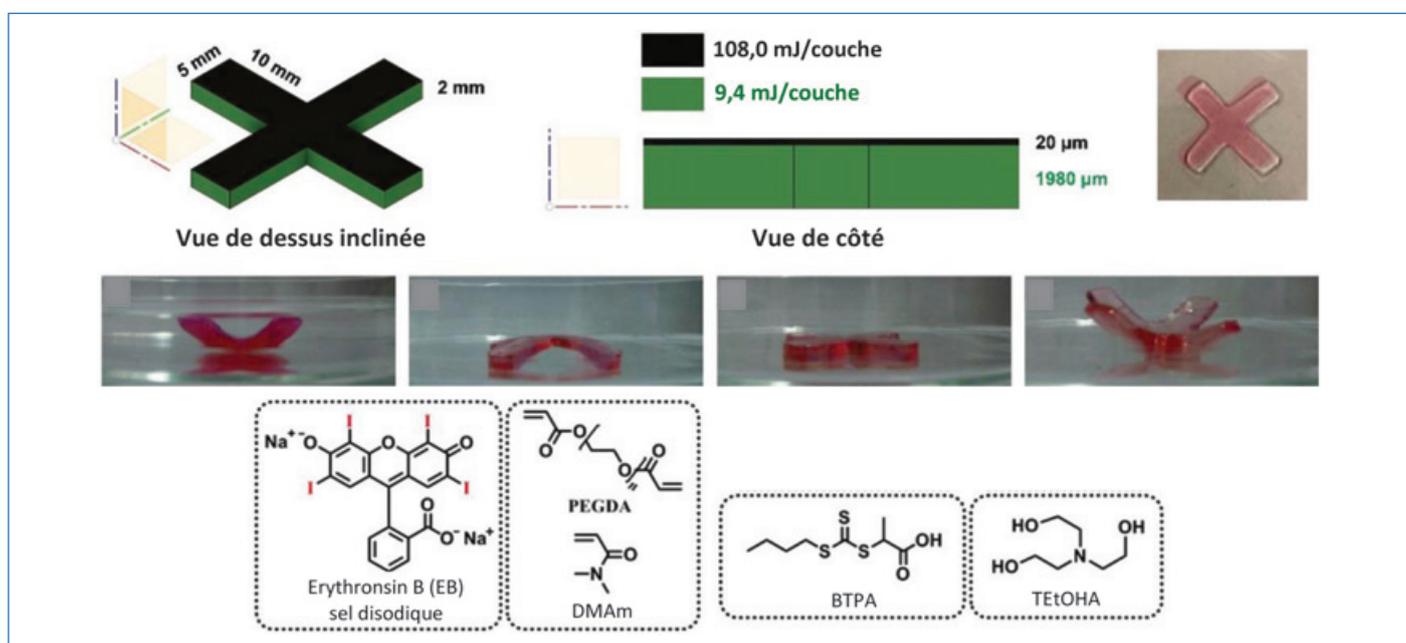


Figure 7 - Exemple de structures 3D changeant de forme sous l'impulsion d'un stimulus extérieur, ici une hydratation/déshydratation du polymère. Le polymère est composé d'un mélange de monomères copolymérisés dans les proportions suivantes : [EB]:[DMAm]:[PEGDA]:[BTPA]:[TETOHA] : 0,01:1000:50:1:20 à 530 nm sous une intensité lumineuse 4,3 m/cm² (d'après [12]).

systèmes amorceurs et de systèmes d'irradiation. Si la photopolymérisation historique se pratiquait dans l'UV, le développement de systèmes activables sous lumière proche UV ou visible, par des systèmes d'irradiation peu coûteux, a révolutionné l'intérêt pour la photopolymérisation. Cependant, de nombreux efforts restent à réaliser, notamment pour améliorer les performances des imprimantes 3D : vitesse de polymérisation, épaisseur du film polymère obtenu à chaque couche.

Dans ce domaine, l'abandon des lampes à 405 nm en faveur de longueurs d'onde plus décalées dans le visible semble s'imposer dans un futur proche. Par ce biais, des épaisseurs de polymères ou composites plus importantes pourraient être polymérisées en une fois. Un second aspect concerne les voies d'accès au photoamorceur. Là encore, si la mécanosynthèse a été abandonnée durant longtemps en synthèse organique, elle offre cependant une opportunité unique de synthétiser



en un temps record, sans solvant et sans traitement ultérieur, des photoamorceurs hautement performants. Le développement de modes combinés (photochimique/redox ou photochimique/thermique) apparaît comme une voie puissante pour l'accès aux composites. Finalement, une autre avancée significative de ces dernières années concerne le développement de systèmes amorceurs infrarouge. Grâce à une pénétration de la lumière qui peut atteindre plusieurs centimètres, des échantillons épais mais également des polymères contenant des taux de charge élevés peuvent être obtenus désormais sans difficulté. En appliquant les principes de la chimie verte à la synthèse de photoamorceurs plus propres, plus efficaces et moins gourmands en énergie pour être activés, l'avenir de la photopolymérisation est assuré pour des années.

Les auteurs remercient l'Agence nationale de la recherche, le CNRS, l'Université d'Aix Marseille et l'Université de Haute-Alsace pour le soutien constant aux projets associés aux développements de nouveaux modes de photopolymérisation.

[1] M.J. Bowden, Polymers for electronic and photoelectronic applications, in *Electronic and Photonic Applications of Polymers*, M.J. Bowden, S.R. Turner (eds), *Advances in Chemistry* vol. 218, **1988**, p. 1-73.

- [2] V. Besse, M.A. Derbanne, T.N. Pham, W.D. Cook, L. Le Pluart, Photopolymerization study and adhesive properties of self-etch adhesives containing bis(acyl)phosphine oxide initiator, *Dent. Mater.*, **2016**, 32, p. 561-569.
- [3] K. Ikemura, T. Endo, Effect on adhesion of new polymerization initiator systems comprising 5-monosubstituted barbituric acids, aromatic sulfinate amides, and *tert*-butyl peroxy maleic acid in dental adhesive resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, 72, p. 1655-68.
- [4] M. Bouzrati-Zerelli, M. Maier, C.P. Fik, C. Dietlin, F. Morlet-Savary *et al.*, A low migration phosphine to overcome the oxygen inhibition in new high performance photoinitiating systems for photocurable dental type resins, *Polym. Int.*, **2017**, 66, p. 504-511.
- [5] Y. Zhu, A.R. Rabindranath, T. Beyerlein, B. Tieke, Highly luminescent 1,4-diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole- (DPP-) based conjugated polymers prepared upon Suzuki coupling, *Macromolecules*, **2007**, 40, p. 6981-89.
- [6] E. Smela, G. Zuccarello, H. Kariis, B. Liedberg, Thiol-modified pyrrole monomers: 1. Synthesis, characterization, and polymerization of 1-(2-thioethyl)pyrrole and 3-(2-thioethyl)pyrrole, *Langmuir*, **1998**, 14, p. 2970-75.
- [7] J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*, Wiley-VCH, **2012**.
- [8] L. Wu, J. Baghdachi, *Functional Polymer Coatings: Principles, Methods, and Applications*, Wiley series on polymer engineering and technology, Wiley, **2015**.
- [9] M. Bouzrati-Zerelli, M. Maier, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier *et al.*, A novel photoinitiating system producing germyl radicals for the polymerization of representative methacrylate resins: camphorquinone/R₃GeH/iodonium salt, *Dent. Mater.*, **2016**, 32, p. 1226-34.
- [10] M. Bouzrati-Zerelli, J. Kirschner, C.P. Fik, M. Maier, C. Dietlin *et al.*, Silyl glyoxylates as a new class of high performance photoinitiators: blue LED induced polymerization of methacrylates in thin and thick films, *Macromolecules*, **2017**, 50, p. 6911-23.
- [11] J. Kirschner, M. Bouzrati-Zerelli, J.P. Fouassier, J.-M. Becht, J.E. Klee, J. Lalevée, Silyl glyoxylates as high-performance photoinitiators for cationic and hybrid polymerizations: towards better polymer mechanical properties, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **2019**, 57, p. 1420-29.
- [12] Z. Zhang, N. Corrigan, A. Bagheri, J. Jin, C. Boyer, A versatile 3D and 4D printing system through photocontrolled RAFT polymerization, *Angew. Chem.*, **2019**, 58, p. 17954-63.
- [13] A.J. Guerra, H. Lara-Padilla, M.L. Becker, C.A. Rodriguez, D. Dean, Photopolymerizable resins for 3D-printing solid-cured tissue engineered implants, *Curr. Drug Targets*, **2019**, 20, p. 823-838.
- [14] P. Garra, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, F. Dumur, D. Gigmes *et al.*, Photopolymerization processes of thick films and in shadow areas: a review for the access to composites, *Polym. Chem.*, **2017**, 8, p. 7088-7101.
- [15] S. Telitel, J.C. Morris, Y. Guillauneuf, J.-L. Clément, F. Morlet-Savary *et al.*, Laser direct writing of arbitrary complex polymer microstructures by nitroxide-mediated photopolymerization, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12, p. 30779-86, <https://doi.org/10.1021/acsami.0c06339>.
- [16] A.H. Bonardi, F. Dumur, T.M. Grant, G. Noirbent, D. Gigmes *et al.*, High performance near-infrared (NIR) photoinitiating systems operating under low light intensity and in the presence of oxygen, *Macromolecules*, **2018**, 51, p. 1314-24.

Jacques LALEVÉE^{1,2*}, professeur, Céline DIETLIN^{1,2}, maître de conférences, Bernadette GRAFF^{1,2}, ingénieure d'études au CNRS, Fabrice MORLET-SAVARY^{1,2}, chargé de recherche au CNRS, Guillaume NOIRBENT³, doctorant, Frédéric DUMUR³, maître de conférences, et Didier GIGMES³, directeur de recherche au CNRS.

¹ Université de Haute-Alsace, CNRS, IS2M UMR 7361, Mulhouse.

² Université de Strasbourg.

³ Aix Marseille Univ, CNRS, ICR UMR 7273, F-13397 Marseille, France.

*jacques.lalevee@uha.fr

Des polymères pour la production d'énergies

Résumé La production d'énergies, en prenant en compte le contexte environnemental actuel et les préoccupations climatiques futures, constitue un sujet de recherches majeur auquel la communauté scientifique qui étudie les polymères peut et doit contribuer grandement. Cet article présente des exemples d'applications de polymères photo- et électro-actifs pour la production d'énergies photovoltaïque, de thermoélectricité et de froid.

Mots-clés **Production d'énergie, polymères conducteurs, polymères ferroélectriques, photovoltaïque, thermo-électrique, électro-calorique.**

Abstract **Polymers for energy production**

The production of energy taking into account the current environmental context and future climate concerns is a major research topic to which the scientific community that studies polymers can and must contribute greatly. This paper presents examples of applications of photo- and electro-active polymers for the production of photovoltaic energy, thermoelectricity and refrigeration.

Keywords **Energy production, conducting polymers, ferroelectric polymers, photovoltaic, thermoelectric, electro-caloric.**

Les énergies renouvelables sont incontournables !

À partir de cet aphorisme, cet article propose un état des lieux de l'utilisation des radiations solaires – énergie photovoltaïque – ou des différences de température – énergie thermoélectrique – pour produire de l'électricité, mais aussi de l'utilisation de l'effet électro-calorique (ECE) pour la réfrigération. À l'occasion des cinquante ans du Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP), l'accent est mis en particulier sur l'utilisation des polymères et copolymères (semi)conducteurs et des polymères polaires diélectriques (e.g. ferroélectriques) comme matériaux photo- et électro-actifs pour ces applications.

L'énergie provenant du Soleil, et absorbée par la Terre en une année, est environ 6 500 fois plus élevée que les besoins énergétiques annuels mondiaux (calcul effectué d'après les données de l'AFHYPAC (Association française pour l'hydrogène et les piles à combustible) en 2015). L'énergie solaire est donc une alternative très intéressante aux énergies fossiles et nucléaires. La transformation des matières fossiles en énergie électrique génère des pertes considérables sous formes thermiques, de l'ordre de 60 % [1], qui pourraient être diminuées en développant des solutions via l'effet thermoélectrique. De même, de nouvelles solutions de réfrigération faisant appel à des matériaux polymères organiques imprimables plus efficaces et avec un potentiel de réchauffement global (PRG) plus faible que celui des réfrigérants actuels

(e.g. hydrofluorocarbures gazeux ou HFC) doivent être développées [2].

L'énergie photovoltaïque

La production d'électricité via le solaire photovoltaïque se développe de plus en plus ; le nombre d'installations photovoltaïques dans le monde est en constante augmentation ces dernières années. La technologie repose principalement sur les panneaux solaires fabriqués à base de silicium. Néanmoins, ces modules présentent les désavantages d'être lourds et rigides malgré des rendements de conversion en énergie (« power conversion efficiency », PCE) de l'ordre de 20 %. Ainsi, une nouvelle technologie avec des cellules à base de composés organiques, appelée photovoltaïque organique, a émergé dans les années 1990 [3]. Celle-ci présente des avantages non négligeables tels que la flexibilité et l'imprimabilité des panneaux solaires. Ces cellules organiques présentent des rendements inférieurs à celles à base de silicium mais les applications possibles sont nombreuses. En effet, de par leur flexibilité et leur légèreté, les panneaux organiques peuvent être par exemple intégrés à des bâtiments où l'architecture ne permet pas l'installation de panneaux en silicium, ou à des objets divers tels que des sacs, des parasols et autres toiles de tentes [4].

Il existe trois générations de cellules solaires (figure 1). La première correspond aux cellules solaires en silicium

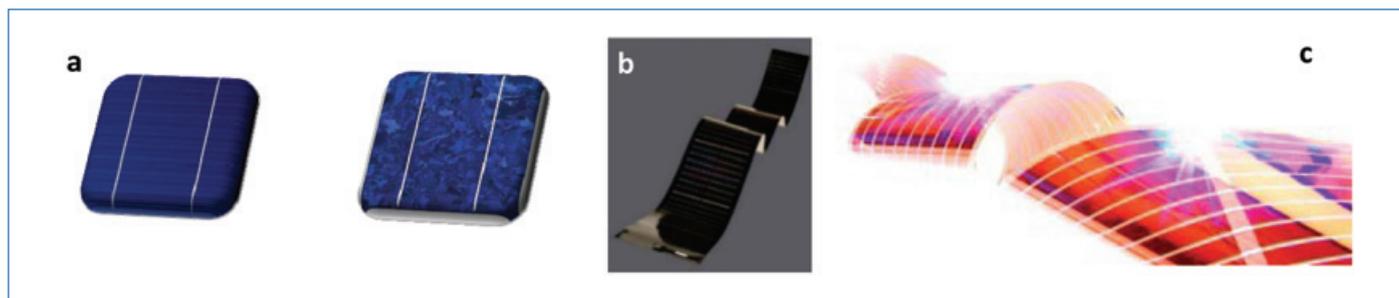


Figure 1 - Différents types de cellules solaires : (a) cellules en silicium monocristallin (à gauche) et polycristallin (à droite) (source : www.photovoltaique.info) ; (b) cellule solaire de seconde génération en CIGS (source : www.globalsolar.com) ; (c) film photovoltaïque organique (source : www.filmphotovoltaique.com).

monocristallin ou polycristallin. Ces cellules ont des rendements élevés de conversion photovoltaïque de 26,1 % et 22,3 % respectivement [5-6]. Ce sont les cellules les plus communément utilisées puisqu'elles représentent 93 % de la production globale annuelle en 2017 (d'après le « Photovoltaics report » établi par le Fraunhofer Institute for Solar Energy fin août 2018) [7]. Elles présentent des hauts rendements mais sont rigides du fait de l'épaisseur de la couche de silicium.

La seconde génération de cellules solaires est appelée « couches minces ». Il en existe trois principaux types : les cellules en silicium amorphe, les cellules de type tellurure de cadmium (CdTe) et les cellules à base de cuivre-indium-gallium-sélénium (CIGS). Les rendements sont respectivement de 14 %, 22,1 % et 22,9 % [8-10]. Ces cellules solaires présentent l'avantage d'être potentiellement flexibles.

Les cellules de troisième génération font l'objet des développements les plus récents. Cette génération regroupe les cellules solaires à colorants, dites de Grätzel, les cellules solaires organiques et les cellules solaires à pérovskites. Les performances ont atteint récemment respectivement 11,9 % [11], 15,6 % [12] (17,3 % en tandem [13]) et 23,7 % [14]. Ces cellules peuvent être flexibles et imprimables par des technologies d'impression à bas coût [15].

Cellule solaire organique

Une cellule solaire organique est un dispositif qui se comporte comme une diode constituée d'une couche photoactive absorbante de la lumière comprise entre des couches de transport et des électrodes (figure 2). La couche active est composée d'un matériau accepteur et d'un donneur d'électrons. La grande majorité des polymères et copolymères π -conjugués (semi)conducteurs possèdent ainsi le caractère de donneur d'électrons ou de type p (figure 2). La couche active peut être dite à hétérojonction planaire ou à hétérojonction volumique. L'hétérojonction planaire consiste à déposer en bicouche le matériau donneur et le matériau accepteur. Dans le cas de l'hétérojonction volumique, les deux matériaux sont mélangés dans un solvant et déposés simultanément. Les cellules solaires à hétérojonction volumique sont les plus utilisées puisqu'elles permettent une meilleure dissociation des excitons. En effet, les interfaces donneur-accepteur sont plus nombreuses, ce qui permet à l'exciton d'en atteindre une plus rapidement, évitant ainsi sa recombinaison.

Cellule solaire à pérovskite ou hybride

Les cellules solaires à pérovskite ou hybrides ont atteint au cours de la dernière décennie des performances comparables au matériau de référence dans le domaine du photovoltaïque, à savoir le silicium cristallin, avec des rendements de l'ordre de 25 %. Parmi les nombreux défis qui restent à relever, celui de la stabilité de ces cellules revêt un enjeu majeur en vue de leur développement à grande échelle. Récemment, nous avons montré que les polymères et en particulier des sels de poly(vinyl butyl imidazolium)-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (PVBI-TFSI) pouvaient jouer un rôle déterminant dans la couche de transport des charges positives [16]. Ainsi, des rendements de conversion énergétique de l'ordre de 20 % et une stabilité améliorée sont des résultats obtenus prometteurs pour le futur de cette technologie.

Les grands enjeux qui attendent les polyméristes dans ce domaine du photovoltaïque concernent d'une part les polymères dits accepteurs d'électrons ou de type n, et d'autre part les (co)polymères d'interfaces pour améliorer notamment la durée de vie des dispositifs [17]. Il convient de noter ici les bons résultats obtenus avec les polymères à base de synthons de type aromatique-diimide (e.g. aromatique : naphthalène, pérylène) comme matériaux polymères de type n qui ont permis de développer notamment des cellules solaires organiques « tout polymère » [18-19].

Enfin, un défi majeur consisterait aussi à mettre en place une stratégie de recyclage des dispositifs et/ou à la biodégradation des ingrédients des cellules photovoltaïques organiques, avec notamment un choix judicieux de matériaux d'interfaces et le recours autant que faire se peut à la « chimie verte » [20]. Cette problématique n'est pas ou est peu investiguée aujourd'hui.

La thermoélectricité

Parmi les différents systèmes d'énergie renouvelable potentiels, la thermoélectricité est une autre solution capable de transformer l'énergie thermique résiduelle directement en électricité, améliorant l'efficacité thermique globale du système. Toutefois, compte tenu du rendement énergétique relativement faible des dispositifs thermoélectriques actuels, cette forme de récupération d'énergie durable n'a pas encore connu une forte pénétration dans le contexte du défi énergétique mondial actuel et de la crise environnementale

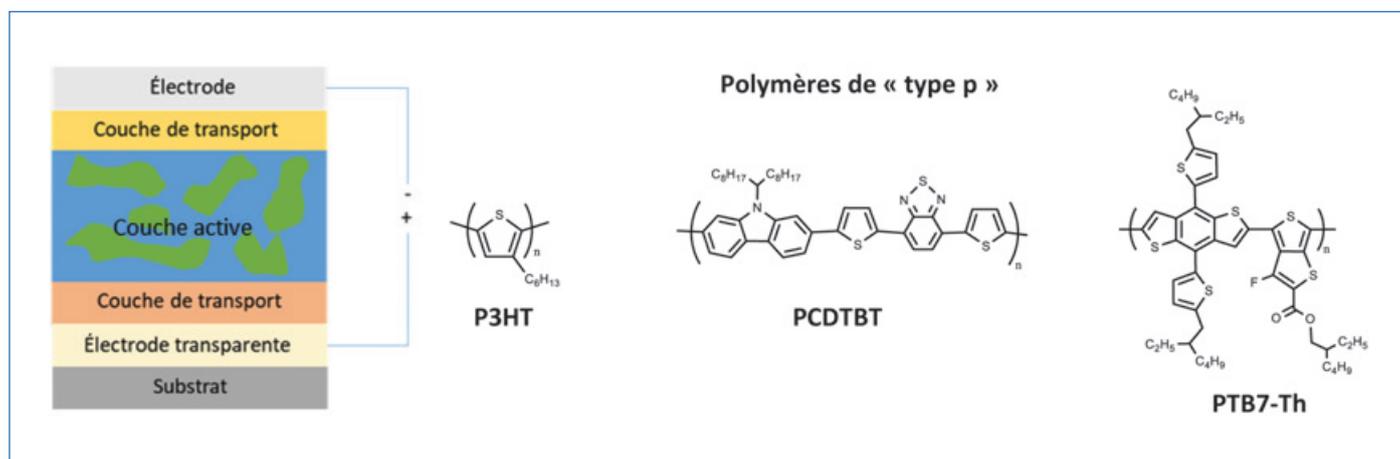


Figure 2 - Structure classique d'une cellule solaire avec une couche active à hétérojonction volumique (gauche) et exemples de (co)polymères « donneurs » d'électrons (droite) : P3HT : poly(3-hexylthiophène) ; PCDTBT : poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4,7-di-2-thiényl)-2',1',3'-benzothiadiazole] ; PTB7-Th : poly[(2,6'-4,8-di(5-éthylhexylthiényl)benzo[1,2-b;3,3'-b]dithiophène)[3-fluoro-2[(2-éthylhexyl)carbonyl]thiéo[3,4-b]thiophénydyl]).

connexe. En fait, compte tenu des rendements énergétiques possibles, l'utilisation de générateurs thermoélectriques (TEG) (figure 3) peut être plus prometteuse dans les appareils personnels à faible consommation d'énergie, comme les vêtements intelligents, les téléphones cellulaires, les appareils de suivi du conditionnement physique, etc.

À cet égard, les chercheurs ont constamment essayé d'obtenir une amélioration significative de l'efficacité des dispositifs thermoélectriques [21]. Actuellement, les TEG sont principalement fabriqués à partir de matériaux semi-conducteurs inorganiques en raison de leurs propriétés thermoélectriques supérieures. Cependant, certains de ces matériaux inorganiques sont constitués d'éléments peu abondants dans la croûte terrestre (e.g. bismuth, tellure).

De plus, leur poids relativement élevé est un facteur limitant pour les applications intégrées et leur faible « processabilité », leur toxicité élevée et leur coût élevé (e.g. environ 800 \$/kg pour le tellure de bismuth) posent problème pour les futures utilisations de dispositifs. Enfin, les températures opérationnelles restent souvent élevées (> 100 °C).

La thermoélectricité combine deux phénomènes dans un matériau : le transfert de chaleur (« thermo ») et le transfert d'électrons (« électricité »). Les systèmes thermoélectriques peuvent soit convertir directement en électricité, soit convertir une électricité en source de refroidissement. La performance des matériaux thermoélectriques est caractérisée par la figure de mérite $ZT = S^2\sigma/\kappa$, un paramètre sans dimension introduit pour la première fois par Edmund Altenkirch en 1909 [22]. La figure de mérite à une température donnée, T , contient le coefficient de Seebeck, S , la conductivité électrique, σ , et la conductivité thermique, κ . Le produit dans le numérateur, $S^2\sigma$, est connu comme le facteur de puissance (PF) et est utilisé pour évaluer et comparer le potentiel des matériaux thermoélectriques, en particulier lorsque la mesure de la conductivité thermique est problématique, comme dans le cas de films minces.

Ces dernières années, l'intérêt pour les polymères conducteurs pour les applications thermoélectriques s'est intensifié grâce à leur combinaison unique de propriétés. Les polymères semi-conducteurs peuvent avoir une conductivité électrique élevée de $\sim 1\ 000\ \text{S/cm}$ et une conductivité thermique relativement faible de $\sim 0,1\text{-}1\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ par rapport à celle des semi-conducteurs inorganiques conventionnels ($\sim 1\text{-}100\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). De plus, par rapport aux matériaux inorganiques, les polymères sont imprimables, flexibles, conformables et facilement évolutifs, ce qui constitue un avantage non négligeable. Cependant, comme le coefficient de Seebeck de ces polymères n'est généralement pas élevé, ils conduisent à des rendements thermoélectriques plus faibles que leurs homologues inorganiques. Enfin, de manière avantageuse, ils pourraient opérer à température ambiante.

La « famille PEDOT » (poly(3,4-éthylène dioxythiophène)) est le matériau thermoélectrique de type p le plus étudié et développé dans ce domaine. Ainsi, le PEDOT:poly(styrènesulfonate) (PEDOT:PSS) et PEDOT:p-toluènesulfonate (PEDOT:Tos, ou PEDOT:Tosylate) ont reçu la plus grande attention jusqu'à présent. PEDOT:PSS est « dispersable » dans l'eau et les suspensions (ou encres) sont disponibles sur le marché. Les premiers dispositifs incorporant des films de PEDOT:PSS ont montré une faible efficacité de conversion thermoélectrique avec des conductivités électriques inférieures à $1\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et des coefficients Seebeck de $\sim 15\ \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ [23]. Ces faibles propriétés sont liées à un excès de chaînes PSS non conductrices, nécessaires

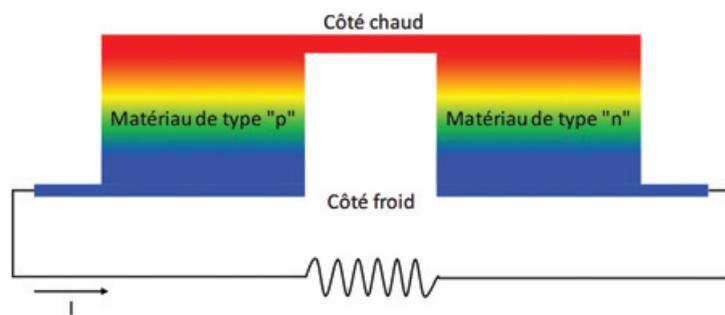


Figure 3 - Schéma d'un générateur thermoélectrique (TEG).

pour stabiliser le PEDOT dans l'eau. Les propriétés thermoélectriques, en particulier la conductivité électrique, peuvent être améliorées en éliminant l'excès de PSS par diverses méthodes développées récemment (e.g. méthodes d'extractions avec des solvants sélectifs du PSS et non du PEDOT). En outre, le coefficient de Seebeck peut être amélioré par l'ajout d'agents structurants (e.g. DMSO ou diméthylsulfoxyde).

Semblable au PEDOT:PSS, le PEDOT:Tos polymérisé de manière oxydative *in situ* a également reçu une grande attention grâce à sa bonne performance électrique, sa fabrication facile (voir ci-après) et ses caractéristiques améliorées par dopage et ingénierie structurale [24].

Semblable à la polymérisation oxydative, la polymérisation électrochimique est une méthode très intéressante parce que la polymérisation, le dopage et le traitement ont lieu simultanément. En outre, un grand choix de contre-ions est disponible, dont la solubilité dans la solution de bain électrolytique est la seule condition. Les principaux facteurs influençant la modification des propriétés de transport et de la morphologie du film sont la température, la densité et la fréquence du courant, la nature des électrolytes et les contre-ions du PEDOT. Park *et coll.* ont synthétisé du PEDOT:Tos par ce procédé [25] et obtenu un facteur de puissance record de $1\ 270\ \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$. Un autre exemple a été décrit par Bubnova *et coll.* [26] avec une architecture de transistors électrochimiques organiques (OECT) utilisée pour augmenter davantage le niveau d'oxydation conduisant à un coefficient de Seebeck de $\sim 400\ \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ dans les échantillons PEDOT:PSS.

Il faut souligner à nouveau les possibilités qui existent pour les polyméristes en ingénierie macromoléculaire de matériaux de type n afin de développer des générateurs thermoélectriques tout polymère [27]. De plus, comme dans le cas des cellules solaires à pérovskite, les matériaux composites ou hybrides méritent une attention particulière dans l'objectif de rendre ces technologies efficaces et utilisables plus largement [28]. Il faudra alors également intégrer une approche de recyclage et/ou de dégradation aisée des dispositifs. Cette problématique n'est pas ou est peu investiguée encore aujourd'hui.

La réfrigération

Le cycle thermodynamique qui s'appuie sur le changement d'état liquide-gaz est à la base de la réfrigération classique par compression de vapeur (VCR). De la même manière, la réfrigération électro-calorique (ECR) utilise un champ électrique pour induire une transition de phase ordre-désordre des états dipolaires où un changement de température réversible permet le pompage de la chaleur. Pour une application en réfrigération, l'effet électro-calorique (ECE) désigne le changement de température adiabatique/isotherme (ΔT) et le

changement d'entropie isotherme (ΔS) d'un matériau diélectrique polarisable en raison du changement induit par le champ électrique externe des états dipolaires.

Au cours de la dernière décennie, des progrès ont été réalisés avec notamment la découverte de matériaux présentant des ECE élevés tels que les ferroélectriques (FE) et les « relaxor » ferroélectriques (RFE), comprenant des céramiques [29] et des polymères polaires diélectriques [30]. Ainsi, les copolymères ferroélectriques poly(fluorure de vinylidène-co-trifluoroéthylène) (P(VDF-co-TrFE)) et terpolymères « relaxor » ferroélectriques poly(fluorure de vinylidène-ter-trifluoroéthylène-ter-chlorofluoroéthylène) (P(VDF-ter-TrFE-ter-CFE)) ont montré des variations de température ΔT de l'ordre de 12 °C pour des champs électriques appliqués de 209 et 307 MV/m respectivement. L'objectif est ici de développer des matériaux fonctionnant à température ambiante avec des ΔT élevés de l'ordre de 40 °C pour des champs électriques appliqués de l'ordre de 60 MV/m [31].

Ces résultats prouvent le fort potentiel de cette famille de polymères fluorés faciles à mettre en œuvre, de faible densité et qui peuvent être produits à grande échelle pour des besoins en refroidissement nomades et portables. En outre, l'impact environnemental de l'ECR est faible. En termes simples, un dispositif tout solide est fait d'un matériau diélectrique, qui agit comme agent de refroidissement, pris entre deux électrodes. Ainsi, l'ECR n'utilise aucun des gaz nocifs actuellement utilisés dans la VCR.

Dans ce domaine aussi, il reste de nombreux progrès à réaliser et verrons à lever pour les polyméristes – e.g. polymères dont les transitions de phases sont proches de la température ambiante, multicouches minces pour permettre des tensions appliquées plus faibles évitant ainsi le claquage des matériaux – en vue de l'entrée de ces polymères fluorés ou équivalents polaires diélectriques sur les équipements de la vie courante. Outre les avantages liés aux polymères comme leur coût, leur flexibilité, leur légèreté, il faut y associer des efficacités énergétiques et des contraintes de recyclage majeures afin de relever les défis de la transition énergétique.

- [1] O. Bubnova *et al.*, Towards polymer-based organic thermoelectric generators, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, p. 9345-62.
- [2] J. Shi *et al.*, Electrocaloric cooling materials and devices for zero-global-warming-potential, high efficiency refrigeration, *Joule*, **2019**, *3*, p. 1200-25.
- [3] G. Yu *et al.*, Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions, *Science*, **1995**, *270*, p. 1789-91; J.J.M. Halls, Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks, *Nature*, **1995**, *376*, p. 498-500.
- [4] www.asca.com
- [5] F. Haase *et al.*, Laser contact openings for local poly-Si-metal contacts enabling 26.1% efficient POLO-IBC solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2018**, *186*, p. 184-193.
- [6] F. Schindler *et al.*, Towards the efficiency limits of multicrystalline silicon solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2018**, *185*, p. 198-204.
- [7] *Photovoltaic Reports*, Fraunhofer Institute for Solar Energy and Systems, **2018**.
- [8] H. Sai *et al.*, Stabilized 14.0%-efficient triple-junction thin-film silicon solar cell, *Appl. Phys. Lett.*, **2016**, *109*, 183506.

- [9] www.businesswire.com/news/home/20160223005315/en
- [10] www.solar-frontier.com/eng/news/2017/1220_press.html
- [11] M.A. Green *et al.*, Solar cell efficiency tables, *Prog. Photovoltaics*, **2018**, *26*, p. 3-12.
- [12] J. Yuan *et al.*, Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core, *Joule*, **2019**, *3*, p. 1140-51.
- [13] L. Meng *et al.*, Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency, *Science*, **2018**, *361*, p. 1094-98.
- [14] D. Zhao *et al.*, Four-terminal all-perovskite tandem solar cells achieving power conversion efficiencies exceeding 23%, *ACS Energy Lett.*, **2018**, *3*, p. 305-306.
- [15] <https://en.asca.com/sectors-applications-film-solar>
- [16] C. Geffroy *et al.*, p-Doping of a hole transport material via a poly(ionic liquid) for over 20% efficiency and hysteresis-free perovskite solar cells, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2020**, *3*, p. 1393-1401.
- [17] C. Renaud *et al.*, Block copolymers as a nanostructuring agent for high-efficiency and annealing-free bulk heterojunction organic solar cells, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, p. 2196-2201.
- [18] Y.-J. Hwang *et al.*, n-Type semiconducting naphthalene diimide-peryene diimide copolymers: controlling crystallinity, blend morphology, and compatibility toward high-performance all-polymer solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, p. 4424-34.
- [19] Z. Li *et al.*, Recent advances in molecular design of functional conjugated polymers for high performance polymer solar cells, *Prog. Polym. Sci.*, **2019**, *99*, 101175.
- [20] L. Giraud *et al.*, Upgrading the chemistry of π -conjugated polymers toward more sustainable materials, *J. Mater. Chem. C*, **2020**, *8*, p. 9792-9810.
- [21] B. Russ *et al.*, Organic thermoelectric materials for energy harvesting and temperature control, *Nat. Rev. Mater.*, **2016**, *1*, 16050.
- [22] E. Altenkirch, On the effectiveness of the thermopile, *Physikalische Zeitschrift*, **1909**, *10*, p. 560-568.
- [23] O. Bubnova *et al.*, Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Nat. Mater.*, **2011**, *10*, p. 429-433.
- [24] I. Petsagkourakis *et al.*, Structurally-driven enhancement of thermoelectric properties within poly(3,4-ethylenedioxythiophene) thin films, *Sc. Reports*, **2016**, *6*, 30501.
- [25] T. Park *et al.*, Flexible PEDOT electrodes with large thermoelectric power factors to generate electricity by the touch of fingertips, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, p. 788-792.
- [26] O. Bubnova *et al.*, Tuning the thermoelectric properties of conducting polymers in an electrochemical transistor, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 16456-59.
- [27] Y. Sun *et al.*, Organic thermoelectric materials and devices based on p- and n-type poly(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate)s, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, p. 932-937.
- [28] K.C. See *et al.*, Water-processable polymer-nanocrystal hybrids for thermoelectrics, *Nano Lett.*, **2010**, *10*, p. 4664-67.
- [29] A.S. Mischenko *et al.*, Giant electrocaloric effect in thin-film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$, *Science*, **2006**, *311*, p. 1270-71.
- [30] B. Neese *et al.*, Large electrocaloric effect in ferroelectric polymers near room temperature, *Science*, **2008**, *321*, p. 821-823.
- [31] F. Le Goupil *et al.*, Enhanced electrocaloric response of vinylidene fluoride-based polymers via one-step molecular engineering, *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, <https://doi.org/10.1002/adfm.202007043>.

Georges HADZIOANNOU,
Professeur à l'Université de Bordeaux.

Éric CLOUTET*,

Directeur de recherche CNRS, Université de Bordeaux.
Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, UMR 5629,
CNRS-Université de Bordeaux-Bordeaux INP, Pessac.

*eric.cloutet@u-bordeaux.fr

Des polymères dans les batteries Li-ion aux batteries à électrolytes polymères

Résumé Cet article résume l'ensemble des applications des polymères dans les systèmes de stockage électrochimique Li-ion. Sont ainsi recensés les différentes fonctions et cahiers des charges que remplissent les polymères, en partant du pack batterie jusqu'au cœur électrochimique, pour les systèmes de stockage commerciaux. Puis les recherches et développement menés à l'heure actuelle et dans un futur proche sur les batteries Li-ion tout solide à électrolyte polymère et l'évolution des techniques de caractérisation associées sont présentés, ainsi que certaines recommandations et pistes pour le futur.

Mots-clés Batteries Li-ion, électrolyte polymère, caractérisation avancée, polymères de spécialité.

Abstract From polymers in Li-ion batteries to polymer all-solid state batteries

This paper summarizes the various applications of the polymer in Li-ion electrochemical storage systems. The different functions and specifications that polymers must fulfil, from the battery pack to the electrochemical core, for commercial storage systems, are described. Then the research and development carried out nowadays and in the near future on solid-state Li-ion batteries using polymer electrolyte as well as the evolution of the associated characterization techniques are presented, with finally some recommendations and tracks for the future.

Keywords Li-ion batteries, polymer electrolyte, advanced characterization, specialty polymers.

Y a-t-il des polymères dans les batteries ?

La demande en capacité de stockage de l'énergie est en pleine croissance depuis une trentaine d'années, allant du stockage portable (ordinateur portable, smartphone, tablette, jouets...) au stockage stationnaire (stockage éolien, solaire...), en passant par la mobilité électrique (VAE, EV, PHEV⁽¹⁾, aéronautique, spatial...). Depuis leur apparition dans les années 1980 et leur première commercialisation en 1991 par Sony, les batteries Li-ion se sont imposées comme une des solutions les plus prometteuse et versatile, le marché restant encore dominé jusqu'à maintenant par les batteries plomb (figure 1).

Bien qu'ils ne participent pas au stockage proprement dit (sauf exception), les polymères sont présents à toutes les échelles dans les systèmes de stockage Li-ion, de la chimie interne

de la cellule aux différents éléments d'un module (assemblage de cellules unitaires) et d'un pack batteries (assemblage de modules).

Une variété de polymères dans les systèmes de stockage actuels

L'usage des polymères hors du cœur électrochimique

Autour des cellules Li-ion, différents composants sont assemblés pour former un système fonctionnel compatible avec un profil de mission, un environnement, des contraintes industrielles et économiques spécifiques. Il existe aujourd'hui une très grande variété d'applications pour les batteries. À chaque domaine et à chaque application correspondent des contraintes spécifiques (profil d'utilisation, sollicitations extérieures) et des priorités différentes (performances,

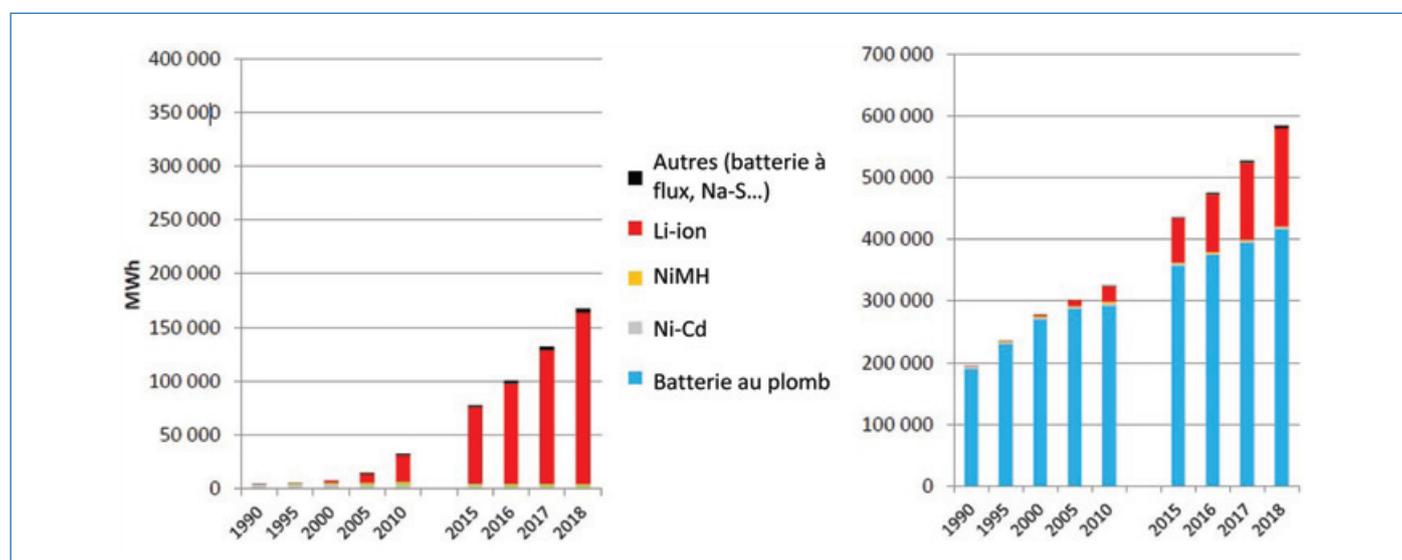


Figure 1 - Évolution du marché du stockage secondaire depuis les années 1990 [1].

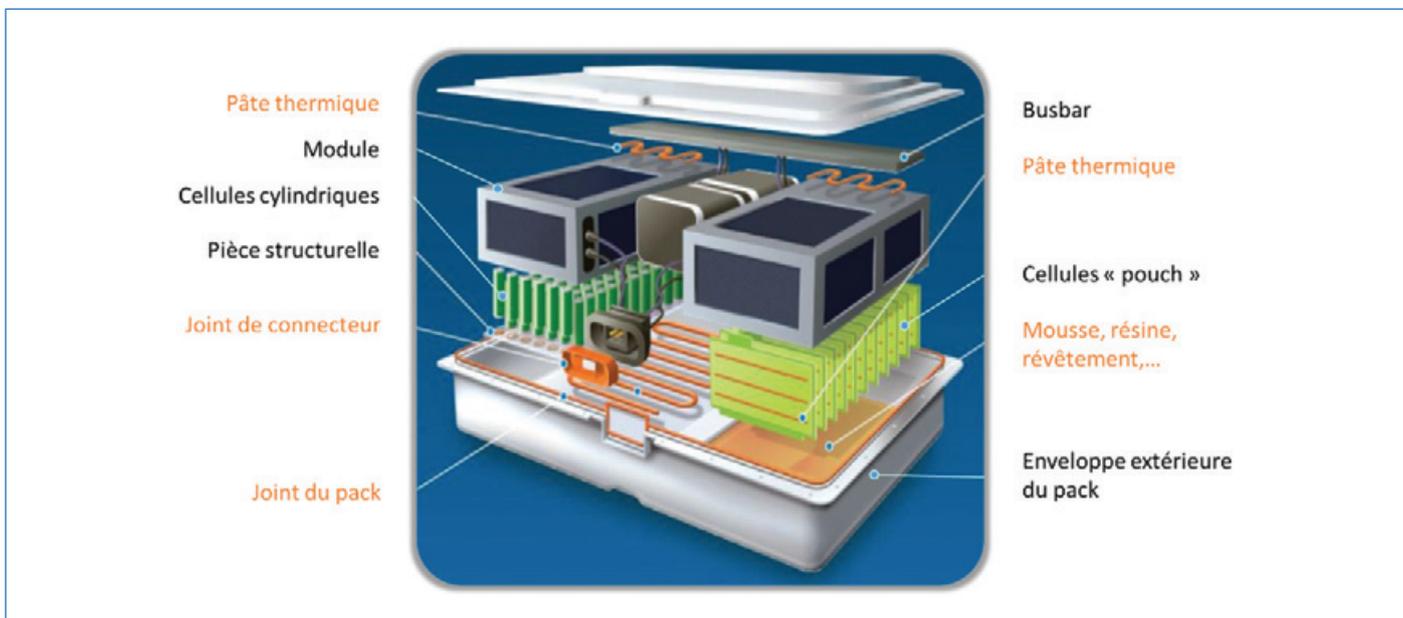


Figure 2 - Éclaté d'un pack batterie : composants en polymères (orange) et pouvant contenir des polymères (gris) (adapté de [2]).

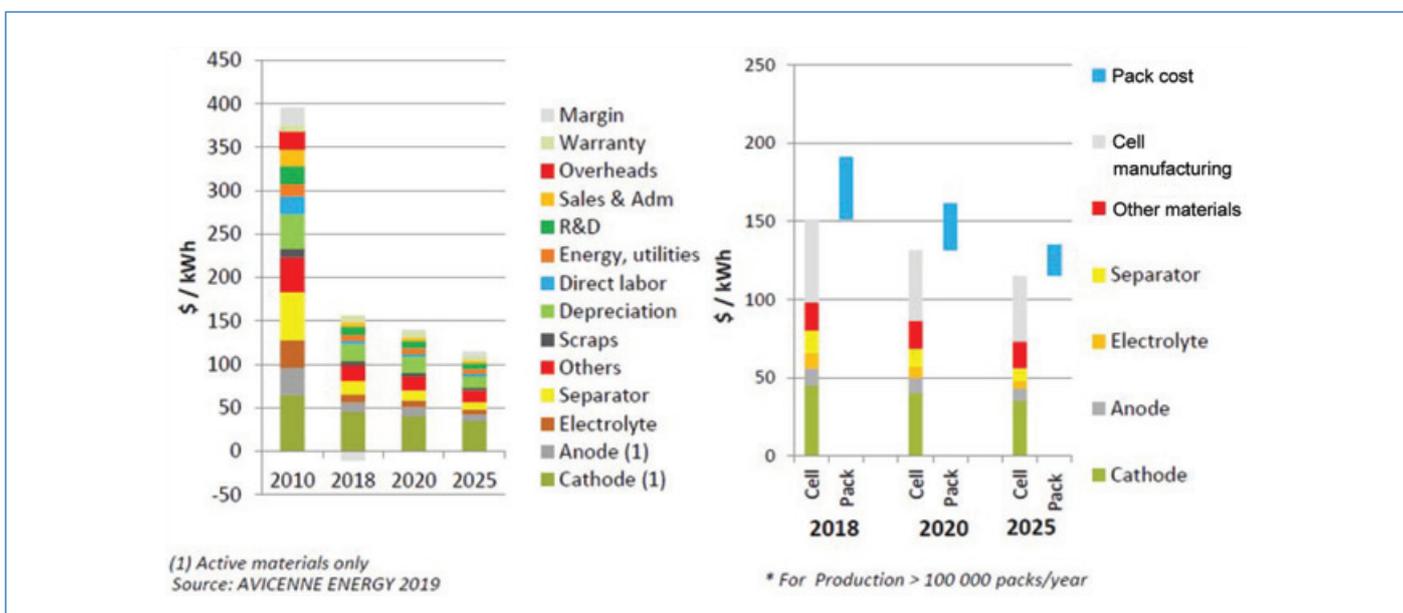


Figure 3 - Structure de coût des cellules Li-ion et ses projections pour le futur [1].

coût, durabilité, sécurité, ou encore empreinte environnementale). Fruit d'un compromis entre ces éléments, le choix de matériaux, et notamment des polymères, peut donc être très différent d'un système à un autre (figure 2).

Les principales utilisations des polymères hors du cœur électrochimique sont résumées dans le tableau p. 157. Ils sont principalement utilisés pour l'enveloppe externe des cellules, la structure des modules et l'enveloppe externe du pack, applications pour lesquelles les propriétés thermiques et mécaniques et les propriétés d'étanchéité seront les plus recherchées. Ils sont aussi très présents dans les réseaux électriques et électroniques de puissance ainsi que dans les réseaux thermiques. Sur ces deux derniers aspects, les principales fonctions recherchées sont l'isolation ou la conduction électrique ou thermique. La plupart des polymères utilisés hors du cœur électrochimique sont des polymères commerciaux, souvent déjà mis en forme et utilisés dans d'autres domaines applicatifs.

Il est à noter que peu de recherches sont réalisées sur de nouveaux matériaux pour ces utilisations, la plupart des produits utilisés étant commerciaux ou ayant subi des adaptations pour l'utilisation dans le domaine. Une recherche plus active et plus spécifique permettrait de nouvelles innovations afin de proposer des systèmes plus optimisés pour l'application.

Des polymères de spécialité dans le cœur électrochimique

Dans la majorité des cœurs de cellules Li-ion actuelles, les polymères sont utilisés principalement en tant que liants d'électrodes et séparateurs microporeux. Considérés comme composants passifs, pouvant limiter les performances en densité d'énergie, leur quantité tend à être limitée au maximum. Néanmoins, le coût du séparateur reste loin d'être négligeable ; il représente selon les technologies et les fabricants entre 5 et 20 % du coût d'une cellule (figure 3).

Tableau récapitulatif des différents polymères utilisés hors du cœur électrochimique, leur localisation, leur fonction, et les contraintes majeures associées.

Où ?	Fonction	Contraintes majeures	Types de polymères couramment utilisés
Enveloppe externe des cellules	<i>Enveloppe rigide</i>	Joint d'étanchéité	Polyoléfine (PP, PE...)
	<i>Enveloppe souple</i>	Film isolant sur enveloppe Packaging multifonctionnel	Isolation électrique Inertie chimique en interne, isolation électrique en interne et externe, tenue en température, tenue mécanique (vs. contraintes et agressions) Adhésion, isolation électrique, résistance à la température, faible toxicité à la flamme, compatibilité avec les contaminants Coût Résistance mécanique Résistances mécanique et thermique
Structure mécanique des modules	Fonction structurelle et assemblage mécanique par collage	Protection contre les chocs et les vibrations, compensation des défauts d'alignement Absorption des déformations des cellules	PP ou ABS PA ou PC Parfois en composites fibres de verre, fibres de carbone ou autres fibres minérales
		Protéger le cœur du pack des agressions extérieures Contenir tout événement initié à l'intérieur du pack	PEEK, PPSU ou PEI fibres minérales
Enveloppe externe du pack	Équilibrage de pression	Étanchéité	Mousse ou élastomère de différentes natures
		Membrane de passage du gaz empêchant la migration des liquides	Membranes PTFE
Où ?	Fonction	Contraintes majeures	Types de polymères couramment utilisés
Réseau électrique et électronique de puissance	<i>Gaines</i>	Isolation électrique et protection mécanique	PTFE ou polyoléfines pour les gaines
	<i>Films</i>		PET ou PI pour les films
	<i>Pièces surmoulées</i> <i>Revêtement de barre de puissance</i>		Silicones PA ou époxy
Réseau thermique⁽⁵⁾	<i>Connecteurs, passes-cloisons, presse-étoupes</i>	Assurer la continuité du blindage électromagnétique	Polymères de structure ou polymères d'étanchéité chargés ou non
		Éviter les points chauds dans le pack et la propagation de défauts thermiques Homogénéiser la température ou dissiper la chaleur émise par les composants électroniques ou les cellules	Isolant thermique Conducteur thermique

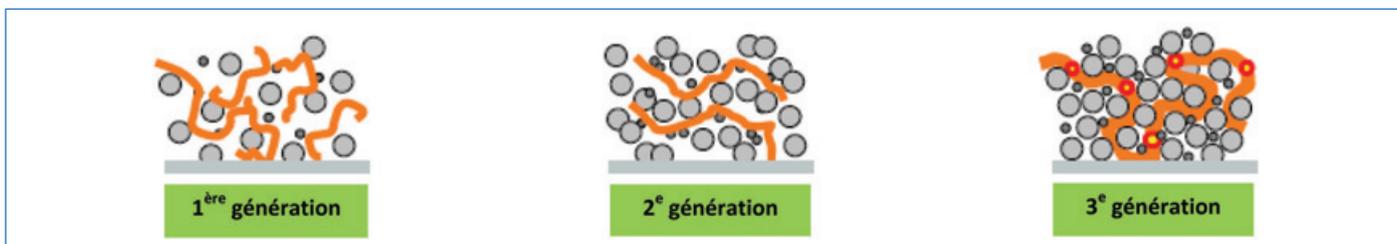


Figure 4 - Exemple de l'évolution des liants d'électrode positive pour augmenter la densité d'énergie des électrodes : les ronds gris clairs représentent la matière active (poudre de matériaux inorganiques capables d'insérer réversiblement des ions Li^+) ; les petits ronds gris foncés représentent les conducteurs électroniques carbonés (assurant la percolation électronique au sein de l'électrode), les traits orange représentent le liant et pour la troisième génération, les points rouges représentent les promoteurs d'adhésion (fonctions chimiques introduites dans le polymère, généralement des groupements acide carboxylique) [3], reproduit avec la courtoisie des auteurs.

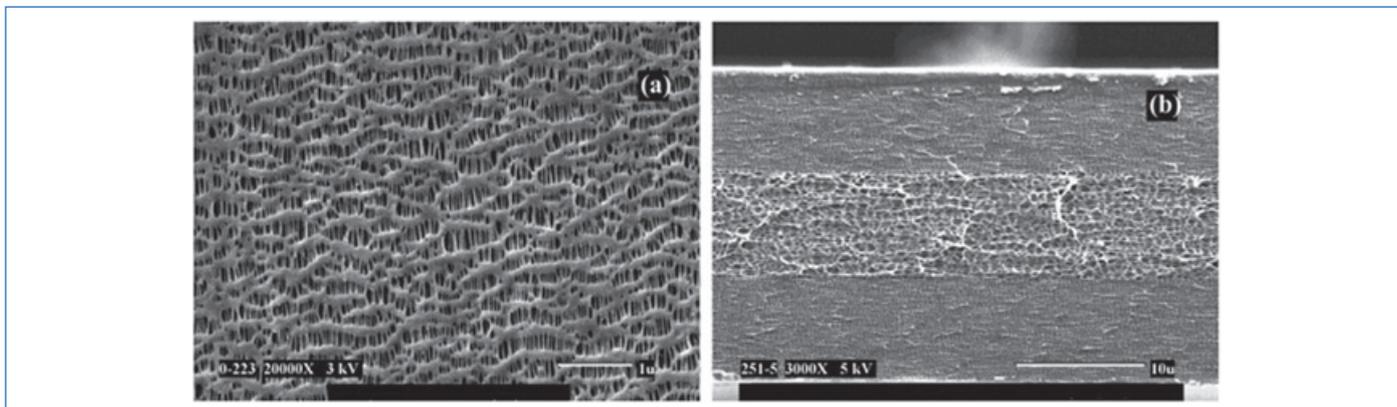


Figure 5 - a) Image MEB vue de dessus d'un séparateur microporeux typique (pores de 20 à 500 nm). b) Image MEB en tranche d'un séparateur tricouche PP/PE/PP (épaisseurs de 8 à 25 μm). Reproduit de [6] avec l'aimable autorisation de la Royal Society of Chemistry.

• Les liants d'électrodes

Ils sont présents afin de garantir une intégrité mécanique et dimensionnelle aux électrodes et pour assurer l'adhésion de cette électrode sur le collecteur de courant métallique. Les principaux axes de R & D sur ces liants se focalisent sur :

- La stabilité électrochimique de ces polymères à la tension de fonctionnement de l'électrode,
- Les propriétés d'adhésion au collecteur de courant et de cohésion de l'électrode,
- La réduction du taux de liants dans les formulations d'électrodes.

La majorité des batteries actuelles utilisent des liants différents pour l'électrode positive et l'électrode négative, le cahier des charges étant différent. Les liants conventionnels utilisés pour l'électrode positive sont des polymères fluorés comme le PVdF (poly(fluorure de vinylidène)) en homopolymère ou copolymères (figure 4).

Les polymères fluorés ont la particularité de présenter d'excellentes propriétés de stabilité électrochimique à haut potentiel. Leur principal inconvénient provient des solvants capables de dissoudre ces polymères, principalement des solvants toxiques et lourds (DMF, NMP, DMAc...), nécessitant des installations spécifiques lors de la production des électrodes. Les principales compagnies productrices de ces liants fluorés (Arkema, Dupont, JSR, Kureha, Solvay, Tragray...) développent actuellement des dispersions en base aqueuse de ces polymères fluorés afin de contourner ces problématiques de production.

À l'électrode négative, principalement constituée de graphite et de conducteurs électroniques carbonés, la diversité des liants est plus importante. Les contraintes en termes de stabilité électrochimique sont moindres, donc les polymères utilisés ont tendance à être moins chers. Classiquement, des polymères cellulosiques (ex : carboxyméthyl cellulose...) sont

utilisés en mélange avec des latex de type NBr ou SBr, le premier assurant principalement un effet liant et viscosifiant, alors que le second apporte de l'adhésion et de la flexibilité aux électrodes. Les procédés d'enduction se font majoritairement en phase aqueuse. Avec l'intégration récente d'un faible pourcentage de silicium dans les électrodes négatives pour augmenter la capacité des électrodes⁽²⁾, de nouvelles recherches s'orientent vers des polymères ayant des propriétés spécifiques [4] telles que l'auto-réparation [5] afin de contrer les problématiques de gonflement du Si ($\pm 300\%_{\text{vol}}$ lors du cyclage).

• Les séparateurs microporeux

Le séparateur dans une batterie Li-ion est fondamental : il sépare électriquement l'électrode positive de l'électrode négative, tout en assurant une facilité de diffusion des ions Li^+ de l'électrolyte remplissant ses porosités. 99 % des séparateurs microporeux (figure 5a) utilisés aujourd'hui sont en polyoléfine (polyéthylène PE ou polypropylène PP), obtenus par voie humide (PE) ou par voie sèche (PP). À l'heure actuelle, ils représentent un volume de production d'environ 4 000 Mm² pour environ 3 000 M\$ et les projections à 2030 indiquent un volume de production triplé pour un chiffre d'affaires doublé. Les cinq principaux fournisseurs sont Asahi Kasei (12 %), Toray (11 %), Sumitomo (7 %), SK (7 %) et Celgard (6 %).

Afin d'améliorer la sécurité des accumulateurs Li-ion, des séparateurs tricouches (PP/PE/PP) ont été mis au point (figure 5b). Lors d'un emballage thermique, le PE fond pour remplir les pores du PP, coupant ainsi la conduction ionique entre les deux électrodes. Les séparateurs commerciaux proposent maintenant une couche de céramique de 500 nm à 3 μm (Al_2O_3 ou SiO_2), sur une ou deux faces, réduisant les risques de court-circuit lors d'une utilisation abusive et

piégeant certaines espèces à l'origine du vieillissement rapide des batteries Li-ion (Ni, Mn...). Enfin, certains séparateurs commerciaux sont vendus avec une couche polymère servant au laminage pour certains procédés de fabrication. Avec la diminution d'épaisseur et les propriétés de limitation de croissance dendritique de ces séparateurs enduits, ils participent au gain en densité d'énergie des systèmes de stockage. À l'heure actuelle, les industriels, notamment producteurs de polymères fluorés (comme Solvay avec la technologie SOLGAIN™), se tournent vers les technologies de séparateurs gélifiés (gel chimique d'électrolyte dans un polymère) promettant une sécurité accrue due à l'absence d'électrolyte libre dans la cellule.

De nouvelles générations de batteries : les batteries à électrolytes polymères

Différentes chimies pour différentes applications

Les électrolytes solides à base de polymères sont les candidats idéaux pour améliorer la sécurité des batteries lithium ainsi que leur densité d'énergie. En effet, les matériaux polymères sont peu inflammables, flexibles, extrudables, et leurs propriétés mécaniques peuvent limiter la croissance de dendrites. Leur utilisation en tant qu'électrolyte pour batterie lithium a été décrite dans les années 1980 par les travaux pionniers de Michel Armand [7] : un mélange de sel de lithium et de poly(oxyde d'éthylène) (POE) a permis de réaliser la première batterie lithium « tout solide ». Depuis ce jour, le mélange POE et LiTFSI (figure 6a-b) s'est imposé comme la référence de l'électrolyte solide polymère pour batterie Li-ion, menant à la première commercialisation (batterie LMP® pour la BlueCar [8]), à grande échelle, de batteries « tout solide ».

Le POE (figure 6b) est un polyéther semi-cristallin ayant une faible température de transition vitreuse ($T_g = -60\text{ °C}$) et une faible température de fusion ($T_f = 60\text{ °C}$). Les groupements éther permettent de solubiliser les sels de lithium. La conduction des ions lithium est assistée par la relaxation des chaînes polymères. La conductivité est donc étroitement liée à la T_g du polymère et à son taux de cristallinité. Depuis quarante ans, une multitude d'approches a été décrite dans la littérature, mais deux principaux verrous restent encore à lever :

- Une faible conductivité ionique à des températures inférieures à 60 °C associée à un faible nombre de transport⁽³⁾ ($t_{Li^+} = 0,2$) ;

- Une stabilité électrochimique en oxydation limitée à $4\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$, qui ne permet pas l'utilisation de matériaux à haut potentiel.

Les études approfondies sur les polyéthers (type POE) ont permis d'établir un cahier des charges fonctionnel pour la recherche d'autres polymères conducteurs ioniques :

- Une conductivité de 10^{-4} S cm^{-1} à 20 °C couplée à un nombre de transport de lithium $> 0,5$;
- Une large fenêtre de stabilité électrochimique $\sim 5\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$;
- Une stabilité dimensionnelle et thermique ;
- Un procédé de mise en forme et un coût raisonnable.

En vue de remplir ce cahier des charges contraignant, différentes approches ont été menées. L'une des premières a porté sur les électrolytes gélifiés afin d'augmenter la conductivité des électrolytes polymères, tout en conservant certaines propriétés des polymères hôtes. L'ajout d'électrolytes liquides conventionnels ne permettant pas d'améliorer la sécurité d'une batterie, l'utilisation de solvants de type liquides ioniques (LI) a été étudiée. Récemment, Passerini *et coll.* ont rapporté avoir atteint une conductivité de 10^{-4} S cm^{-1} à 20 °C avec un électrolyte PEO/PYR₁₃TFSI/LiTFSI [9]. Cependant, les électrolytes à base de liquides ioniques présentent des nombres de transport faibles⁽⁴⁾, une faible fenêtre de stabilité électrochimique et un coût élevé, rendant leur utilisation difficile.

Afin de dissocier la conductivité ionique du mouvement des chaînes polymères et ainsi d'augmenter la conductivité, la famille des poly(liquides ioniques) (PLI) a été largement étudiée depuis vingt ans. Delhorbes *et coll.* ont synthétisé des PLI à base d'imidazolium-TFSI (figure 6e) et montré qu'il était possible de dissocier la conductivité de la nanostructure de ces polymères [10], et donc de la T_g , menant à un comportement super ionique de ce type d'électrolyte. Toutefois, comme les LI, les PLI présentent un $t_{Li^+} < 0,1$. Les PLI souffrent des mêmes inconvénients que les LI en termes de stabilité électrochimique et de coût. Cette approche peut néanmoins remplir certains cahiers des charges pour des applications très spécifiques.

Les voies de recherche les plus prometteuses à ce jour se concentrent sur l'augmentation du potentiel de fonctionnement (ex : polycarbonate), l'augmentation du nombre de transport (ex : « single-ion ») et les nouveaux modes de conduction (ex : approche cristaux liquides ioniques et polymères à complexes à transfert de charges).

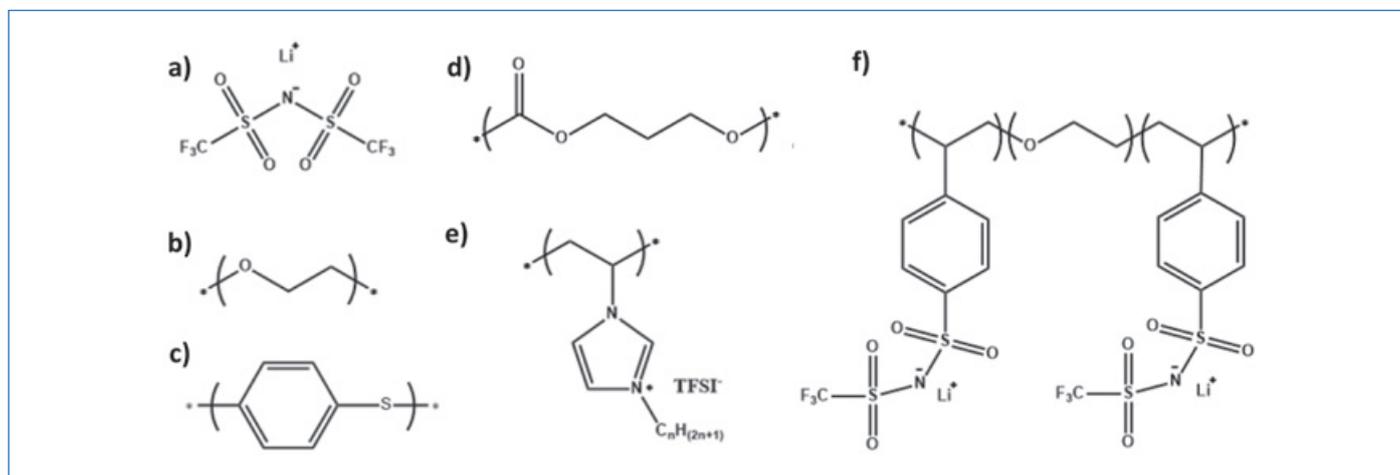


Figure 6 - Structures chimiques de plusieurs sels et polymères utilisés dans les électrolytes solides : a) lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ; b) poly(oxyde d'éthylène), POE ; c) polysulfure de phénylène ; d) poly(triméthylène carbonate) ; e) poly(1-alkyl-3-vinylimidazolium bis(trifluorométhane)sulfonimide) ; f) P(STFSILi)-b-PEO-b-P(STFSILi).

Les polycarbonates s'inscrivent dans la suite logique des développements sur le POE, le polymère étant le solvant du sel de lithium. Ils suscitent un intérêt particulier du fait de leur constante diélectrique très élevée qui permet une bonne dissociation des sels de lithium. Dans ce cadre, le poly(triméthylène carbonate) obtenu par polymérisation par ouverture de cycle (aucun défaut de structure) (*figure 6d*) est particulièrement intéressant car il possède une T_g faible ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) et une fenêtre de stabilité électrochimique de $5\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$. Cela permet d'envisager l'utilisation de matériaux d'électrode à haut potentiel, principal point bloquant du POE.

Pour maximiser le nombre de transport du Li^+ , les recherches récentes se sont intensivement concentrées sur les électrolytes dits « single-ion », dans lesquels l'anion est chimiquement immobilisé sur la chaîne polymère. Bouchet *et coll.* ont ainsi synthétisé un copolymère POE/poly(styrène trifluorométhanesulphonyimide) (*figure 6f*) dont la conductivité est de $1,3 \times 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$ à $60\text{ }^\circ\text{C}$ et dont la fenêtre de stabilité électrochimique est élargie à $5\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ [11]. Cette approche ouvre la voie à un pan entier de recherche, qui s'avère prometteur pour les applications.

Afin de tirer parti de leur nanostructuration, les polymères cristaux liquides « single-ion » ont pour la première fois été envisagés par notre équipe comme électrolyte solide [12-13], l'objectif étant de tirer parti de leurs propriétés mécaniques et d'auto-assemblage afin d'obtenir un mécanisme de conduction similaire aux électrolytes inorganiques (mécanisme de diffusion du Li^+ par « saut »). Les travaux postérieurs de notre équipe ont montré de remarquables propriétés électrochimiques pour ces matériaux, atteignant des conductivités de l'ordre de 10^{-4} S cm^{-1} à $25\text{ }^\circ\text{C}$ [14].

Un nouveau type d'électrolyte polymère a récemment suscité la curiosité de la communauté scientifique : les polymères à complexes à transfert de charges. Composés de poly(sulfure de phénylène) (*figure 6c*) dopé et d'un sel de lithium, ils ont la particularité d'avoir une conductivité ionique similaire aux électrolytes liquides avec un nombre de transport de lithium très supérieur. Ces propriétés sont obtenues bien en dessous de la T_g du poly(sulfure de phénylène) (« poly(phenylene sulfide) », PPS) [15]. À l'heure actuelle, le mécanisme de conduction dans ces matériaux reste indéterminé. Néanmoins, il semblerait que cette approche permette de découpler totalement la conductivité ionique de la mobilité des chaînes polymères.

Des moyens de caractérisation uniques et adaptés

Les performances des électrolytes polymères pour les batteries Li-ion dépendent de leurs propriétés intrinsèques (conductivité du Li^+ , stabilité électrochimique) et de leur comportement en dispositif, notamment de la nature et la qualité des interfaces avec les électrodes, ainsi que de l'évolution des propriétés au cours du cyclage. Les électrolytes polymères développés sont le plus souvent des matériaux complexes qui peuvent être multiphasiques ou multi-structures, présentant une hiérarchie d'échelles d'organisation pouvant aller de quelques nanomètres à plusieurs microns, voire davantage.

Afin de les caractériser et de les optimiser, il est fondamental de mesurer leurs propriétés chimiques (environnements locaux) et électroniques, thermomécaniques (modules de Young, températures de transition vitreuse, etc.), électrochimiques (nombre de transport, fenêtre de stabilité), structurales (cristallinité, nanodomains), morphologiques (connectivité, tortuosité), et de transport ionique (conductivité, coefficients de diffusion, énergies d'activation).

Cette approche macroscopique mettant en œuvre une combinaison de techniques de laboratoire (EIS, RMN, DMA, DSC⁽⁶⁾...) ne peut pas être découplée d'une approche mésoscopique mettant en œuvre des techniques plus avancées comme la diffusion de rayonnement sur les très grands instruments de recherche (TGIR) (rayonnement synchrotron (SOLEIL, ESRF...)) ou la technologie neutronique (réacteur à haut flux de l'ILL, d'ISIS...).

Les techniques de diffusion (X ou neutrons) aux petits angles (SAXS ou SANS) sont des techniques très puissantes employées par exemple pour déterminer la nanostructure de polymères à blocs [16], l'effet d'incorporation de sel ou de solvant [17], l'hybridation avec des charges inorganiques, etc. Elles peuvent être réalisées *ex situ*, *in situ* ou *in operando*.

Des mesures *operando* SAXS (*figure 7*), réalisées sur un copolymère à blocs (PS-*b*-PEO/LiTFSI) pris en sandwich entre une cathode LiFePO_4 et une anode Li-métal ou graphite [18], ont mis en évidence la corrélation entre la performance de la batterie et le degré de structuration du polymère. La même équipe a mené également des mesures *operando* SANS qui ont permis de suivre l'évolution d'un électrolyte PS(*d*)-*b*-P(SPEG-*co*-STFSILi) utilisé avec LiFePO_4 et Li-métal en conditions de cyclage agressives ($0,5\text{ C}$ à $80\text{ }^\circ\text{C}$ et $0,7\text{ C}$ à $90\text{ }^\circ\text{C}$). De bonnes performances sont atteintes sans croissance

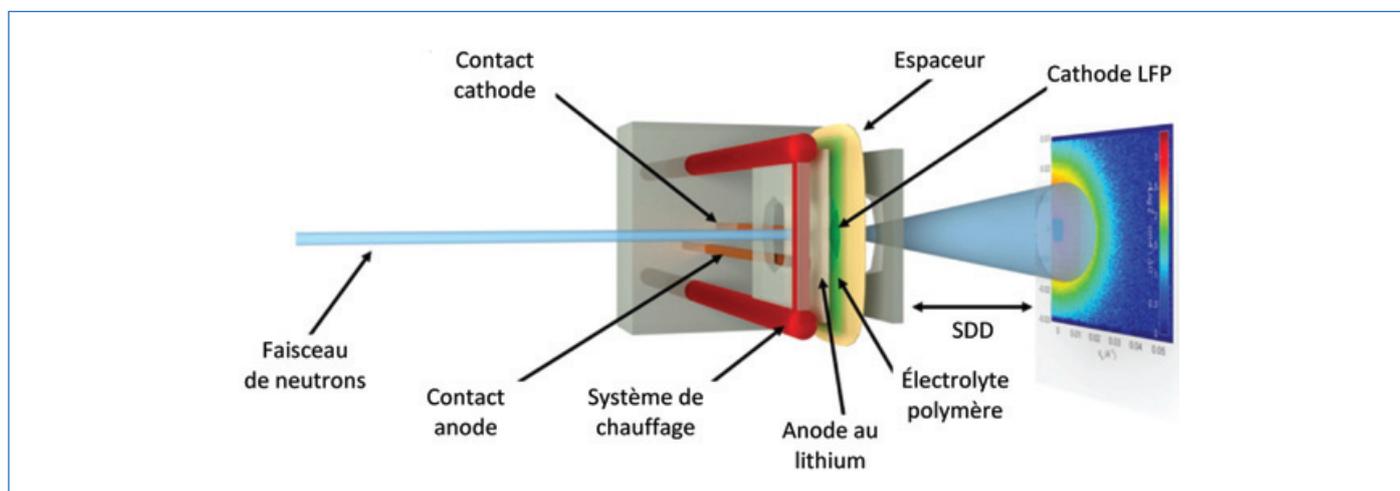


Figure 7 - Schéma de principe d'une mesure *operando* en température de diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) d'une batterie. Les neutrons sont diffusés au travers de l'échantillon dans le sens parallèle au courant ionique et sont enregistrés sur un détecteur 2D à distance de l'échantillon. Reproduit avec permission de [18]. © 2018 American Chemical Society.

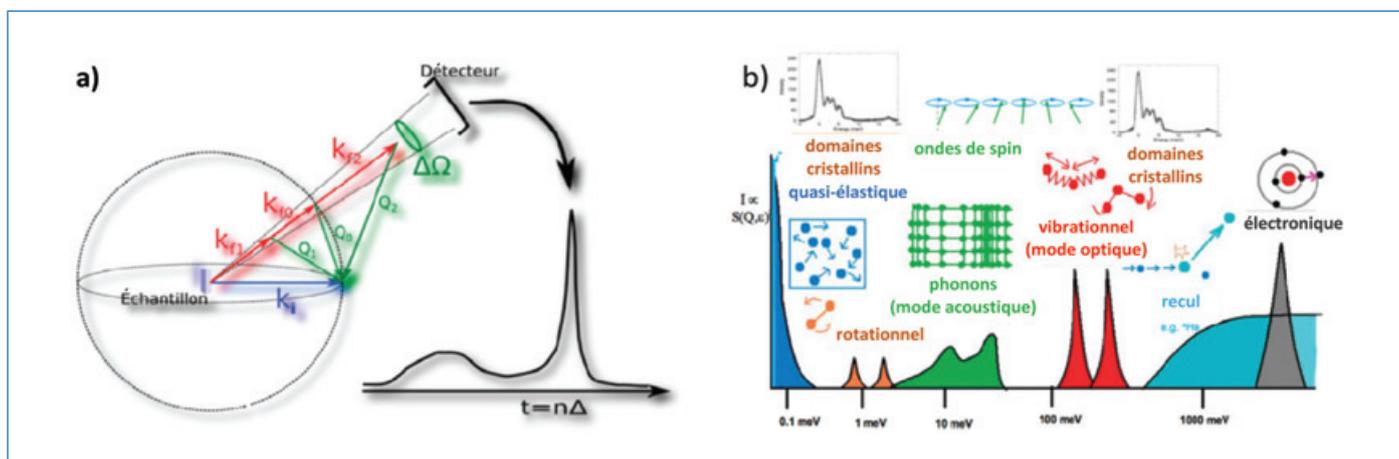


Figure 8 - a) Schéma de principe d'une mesure inélastique par temps de vol. b) Schématisation des facteurs de structure dynamique, $S(Q, \epsilon)$, d'une sélection de phénomènes accessibles par diffusion inélastique de neutrons [20], reproduit avec la courtoisie des auteurs.

dendritique ni dégradation de la nanostructure. Ces études permettront dans le futur de réaliser une cartographie spatiale des nanostructures avec des mesures tomographiques suffisamment résolues. Les travaux pionniers d'une équipe de l'Université catholique de Louvain réalisés en post-mortem par micro-tomographie X (μ -XCT) sur une batterie à électrolyte polymère montrent que les déformations à l'échelle de la cellule après cyclage sont principalement attribuées à un gonflement suite à un dégagement gazeux [19].

Afin de comprendre les mécanismes de transport dans un électrolyte solide, la diffusion quasi élastique des neutrons (QENS, spin-écho) est employée *ex situ* pour déterminer la nature des mouvements ioniques (diffusion en masse, mécanismes de sauts) et la corrélation éventuelle avec la dynamique des chaînes polymères (figure 8).

L'exemple le plus étudié est le PEO, avec les travaux pionniers de l'équipe de Maranas. Ils ont caractérisé à l'échelle moléculaire le mécanisme de transport couplé à l'activation des dynamiques de chaînes et ainsi démontré le comportement de type VTF dans ces électrolytes polymères [21]. D'autres études, notamment par le groupe de Balsara, ont utilisé cette technique pour comprendre les différences de conductivité entre le PEO et le poly(2-cyanoéthyl acrylate) (PCEA) chargés en LiTFSI. La technique QENS est également appliquée ces dernières années aux systèmes d'électrolytes hybrides [22], pour étudier l'effet de la présence de céramiques conductrices sur la dynamique des chaînes de PEO en présence de LiTFSI. La baisse de conductivité dans l'hybride organique-inorganique est associée à une réduction de la mobilité des chaînes au voisinage de la surface des particules céramiques. La technique QENS, combinée avec les simulations numériques, pourrait s'avérer importante à l'avenir pour caractériser les mécanismes de type conduction par sauts (polymères « single-ion »), dans lesquels le transport ionique n'est pas couplé à la relaxation des chaînes.

L'avenir des polymères dans les batteries

Cet article met en avant l'importance que revêtent les polymères aux différentes échelles d'un système de stockage électrochimique. Les polymères de grande consommation et certains types de polymères techniques se retrouvent donc à différents niveaux des systèmes Li-ion actuels (en externe, comme en interne de la cellule).

Alors que les efforts des dernières décennies ont porté sur la densité énergétique des cellules, beaucoup de progrès restent à faire sur la masse du système qui les contient : l'utilisation des composites et la fonctionnalisation, rendue possible notamment par la fabrication additive, devraient monter en puissance. Par ailleurs, la gestion thermique sera un élément clé pour la durabilité et la charge rapide, et la sécurité restera un enjeu majeur pour l'électrification massive et diversifiée de nos applications. Ainsi, les besoins en matériaux techniques devraient croître (matériaux à mémoire de forme, polymères conducteurs électriques...). L'économie circulaire devenant incontournable, l'usage des polymères (notamment colles et composites) devra répondre aux problématiques de recyclage, tandis que l'utilisation de matériaux biosourcés devrait croître, la durabilité continuer à être un enjeu majeur, la seconde vie et la maintenabilité être intégrées dans les nouvelles conceptions et les coûts être maîtrisés sur tout le cycle de vie. Côté réglementation, la sécurité sera certainement le maître mot, avec notamment l'usage de matériaux sécurisants (tenue à la flamme, non coulabilité) et non polluants (vapeurs, toxicité).

Dans les futures générations de batteries lithium, actuellement au stade de la recherche, les polymères jouent un rôle clé, principalement dans la recherche de nouveaux électrolytes solides. De nombreuses structures de polymères, copolymères et composites ont été étudiées ces quarante dernières années afin de trouver un substitut aux électrolytes liquides. Parmi ces structures, le POE est très rapidement devenu la référence, bien que ses propriétés électrochimiques limitent son utilisation à grande échelle, ouvrant ainsi la voie aux polycarbonates. Le découplage de la conductivité ionique de la mobilité des chaînes polymères dans un électrolyte polymère est, sans doute, l'unique solution pour obtenir des propriétés électrochimiques égales ou supérieures à celles des électrolytes liquides [21]. Les polymères à cristaux liquides et les polymères à complexe à transfert de charges sont ainsi, à l'heure actuelle, probablement les meilleurs candidats pour l'utilisation de polymères dans des batteries lithium. Le développement parallèle de techniques de caractérisation de plus en plus performantes et adaptées, notamment l'apport des TGIR, donnent aux chercheurs une compréhension accrue de leurs systèmes, permettant une optimisation plus rapide, et donc une commercialisation accélérée.

Notes et références

- (1) VAE : vélo à assistance électrique ; EV : véhicule électrique ; PHEV : « plug-in hybrid electric vehicle », ou véhicule hybride électrique rechargeable.
- (2) Le silicium possède une capacité théorique supérieure à 3 000 mAh g⁻¹ pour un potentiel moyen de 0,2 V vs. Li⁺/Li, ce qui en fait un matériau très prometteur. Néanmoins, il souffre d'un gonflement d'environ 300 %_{vol} lorsqu'il est pleinement chargé.
- (3) Le nombre de transport représente la fraction du courant transporté par un ion, souvent déterminée par chronoampérométrie ou par RMN à gradient de champ.
- (4) Un liquide ionique est exclusivement composé d'ions positifs et négatifs. Lors de la mesure du nombre de transport, tous les ions sont mobiles. La contribution du Li⁺ à la conductivité ionique totale est donc très faible, généralement inférieure à 0,1.
- (5) La gestion thermique est un élément essentiel pour garantir une utilisation optimale et sûre d'une batterie et limiter son vieillissement. L'évacuation des calories produites par les éléments actifs et les barrières thermiques doivent impérativement être maîtrisées.
- (6) EIS : spectroscopie d'impédance électrochimique ; RMN : résonance magnétique nucléaire ; DMA : analyse mécanique dynamique ; DSC : calorimétrie différentielle à balayage.
- [1] C. Pillot, The rechargeable battery market and main trends 2018-2030, San Diego, **2019**, p. 122.
- [2] Battery n.d., www.nordson.com/en/battery (consulté le 29 juin 2020).
- [3] G. Boccaletti, New developments from Solvay specialty polymers to further EV battery performances, Strasbourg, **2019**, p. 17.
- [4] N.-S. Choi *et al.*, Recent progress on polymeric binders for silicon anodes in lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **2015**, 6, p. 35-49, doi.org/10.33961/JECST.2015.6.2.35
- [5] T. Kwon, J.W. Choi, A. Coskun, The emerging era of supramolecular polymeric binders in silicon anodes, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, p. 2145-64, doi.org/10.1039/C7CS00858A
- [6] H. Zang, M.-Y. Zhou, C.-E. Lin, B.-K. Zhu, Progress in polymeric separators for lithium-ion batteries, *RSC Adv.*, **2015**, 5, p. 89848-60, <https://doi.org/10.1039/C5RA14087K>
- [7] M. Armand, Polymer solid electrolytes: an overview, *Solid State Ionics*, **1983**, 9-10, p. 745-754, doi.org/10.1016/0167-2738(83)90083-8
- [8] Les batteries LMP (lithium métal polymère), **2014**, www.bluecar.fr/les-batteries-imp-lithium-metal-polymere (consulté le 29 juin 2020).
- [9] J.-H. Shin, W.A. Henderson, S. Passerini, Ionic liquids to the rescue? Overcoming the ionic conductivity limitations of polymer electrolytes, *Electrochem. Commun.*, **2003**, 5, p. 1016-20, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2003.09.017>
- [10] V. Delhorbe *et al.*, Unveiling the ion conduction mechanism in imidazolium-based poly(ionic liquids): a comprehensive investigation of the structure-to-transport interplay, *Macromolecules*, **2017**, 50, p. 4309-21, doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00197
- [11] R. Bouchet *et al.*, Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries, *Nat. Mater.*, **2013**, 12, p. 452-457, doi.org/10.1038/nmat3602
- [12] M. Leclere, Synthèse de (poly)électrolytes pour accumulateur Li-ion à haute densité d'énergie, Thèse Université Claude Bernard Lyon 1, **2016**.

- [13] D. Bresser *et al.*, Organic liquid crystals as single-ion Li⁺ conductors, *ChemSusChem*, **2020**, sous presse, doi.org/10.1002/cssc.202001995
- [14] L. Bernard, Caractérisation multi-échelle de la structure et du transport de cristaux liquides ioniques : vers des électrolytes solides innovants pour batteries lithium, Thèse Université Grenoble Alpes, **2019**.
- [15] M.A. Zimmerman, A.B. Gavrilov, Solid, ionically conducting polymer material, and methods and applications for same, Brevet US20170338492A1, **2017**.
- [16] H.-D. Nguyen *et al.*, Nanostructured multi-block copolymer single-ion conductors for safer high-performance lithium batteries, *Energy Environ. Sci.*, **2018**, 11, p. 3298-3309, doi.org/10.1039/C8EE02093K
- [17] W.S. Loo, K.I. Mongcopa, D.A. Gribble, A.A. Faraone, N.P. Balsara, Investigating the effect of added salt on the chain dimensions of poly(ethylene oxide) through small-angle neutron scattering, *Macromolecules*, **2019**, 52, p. 8724-32, doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01509
- [18] G.E. Möhl *et al.*, In operando small-angle neutron scattering study of single-ion copolymer electrolyte for Li-metal batteries, *ACS Energy Lett.*, **2018**, 3, p. 1-6, doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01025
- [19] V. Yufit *et al.*, Investigation of lithium-ion polymer battery cell failure using X-ray computed tomography, *Electrochem. Commun.*, **2011**, 13, p. 608-610, doi.org/10.1016/j.elecom.2011.03.022
- [20] J. Ollivier, J.-M. Zanotti, Diffusion inélastique de neutrons par temps de vol, *JDN*, **2010**, 10, p. 379-423, doi.org/10.1051/sfn/2010006
- [21] D. Bresser, S. Lyonard, C. Lojoiu, L. Picard, S. Passerini, Decoupling segmental relaxation and ionic conductivity for lithium-ion polymer electrolytes, *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2019**, 4, p. 779-792, doi.org/10.1039/C9ME00038K
- [22] X.C. Chen *et al.*, Study of segmental dynamics and ion transport in polymer-ceramic composite electrolytes by quasi-elastic neutron scattering, *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2019**, 4, p. 379-385, doi.org/10.1039/C8ME00113H

Laurent BERNARD,¹ Cindy LIOTARD¹, Rémy PANARIELLO¹,
Sandrine LYONNARD² et Lionel PICARD^{*1}, chercheurs au CEA.

¹Université Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DEHT, STB, 38000 Grenoble.

²Université Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG-SyMMES, 38000 Grenoble.

*lionel.picard@cea.fr



Batteries & Supercaps

ChemBioChem	ChemMedChem
ChemCatChem	ChemPhotoChem
ChemElectroChem	ChemPhysChem
ChemistryOpen	ChemPlusChem
Chemistry-Methods	ChemSusChem
ChemistrySelect	ChemSystemsChem

www.chemistry-europe.org

Chemistry Europe
European Chemical Societies Publishing

published in partnership with

WILEY-VCH

L'électronique organique imprimée et flexible : l'apport des polymères

Résumé L'histoire de l'électronique organique basée sur le carbone sp^2 et les polymères π -conjugués en particulier coïncide presque avec les 50 ans du Groupe Français des Polymères (GFP). Cet article retrace brièvement la genèse de ce domaine de recherche sur fond de l'hégémonie de l'électronique à base de silicium. L'avènement de l'électronique organique bénéficie des grandes découvertes du XX^e siècle et des progrès constants en ingénierie des polymères, de concert avec le développement des nanosciences et nanotechnologies. Il montre aussi la contribution des technologies d'impression à l'essor de l'électronique organique imprimée sur de nombreux supports, de plus ou moins grandes tailles pouvant être flexibles, pour permettre de relever des défis importants pour notre société dans les secteurs de l'énergie, de l'environnement ou la santé.

Mots-clés **Électronique organique imprimée, polymères conducteurs, polymères électro-actifs, nanoscience, nanotechnologie, technologies d'impression.**

Abstract **Printed and flexible organic electronics: the contribution of polymers**

The history of organic electronics based on sp^2 carbon and π -conjugated polymers in particular almost coincides with the 50 years' Anniversary of the French Group of Polymers (GFP). This article briefly reviews the genesis of this field of research in the shadow of the hegemony of silicon-based electronics. The advent of organic electronics benefits from the great discoveries of the 20th century and the steady progress in polymer engineering in concert with the development of nanosciences and nanotechnologies. This paper also shows the contribution of printing technologies to the development of organic electronics printed on numerous substrates, of varying sizes that can be flexible, enabling to meet important challenges for our society in the energy, environment or health sectors.

Keywords **Printed organic electronics, conducting polymers, electroactive polymers, nanoscience, nanotechnology, printing technologies.**

La contribution des polymères à l'industrie électronique actuelle à base de silicium

L'essor de l'industrie électronique à base de silicium est dû en partie à soixante-dix ans de développement en science et ingénierie des matériaux [1], plus précisément à la manipulation de la matière à l'état pur et à sa manipulation avec une extrême précision de l'échelle atomique jusqu'au niveau macroscopique et vice versa (approches « bottom-up » et « top-down »). Plus de sept décennies ont été nécessaires dans des disciplines telles que les nanosciences et les nanotechnologies pour développer les méthodes et techniques et nous permettre d'atteindre ainsi le niveau d'expertise actuel.

Les principales méthodes de fabrication de l'électronique silicium étaient et sont principalement basées sur des technologies et procédés sous (ultra)vide. Historiquement, la science et l'ingénierie des polymères ont contribué à deux étapes importantes. Au début des années 1960, l'ingénieur Jack S. Kilby, alors technicien chez Texas Instruments, a introduit la technologie de sérigraphie avec des encres à base de polymère pour la première fabrication d'un circuit électronique intégré 2D sur une surface de monocristal de silicium avec le concours de Robert Noyce, un de trois cofondateurs d'Intel (les deux autres étant Gordon Moore et Andrew Grove, l'ingénieur chimiste !). En l'an 2000, Jack S. Kilby a obtenu le prix Nobel de physique pour son travail fondateur sur la première fabrication de circuits électroniques intégrés [2]. Dans les années 1980, les professeurs C. Grant Willson, Jean-Marie Joseph Fréchet et Hiroshi Ito ont réalisé une invention révolutionnaire sur les « photoresists » au laboratoire de recherche d'IBM Almaden à San José en Californie [3]. Cette

invention a porté l'industrie électronique, concernant notamment la miniaturisation et l'élévation de la loi de Moore [4], jusqu'à aujourd'hui. Les inventeurs ont reçu de nombreux prix dont le « Japan Prize » en 2015 [5] et le « Charles Stark Draper Prize for Engineering » cette année [6] « *For the invention, development, and commercialization of chemically amplified materials for micro- and nanofabrication, enabling the extreme miniaturization of microelectronic devices* ».

Au cours des cent ans écoulés, la science et l'ingénierie macromoléculaires et supramoléculaires ont permis, notamment via la maîtrise de l'auto-assemblage, la création de matériaux avec un contrôle précis de la taille et de la forme, offrant ainsi des fonctionnalités supplémentaires à la matière qui la plupart du temps diffèrent et complètent celles des (macro)molécules individuelles (approche ascendante « bottom-up ») dont ils sont issus. La science et l'ingénierie macromoléculaires ont également connu des développements majeurs en raison des nombreuses avancées liées à la physique et à la physico-chimie de la matière molle [7]. Les outils et méthodes de cette partie de la nanoscience et de la nanotechnologie évoluent autour des disciplines de la chimie, la physique et la physico-chimie.

Par exemple, l'idée d'utiliser des copolymères à blocs est apparue comme une méthode pour réaliser des nanostructures électroniques [8-9] poussant les limites de la loi de Moore (5 nm), tout en gardant à l'esprit qu'aujourd'hui les microprocesseurs de nos smartphones et ordinateurs personnels ont des nanostructures de l'ordre de 7 à 10 nm. De plus, la même approche a été utilisée pour la nanostructuration des systèmes de stockage magnétiques [10], augmentant considérablement la capacité de stockage dont nous avons

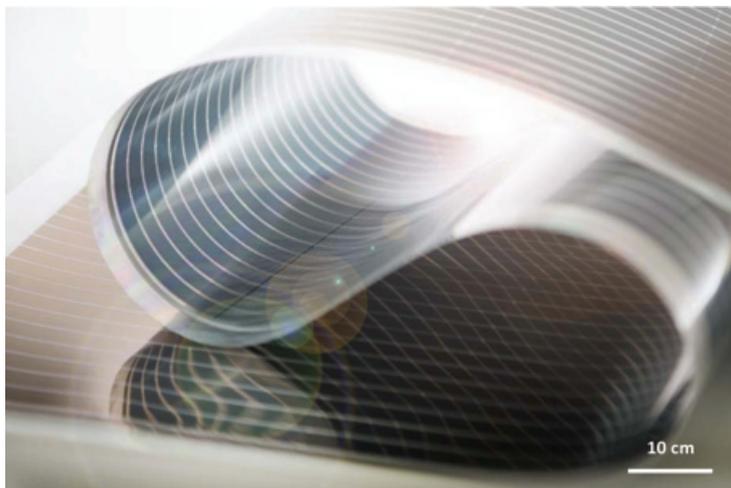


Figure 1 - Module photovoltaïque organique imprimé, flexible et léger (www.asca.com). Image fournie par ARMOR (DR).

tant besoin aujourd'hui dans notre environnement personnel ou de travail.

L'ère de l'électronique organique et la genèse de l'électronique imprimée flexible

Les matériaux

Le domaine de la science des matériaux semi-conducteurs organiques basés sur le carbone sp^2 a cinquante ans et a défié les communautés académiques et technologiques depuis sa création. Un aspect important de ce domaine est sa forte interdisciplinarité ; il a évolué grâce à la collaboration de physiciens de l'état solide, de chimistes des polymères, de physiciens et de chimistes théoriciens, d'ingénieurs en polymères, d'ingénieurs physiques et même d'ingénieurs électriciens. Malgré sa jeunesse, le domaine est très dynamique, aussi bien dans le monde académique qu'industriel.

Du point de vue académique, ce nouveau domaine a commencé au début des années 1960 comme une curiosité théorique et est resté ainsi jusqu'à la fin des années 1970 lorsque la découverte de la conductivité dans les polymères π -conjugués dopés (*i.e.* polyacétylène dopé) [11] a stimulé la course au développement des polymères conducteurs (prix Nobel de chimie décerné en 2000 aux professeurs Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa) [12]. Le champ de l'électronique organique a décollé à la fin des années 1980 lorsque la nature semi-conductrice des polymères π -conjugués a été mise à profit pour les dispositifs électroluminescents [13] (*e.g.* poly(*p*-phénylène vinylène), PPV) et les transistors à effet de champ [14] (*e.g.* poly(thiophène), PTh). Au milieu des années 1990, les polymères semi-conducteurs ont aussi commencé à être utilisés au sein de couches actives pour les cellules solaires [15] (*e.g.* dérivés du PPV). Ce n'est que récemment que ces nouveaux matériaux sont entrés dans le domaine des capteurs et actionneurs pour des applications variées en bioélectronique pour les sciences de la vie, l'environnement et autres [16]. Il est important de noter dans ces derniers cas le rôle important joué par une autre famille de polymères, les polymères fluorés électro-actifs (*e.g.* polymères piézo- et ferroélectriques de type poly(fluorure de vinylidène), PVDF, ou poly(fluorure de vinylidène-co-trifluoroéthylène), P(VDF-co-TrFE)) [17].

Processus de production

La technologie d'électronique organique imprimée flexible basée sur les matériaux semi-conducteurs en carbone sp^2 combinée à des processus de production rentables sur de grandes surfaces permet de concevoir et de fabriquer des dispositifs, des composants et des systèmes aux caractéristiques uniques. La nature « molle » des matériaux organiques offre une meilleure compatibilité mécanique avec les substrats flexibles qui convient aux formats non plans souvent requis pour la fabrication de tels dispositifs et systèmes. Plus important encore, leur capacité à être formulés sous forme d'encre traitées avec les technologies d'impression existantes ouvre de nouveaux secteurs d'application et de nouveaux marchés grâce à leur faible épaisseur, leur légèreté, leur flexibilité, avec des processus de production respectueux de l'environnement et durables. Un exemple de concrétisation aboutissant à un produit innovant dans le domaine du photovoltaïque est illustré *figure 1*.

Un marché dynamique et rentable

D'un point de vue socioéconomique, l'électronique organique imprimée flexible devrait générer 330 milliards de dollars en 2027. Selon le rapport d'IDTechEx intitulé « Organic & Printed Electronics Forecasts, Players & Opportunities 2007-2027 » [18], « peu d'autres technologies auront dans ce secteur un impact aussi important au cours des vingt prochaines années ». L'électronique organique va influencer les secteurs des industries d'impression et d'édition conventionnelles en produisant des matériaux d'emballage intelligents, des radio-étiquettes ou « tags RFID » (identification par radiofréquence) à bas prix, des livres électroniques, des étiquettes électroniques flexibles, de la signalisation et de grands écrans enroulables. De façon plus remarquable encore, les industries de l'éclairage et de l'énergie seront révolutionnées par la production de systèmes d'éclairage flexibles et de récupération d'énergie à faible consommation. En outre, le secteur de la santé est sur le point de voir un effet primordial grâce au développement de dispositifs de capteurs et d'actionneurs implantables et biocompatibles.

Les principaux critères à prendre en compte afin de développer l'électronique imprimée sont la compatibilité des différents matériaux dans une structure multicouche, les limitations technologiques en termes d'épaisseur de film, de largeur, de longueur et d'enregistrement des motifs entre les couches. Par rapport à la fabrication électronique conventionnelle, les technologies d'impression révolutionnent le domaine incroyable de l'électronique flexible/pliable en fournissant des voies rentables d'accès à de nombreux matériaux électroniques sur des substrats non plans à des températures compatibles. Des procédés simplifiés, moins de déchets, des coûts de fabrication plus faibles et des techniques de structuration plus simples rendent les technologies d'impression très attrayantes par rapport aux technologies de microfabrication standard utilisant notamment des technologies sous (ultra)vide.

La *figure 2* montre une sélection de technologies d'impression pertinentes utilisées dans le domaine de l'électronique imprimée. La possibilité d'obtenir un débit extrêmement élevé est due au fait que ces technologies conviennent à un processus de rouleau à rouleau. Le substrat flexible est introduit à partir d'un rouleau et le produit imprimé est stocké sur un rouleau cible. La nature continue de ce type de processus offre un grand potentiel de débit élevé et un faible coût par unité de surface.

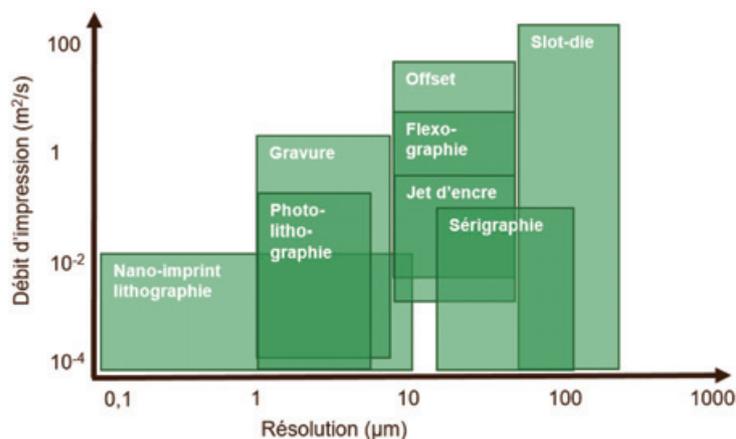
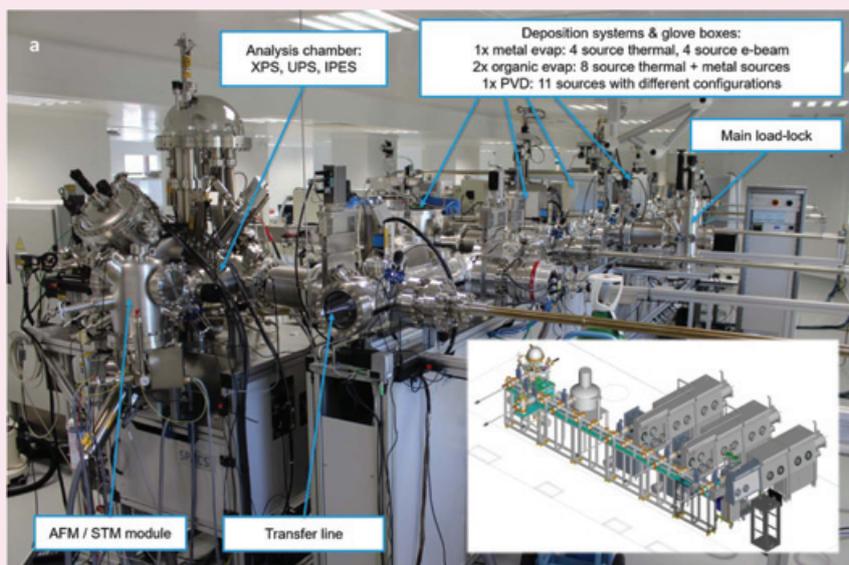


Figure 2 - Une sélection de technologies d'impression pertinentes en électronique imprimée. Pour chaque application, il convient de trouver un compromis entre les exigences en matière de la taille caractéristique, mais aussi d'épaisseur du film et de débit (les valeurs ne sont pas issues de données réelles, cf. [19]) vs. les caractéristiques (e.g. viscosité) des encres formulées de polymères semi-conducteurs et électro-actifs.

Pour de nombreuses applications, un compromis entre vitesse et précision peut être trouvé en choisissant la technologie de revêtement appropriée. Le passage à l'échelle de production industrielle reste cependant délicat. À grande échelle et à des vitesses plus élevées, l'alignement précis de plusieurs couches les unes sur les autres devient un défi et des phénomènes tels que le séchage ou le durcissement des encres, leur stabilité à l'air et le contrôle de la contamination deviennent plus difficiles à gérer. En outre, tous les nouveaux matériaux qui montrent des efficacités et de bons rendements sur de petites échelles de laboratoire doivent également subir des tests compatibles avec des procédés de mise en forme industriels en vue de leur industrialisation. Ainsi, il est clair que le développement du domaine de l'électronique imprimée/flexible/organique ne repose pas seulement sur une approche multidisciplinaire, mais aussi sur une approche multi-échelle. Cela peut entraîner des investissements importants et peut être relativement décourageant pour les nouveaux acteurs dans ce domaine. Qu'il s'agisse d'un grand fournisseur de

L'EquipEx ELORPrintTec

L'installation ELORPrintTec (EquipEx Université de Bordeaux) pour l'électronique organique imprimée a été créée avec la philosophie d'une approche pluridisciplinaire et multi-échelle unique en son genre. La recherche académique/industrielle et la fabrication de prototypes vont de pair dans un seul environnement de haute technologie. La *figure a* montre un outil de dépôt de couches minces organique(s)/inorganique(s) sous ultraviolette, ainsi que tous les équipements de caractérisation des surfaces/interfaces.



Dans la plateforme ELORPrintTec, l'entreprise ISORG réalise un détecteur d'empreintes dans le cadre de travaux de R & D. Cette application est le fruit d'une véritable « réussite à la française » et fait référence sur le marché mondial des capteurs flexibles et « intelligents ». ISORG vient notamment d'investir dans un site de fabrication à grande échelle à Limoges (salle blanche de 1 000 m² avec équipements d'impression haute technologie à l'échelle industrielle) afin de conquérir de nouveaux marchés (*figure b*).



Image d'un détecteur d'empreintes digitales basé sur des photodiodes organiques flexibles dans un habitacle automobile réalisé par la société ISORG.

matériaux, d'une société d'impression multinationale ou d'une petite startup, il est toujours difficile de couvrir toute l'étendue des disciplines et de l'échelle nécessaires pour mettre de nouveaux produits sur le marché. Dans ce contexte, il est important d'avoir une synergie entre les différents acteurs du domaine. L'organisation en réseaux ou en projets collaboratifs est une stratégie largement utilisée. Les plateformes de recherche jouent également un rôle crucial pour combler le fossé entre les différentes disciplines concernées et rapprocher la recherche universitaire et le développement industriel. Ainsi, les Investissements d'Avenir ont permis à la communauté française de se doter d'une plateforme incomparable dédiée à l'électronique organique flexible et imprimable, l'EquipEx ELORPrintTec (voir encadré).

Au cœur des défis

L'électronique organique imprimée et flexible est un domaine dynamique qui attend de nombreux développements au cours des prochaines décennies, avec des applications dans de nombreux secteurs tels que l'énergie, la santé et l'environnement, mais aussi dans la course à la révolution numérique – nous assistons déjà à l'introduction de produits dans notre quotidien.

Dans les années à venir, et dans la continuité des apports et contributions du Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP) au cours des cinquante dernières années en la matière, il est important de poursuivre nos efforts de formation et de recherche. Il est possible de s'appuyer sur des ouvrages d'enseignement du GFP ou sur le manuel sur l'électronique des polymères [20] pour apprendre les aspects élémentaires de la chimie, de la physico-chimie, de la physique des polymères et des concepts de dispositifs. Un autre aspect important est de continuer à innover dans le domaine des polymères π -conjugués et autres polymères pour l'électronique, mais aussi et surtout de concevoir des polymères aux propriétés optoélectroniques à partir de ressources renouvelables, qui soient recyclables et respectueux de l'environnement. Les scientifiques travaillant dans ce domaine sont déjà sensibles et pleinement conscients des enjeux futurs et défis à relever pour notre société [21]. Cette aventure ne fait que commencer...

Les auteurs remercient les Investissements d'Avenir, l'Initiative d'Excellence EquipEx ELORPrintTec ANR-10-EQPX-28-01, la région Nouvelle-Aquitaine, le CNRS, Bordeaux INP et l'Université de Bordeaux, ainsi que les sociétés Arkema, ARMOR et ISORG.

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductor Technology, www.itrs2.net
- [2] www.nobelprize.org/prizes/physics/2000/killby/facts
- [3] C.G. Willson, H. Ito, J.M.J. Fréchet, L'amplification chimique appliquée au développement de polymères utilisables comme résines de lithographie, Colloque international sur la microlithographie, *Microcircuit Engineering*, **1982**, 82, p. 261.
- [4] G.E. Moore, Cramming more components into integrated circuits, *Electronics*, **1965**, 38, p. 114-117.
- [5] www.japanprize.jp/data/prize/2013/e_1_achievements.pdf
- [6] www.nae.edu/55291/DraperWinners#tabs
- [7] O. Ikkala, G. ten Brinke, Functional materials based on self-assembly of polymeric supramolecules, *Science*, **2001**, 295, p. 2407-09.
- [8] *Directed Self-assembly of Block Co-polymers for Nano-manufacturing*, 1st ed., R. Gronheid, P. Nealey (eds), Elsevier, **2015**.
- [9] K. Aissou, M. Mumtaz, G. Fleury, G. Portale, C. Navarro, E. Cloutet, C. Brochon, C.A. Ross, G. Hadziioannou, Sub-10 nm features obtained from directed self-assembly of semicrystalline polycarbosilane-based block copolymer thin films, *Adv. Mater.*, **2015**, 27, p. 261-265.
- [10] E.A. Dobisz et al., Patterned media: nanofabrication challenges of future disk drives, *Proceedings of the IEEE*, 2008, 96, p. 1836-46.
- [11] C.K. Chiang et al., Electrical conductivity in doped polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 39, p. 1098-1101.
- [12] www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary
- [13] J.H. Burroughes et al., Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*, **1990**, 347, p. 539-541.
- [14] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, All-polymer field-effect transistor realized by printing techniques, *Science*, **1994**, 265, p. 1684-86.
- [15] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions, *Science*, **1995**, 270, p. 1789-91; J.J.M. Halls et al., Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks, *Nature*, **1995**, 376, p. 498-500.
- [16] M. Berggren, A. Richter-Dahlfors, Organic bioelectronics, *Adv. Mat.*, **2007**, 19, p. 3201-13; R.M. Owens, G.G. Malliaras, Organic electronics at the interface with biology, *MRS Bulletin*, **2010**, 35, p. 449-456.
- [17] T. Soulestin et al., Vinylidene fluoride- and trifluoroethylene-containing fluorinated electroactive copolymers: how does chemistry impact properties?, *Prog. Polym. Sci.*, **2017**, 72, p. 16-60.
- [18] www.idtechex.com/research/reports/organic_and_printed_electronics_forecasts_players_and_opportunities_2007_2027_000174.asp
- [19] *OE-A Roadmap for Organic and Printed Electronics*, 8th ed., **2020**.
- [20] M. Geoghegan, G. Hadziioannou, *Polymer Electronics*, Oxford University Press, **2013**.
- [21] L. Giraud, S. Grelier, E. Grau, G. Hadziioannou, C. Brochon, H. Cramail, E. Cloutet, Upgrading the chemistry of π -conjugated polymers toward more sustainable materials, *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8, p. 9792-9810, <https://doi.org/10.1039/d0tc01645d>.

Wiljan SMAAL, ingénieur de recherche chez ELORPrintTec, **Éric CLOUTET**, directeur de recherche au CNRS à l'Université de Bordeaux, et **Georges HADZIOANNOU***, professeur à l'Université de Bordeaux.

*Georges.Hadziioannou@u-bordeaux.fr
Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, UMR 5629, CNRS-Université de Bordeaux-Bordeaux INP, Pessac.



L'intelligence artificielle appliquée à la rhéologie et à la mise en œuvre réactive des polymères

Résumé Les données et l'intelligence artificielle ont fait irruption dans de nombreux domaines de la science et de l'ingénierie, et la science et l'ingénierie des polymères n'ont pas été l'exception. Cet article a pour objectif de réconcilier les méthodologies basées sur la connaissance, c'est-à-dire les modèles issus de la physique, qui ont eu du succès tout au long du siècle dernier, avec cette toute nouvelle méthodologie basée sur l'emploi de données. C'est dans ce cadre, qualifié d'hybride, que les données viendront enrichir les modèles existants, et ces derniers permettront de transformer le paradigme des données massives dans celui des données « smart », plus économe et adapté à l'ingénierie. Il est fait appel ici à la science des données pour prouver la possibilité d'établir des modèles rhéologiques et des procédés complexes, telle l'extrusion réactive, dont les modélisations basées sur la physique font défaut ou ne sont pas suffisamment générales et/ou précises, grâce aux données expérimentales.

Mots-clés Polymères, IA, apprentissage machine, données, rhéologie, procédés.

Abstract Artificial intelligence applied to rheology and implementation of polymers

Data and artificial intelligence irrupted in numerous domains of science and technology, and polymers science and engineering are not an exception. This paper aims at conciliating methodologies based on the existing knowledge, that is physics-based models, that supported the amazing last century progresses and accomplishments, with a really new paradigm based on the smart data collection, assimilation and curation. This new framework that constitutes a hybrid paradigm enables data-based models' enrichment, and at the same time models allow data becoming smarter and more adapted to common and new engineering practices. This paper illustrates how data-science is applied for deriving data-drive models of polymer rheology and of complex polymer processing, like reactive extrusion, that as here proved, and can be successfully addressed by assimilating data concerning material and process parameters and their associated product properties and performances.

Keywords Polymers, AI, machine learning, data, rheology, processing.

L'intelligence artificielle entre en scène

Initialement, l'industrie a adopté les outils de simulation, basés sur la physique, pour représenter les matériaux, procédés, structures et systèmes. Cependant, les moyens de calcul plutôt limités dans les petites et moyennes entreprises ne permettaient pas de simuler les problèmes industriels aussi vite que les ingénieurs l'auraient souhaité. Malgré cela, ces outils de calcul ont transformé leur métier en offrant des moyens de conception optimisés, devenus incontournables dans la presque totalité des industries à la fin du XX^e siècle.

C'est au début du XXI^e siècle que les données font irruption dans la science et dans l'ingénierie, au moment où la simulation abandonne les bureaux d'études, la R & D, pour descendre dans l'atelier, sortir dans la rue (systèmes autonomes) et au-delà, accompagner les produits de l'ingénierie tout au long de leur vie. Dans un tel cadre, la simulation du XX^e siècle n'avait pas la capacité de fournir des réponses dans les temps requis, en temps réel, sauf en utilisant des moyens de calcul disproportionnés...

Au XXI^e siècle, nous n'achetons plus de moteurs d'avion mais des heures de vol, de trains d'atterrissage mais un nombre d'atterrissages garanti, de perceuses mais plutôt des trous de bonne qualité... Nous devenons plus attentifs aux performances qu'à la gestion des produits eux-mêmes.

Pendant des années, les données collectées massivement ont pu être classifiées, décortiquées, analysées... à l'aide des techniques d'intelligence artificielle (IA). Ces données massives ont pu fournir des clés d'interprétation, avertir d'un événement fortuit imminent, rendant possible une

maintenance prédictive, une surveillance et une prise de décision en temps réel.

Cependant, dans le cadre de l'ingénierie et de l'industrie, les modèles basés sur l'IA ont été rapidement confrontés à deux difficultés récurrentes majeures : la nécessité d'une quantité faramineuse de données pour aboutir à des prédictions précises et fiables (comme illustré dans la *figure 1*), sachant que donnée est synonyme de coût (coûts d'acquisition et de traitement), ainsi que la difficulté d'expliquer les prédictions que « l'intelligence artificielle » offrait, et avec cette dernière, la difficulté de certifier les produits de l'ingénierie. En effet, le monde de l'ingénierie semble bien différent de ces autres domaines où les données foisonnent ; les modèles, quand ils existent, restent d'une validité douteuse et les conséquences des prises de décision restent loin des exigences imposées aux desseins en ingénierie [1-3]. Malgré d'énormes succès dans de nombreux domaines – l'ingénierie et l'industrie manufacturière entre autres –, la question reste posée. Mais les grandes difficultés ont parfois une solution simple : et si nous combinons modèles et données ? Comme disent les Français souvent : « Avoir le beurre et l'argent du beurre » ! Et oui, entre « toute donnée » et « toute physique », c'est le paradigme hybride qui devrait s'imposer.

L'IA est aujourd'hui considérée comme un ensemble de techniques permettant : la visualisation de données multidimensionnelles ; la classification (supervisée) ou le groupement (non supervisé) des données sur le principe que les données de la même classe ou groupe expriment des comportements similaires ; la modélisation des relations reliant entrées et sorties, c'est-à-dire actions et réactions ; et enfin,

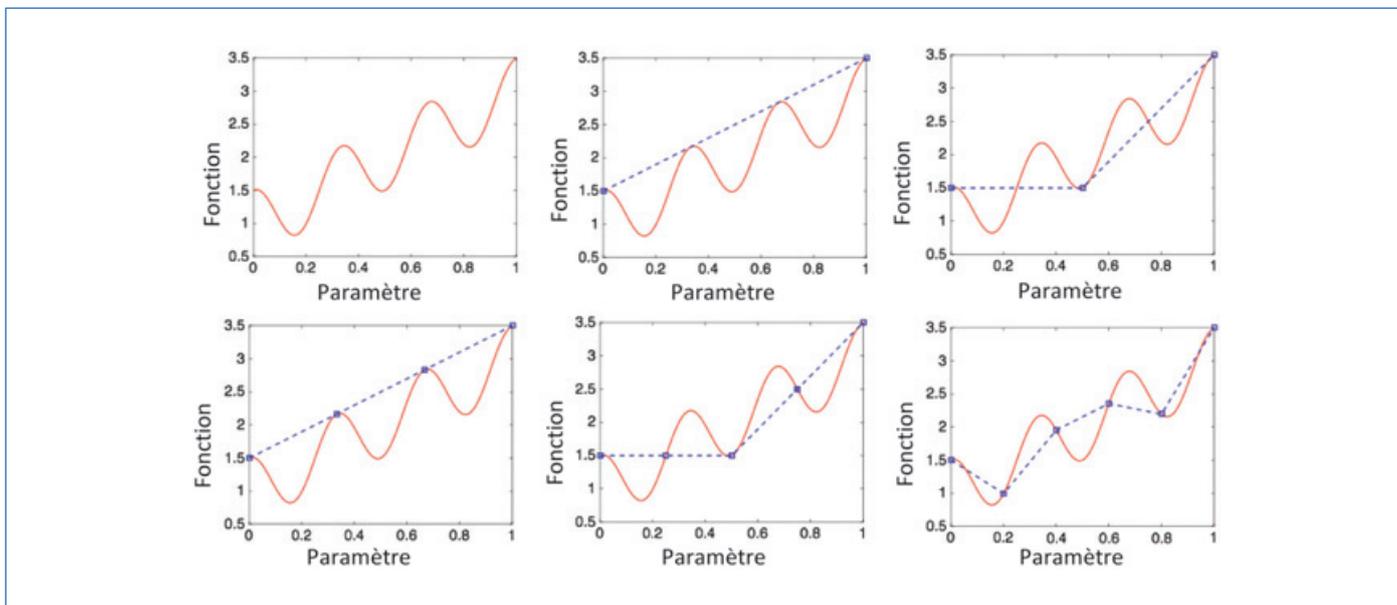


Figure 1 - Cette figure met en évidence l'énorme différence entre une fonction analytique (en haut à gauche) et la même fonction (en rouge) décrite par des données et des interpolations linéaires entre elles (en bleu). Il en ressort l'énorme économie en compacité de la première par rapport à la deuxième. Ainsi, les descriptions basées exclusivement sur les données semblent compromises et, dans la mesure du possible, à éviter, sauf quand des données massives ou une dose de connaissance sont à la porte.

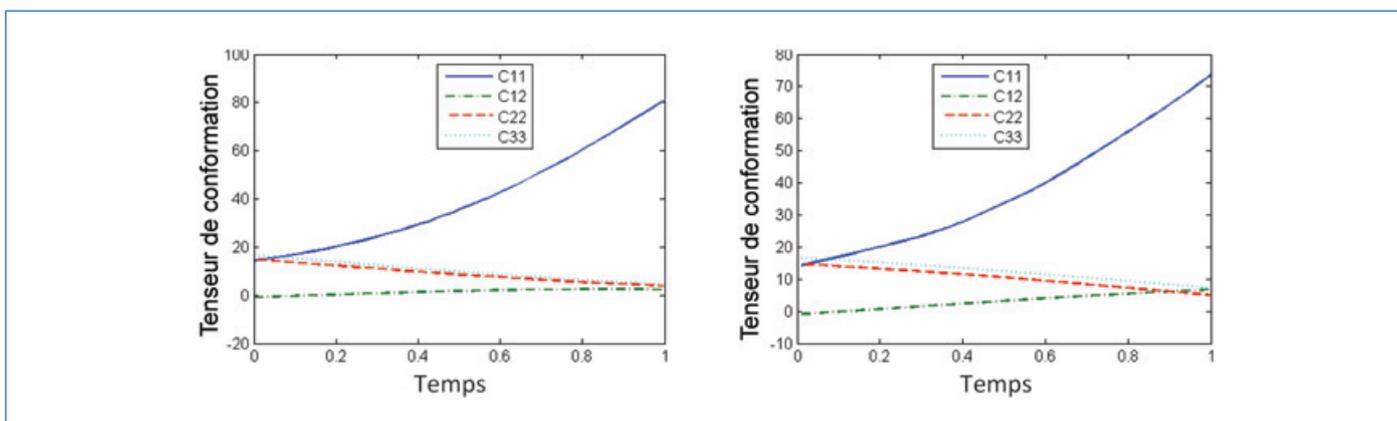


Figure 2 - Comparaison de simulations directes (gauche) et prédiction du réseau de neurones (droite) en ce qui concerne la conformation moléculaire (orientation et extension des chaînes) dans un écoulement caractérisé par le gradient de vitesses $\nabla V_{11} = 1,77$, $\nabla V_{12} = 0,822$.

l'extraction de connaissances qui reste un enjeu majeur tout comme l'explication/certification.

Des applications pour les matériaux

IA et modèles rhéologiques des polymères

Les polymères et les fluides viscoélastiques peuvent être décrits à différentes échelles [4-7]. À l'échelle moléculaire, les interactions atomiques sont prises en compte et rendent les descriptions précises, mais compromettent leur utilisation dans les échelles propres des procédés. C'est là où l'IA peut permettre un passage d'échelle conjuguant simplicité et efficacité, comme nous allons le voir par la suite.

Pour y parvenir, une population de chaînes est simulée à l'échelle moléculaire avec les techniques de simulation décrites dans [8]. Le calcul est extrêmement coûteux, mais permet de décrire le matériau à l'échelle microscopique, c'est-à-dire la relation existant entre l'effort appliqué et la vitesse de déformation induite, ainsi que l'état intime du matériau décrit par une série de variables dites « de conformation », décrivant notamment l'orientation et l'élongation des

chaînes moléculaires. Malgré la finesse de ce type de description, il ne peut pas être employé dans le cadre des simulations des procédés industriels.

Nous avons proposé d'utiliser des techniques d'apprentissage machine (IA) où des régressions non linéaires sont employées, en particulier un réseau de neurones entraîné pour appréhender à partir des simulations microscopiques le taux de changement de la conformation moléculaire d'une population de molécules en fonction de la conformation elle-même, ainsi que des propriétés locales de l'écoulement, ces dernières données par le tenseur gradient de vitesses.

La *figure 2* compare les évolutions de la conformation à l'issue de la simulation microscopique d'une population de molécules avec la prédiction obtenue pour le réseau de neurones entraîné pour un écoulement mixte (combinant cisaillement et élongation).

La pertinence des outils d'IA a d'ores et déjà apporté des avancées dans plusieurs domaines à l'industrie des polymères. Nous avons choisi d'étudier deux systèmes réactifs qui sont des systèmes modèles, suffisamment complexes pour justifier l'utilisation de méthodes d'intelligence artificielle.

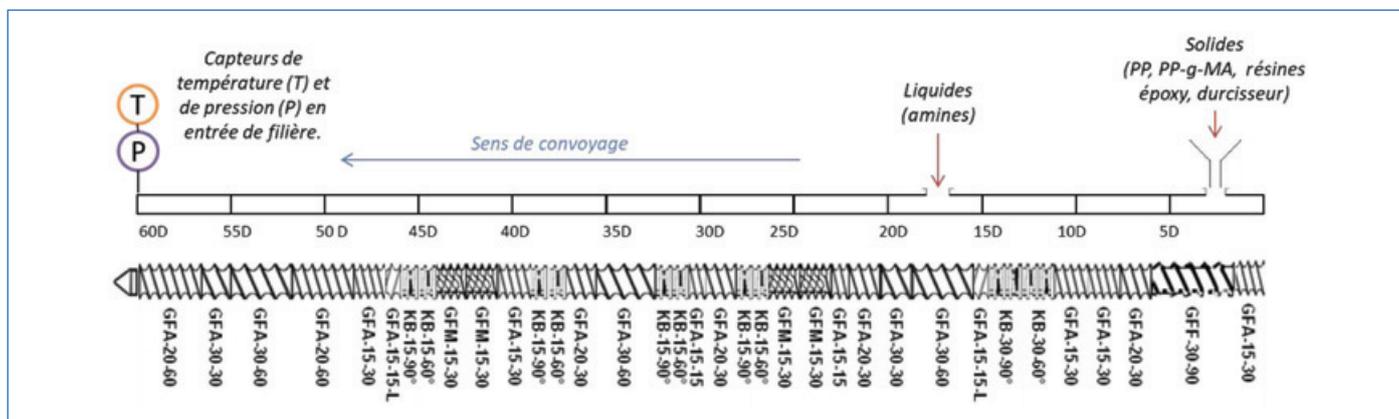


Figure 3 - Schéma du profil de vis utilisé dans l'étude.

Renforcement du polypropylène par une phase thermodurcissable

L'objectif est la dispersion d'une phase thermodurcissable (TS) dans une matrice polypropylène (PP) par polymérisation *in situ* de la phase thermodurcissable à partir d'une résine époxy et d'une amine comme durcisseur.

Ces études ont été réalisées dans le cadre d'un projet avec le groupe Total sur la base d'un brevet déposé par Hutchinson [9]. Ce brevet décrit le procédé de préparation d'un thermoplastique renforcé en dispersant un agent de renforcement réactif non miscible et qui constitue après réaction *in situ* la phase thermodurcissable. Le résultat de cette opération est un mélange polymère composé d'une phase homogène renforcée par une phase dispersée finement (< 5 mm), conduisant à une amélioration des propriétés mécaniques du polymère thermoplastique.

Plusieurs polypropylènes ont été testés pour étudier les variations de viscosité. La phase thermodurcissable est basée sur des dérivés DGEBA (bisphénol A diglycidyl éther) qui sont des composants à l'origine de résines époxy. Deux différentes résines ont été testées ainsi que trois agents durcisseurs pour former trois couples résine/durcisseur différents. Ces systèmes ont été choisis afin d'étudier l'influence de leur structure, leur masse molaire et leur nature chimique sur la génération *in situ* de la phase thermodurcissable au sein de la matrice PP. Un polypropylène greffé avec environ 1 % en masse d'anhydride maléique, PP-g-MA (PO1020 d'Exxon), a été utilisé comme agent de compatibilisation entre la matrice PP et la phase thermodurcissable. Les produits utilisés pour ces mélanges sont décrits en détail dans [10].

Les formulations ont été réalisées en une seule étape avec une extrudeuse à double vis corotative (Leistritz ZSE18, L/D = 60, D = 18 mm), dont le profil est décrit dans la figure 3.

Deux profils de température différents ont été utilisés (200 et 230 °C), ainsi que plusieurs vitesses de rotation (N = 300, 600, 450, 800 tr/min) et débits de vis (débits de sortie : 3, 5, 6, 10 kg/h) pour étudier l'influence du procédé sur les propriétés des matériaux.

Le module de Young a été déterminé par des tests de traction à une vitesse de 1 mm/min et la contrainte seuil, l'allongement à la rupture et la contrainte à la rupture ont été mesurés avec une vitesse de traction de 50 mm/min. La résistance aux chocs à température ambiante a été déterminée par test Charpy sur des échantillons entaillés.

Pour relier la formulation et les paramètres procédés aux propriétés finales, différentes méthodes d'apprentissage machine (régressions non linéaires) seront appliquées. Les

paramètres de traitement sont regroupés dans la variable dite d'entrée x :

$$x = \begin{pmatrix} \text{Vitesse de rotation [rpm]} \\ \text{Débit de sortie [kg/h]} \\ \text{Température [°C]} \\ \text{TS phase dispersée [\%]} \\ \text{rapport (PP - g - MA/TS)} \\ \text{TS stœchiométrie} \end{pmatrix}$$

tandis que les propriétés des matériaux traités sont regroupées dans la variable à cinq entrées y , comprenant le module de Young, la contrainte seuil, la contrainte à la rupture, la déformation à la rupture et la résistance au choc :

$$y = \begin{pmatrix} E \text{ [MPa]} \\ \sigma_y \text{ [MPa]} \\ \sigma_b \text{ [MPa]} \\ \epsilon_b \text{ [-]} \\ Re_{amb} \text{ [kJ/m}^2\text{]} \end{pmatrix}$$

Parmi les données expérimentales utilisées, une partie n'a pas servi à l'établissement des régressions (« training ») mais a été réservée afin de quantifier leur performance.

Différentes régressions ont été utilisées [10-13] : les réseaux de neurones (NN), le Code2Vect (C2V), la « sparse PGD » (sPGD), le « support vector machine » (SVM), les arbres de décision (D.TREE) et la méthode DMD incrémentale (iDMD) permettent de prédire des propriétés pour des variables d'entre données, avec une précision dans la prédiction de l'ordre de la variabilité des données (voir tableau I).

Tableau I - Erreurs relatives pour les différentes techniques de régression.

Erreur relative (%)	E	σ_{seuil}	σ_{rupture}	$\epsilon_{\text{rupture}}$	Re_{amb}
NN	23	24	35	100	43
C2V	15	16	22	105	37
SPGD	18	19	30	107	34
SVM	14,5	17	30	107	37
D. TREE	17	17	30	94	40
iDMD	16	17	28	96	34

L'établissement d'un modèle d'un procédé complexe pourrait servir à des fins de contrôle de procédé en temps réel, mais aussi, comme c'est le cas dans cette étude, à comprendre les principales tendances de chaque quantité d'intérêt par rapport à chaque paramètre du procédé ou de la formulation,

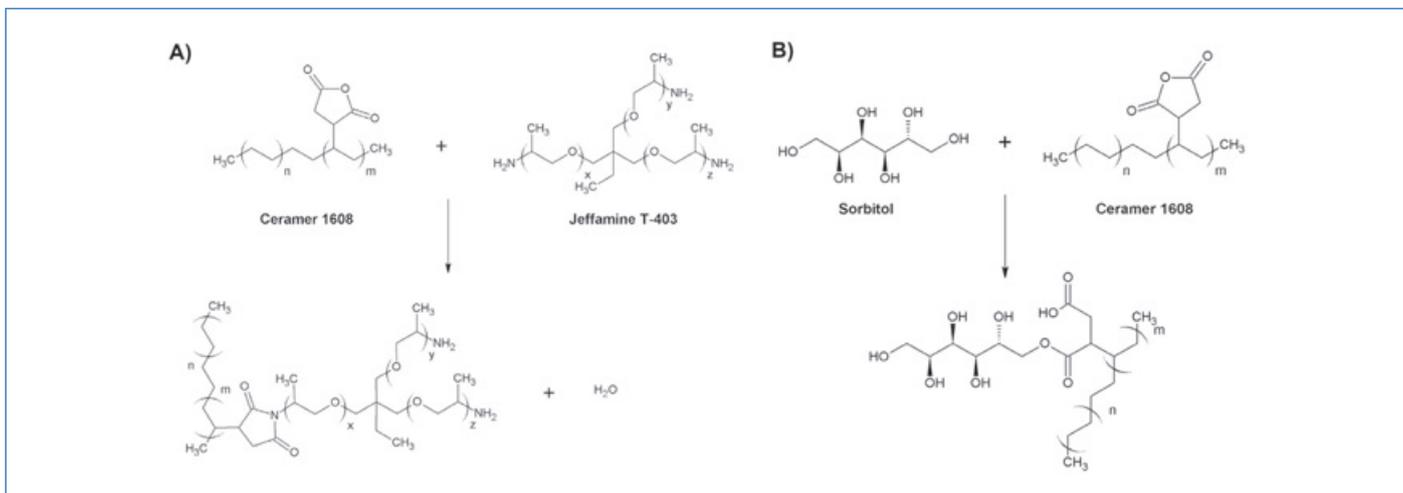


Figure 4 - A) Réaction possible entre Ceramer 1608 et la Jeffamine T-403. B) Réaction entre Ceramer 1608 et le sorbitol.

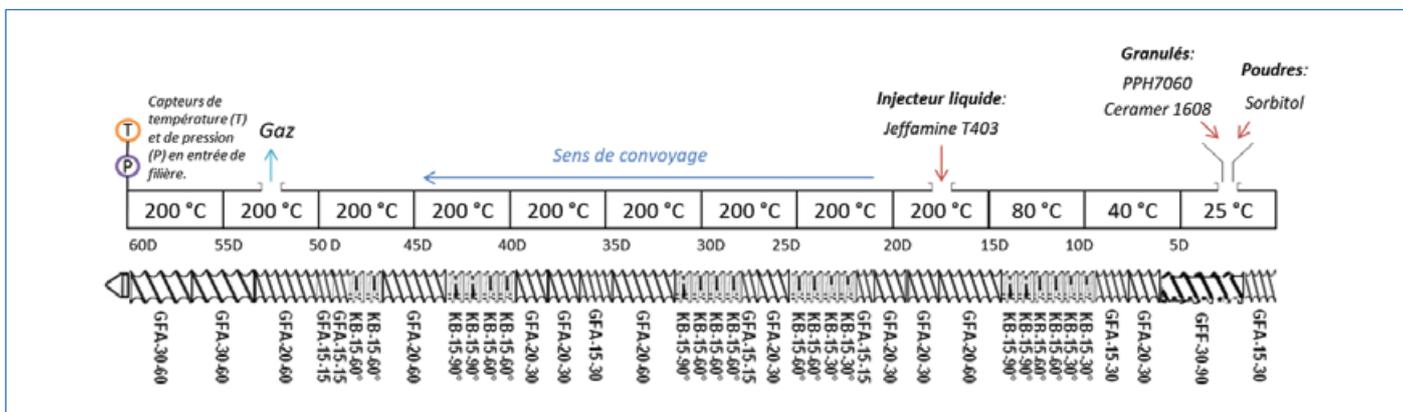


Figure 5 - Schéma de la configuration de l'extrudeuse utilisée dans l'étude.

ce qui permettrait d'optimiser le procédé et le matériau final.

Une limitation importante, inhérente aux stratégies de « machine learning », est le fait que, très probablement, d'autres facteurs non considérés ici comme paramètres d'entrée pourraient être déterminants pour exprimer les sorties sélectionnées. C'est un point intéressant qui est actuellement en développement.

Synthèse d'une phase dispersée polyéthylène réticulé

Cette étude consiste à disperser dans le PP une phase polymère polyéthylène (PE) réticulé résultant de la réaction *in situ* d'un oligomère de polyéthylène greffé PE-g-MA avec une triamine ou un sorbitol. Les réactions ont été réalisées par un procédé d'extrusion réactive en une seule étape.

Nous avons utilisé ici un système précédemment développé dans notre laboratoire dans le cadre d'une thèse de doctorat [14]. Il s'agit de la réaction entre un oligomère de PE linéaire greffé avec des dérivés d'anhydride maléique (Ceramer 1608, Baker Hughes) et un oligomère de polyétheramine trifonctionnel (Jeffamine T-403, Huntsman). La réaction donne lieu à un réseau réticulé dont la valeur du module de conservation à l'équilibre est similaire aux caoutchoucs synthétiques ($G_e \approx 5 \times 10^5$ Pa). L'objectif est donc de réaliser cette réaction *in situ* dans une matrice de PP par extrusion réactive. Le PP utilisé ici est le PPH7060 de Total. Un système similaire a également été étudié en remplaçant la triamine par un sorbitol (D(-)-sorbitol, VWR Chemicals).

Les mécanismes réactionnels, présentés dans la figure 4, sont parfaitement connus dans la chimie des polymères. Le rapport en masse Ceramer 1608/Jeffamine T-403 a été fixé à 75/25, et le rapport Ceramer 1608/sorbitol à 85/15.

Les systèmes choisis sont assez complexes par leur chimie et la solubilité des réactifs, et il est donc difficile de transcrire les conditions réelles dans une simulation comme Ludovic® en termes par exemple de formation de réseaux (conversion de la réaction) en fonction du temps et de la température. La figure 5 montre le schéma des conditions opératoires utilisées.

Les formulations du système Ceramer/Jeffamine dispersé dans le PP ont été réalisées en opérant avec des vitesses de rotation de la vis de 200 à 1 000 t/mn et un débit de sortie de 3 à 20 kg/h. Deux formulations ont été testées pour ce système avec $\phi = 15$ wt% et $\phi = 30$ wt% de phase dispersée. Concernant le système Ceramer/sorbitol, il a été dispersé à $\phi = 20$ wt% dans le PP pour des vitesses de rotation de vis à 300 et 800 tr/min et débits de sortie de 5 et 10 kg/h.

Une modélisation de ce procédé a été réalisée à l'aide du logiciel Ludovic®, un modèle d'extrusion bi-vis développé par Vergnes *et coll.* [15]. Le profil de la vis, les dimensions de l'extrudeuse et de la filière et la température du fourreau ont été définis pour correspondre à nos expériences. Concernant les propriétés de ces fluides, du fait que le logiciel ne peut pas prendre en compte la phase dispersée, et encore moins les réactions chimiques qui s'y produisent, nous avons supposé que le comportement rhéologique du mélange est

uniquement déterminé par la matrice. Par conséquent, la simulation a été réalisée en considérant une seule phase PP. Malgré les nombreuses simplifications et hypothèses impliquées dans cette simulation, les résultats obtenus numériquement pour le système Ceramer/Jeffamine sont assez proches des valeurs expérimentales et pourraient suffire dans la plupart des cas. L'hypothèse faite en considérant une phase unique et homogène semble donc ne pas altérer la précision du modèle dans ce cas.

Cependant, pour le système Ceramer/sorbitol, la simulation semble moins adaptée aux expériences et surévalue les résultats. Il apparaît donc que la phase dispersée a finalement une influence significative sur le comportement du matériau. En effet, cette réaction est plus lente et comme les viscosités des réactifs sont nettement inférieures à la viscosité du polypropylène (rapport de viscosité de 7×10^{-4} entre le Ceramer et le PP), on peut supposer que le système réactif a un effet lubrifiant avant de créer une phase dispersée de viscosité suffisamment élevée pour être dispersée dans la matrice PP. Ce phénomène a été décrit par Cassagnau *et coll.* pour différents systèmes réactifs [16]. Par conséquent, nous ne pouvons plus approximer la viscosité du matériau à la viscosité de la matrice, mais devons considérer une viscosité apparente plus faible (effet lubrifiant), du moins en début du mélange.

Finalement, il semblerait que les simulations des modélisations classiques ne soient pas parfaitement adaptées pour décrire les mélanges de polymères, en particulier les mélanges à faible rapport de viscosité.

C'est à ce niveau que la science des données et l'apprentissage machine deviennent pertinents à utiliser pour améliorer les simulations existantes. Dans cette partie, l'objectif est de tester la méthode d'hybridation données-modèle (« hybrid-twin » [17-18]) et de la comparer à des régressions basées exclusivement sur les données telles que celles utilisées dans la partie précédente.

Les données proviennent de deux sources différentes : d'une part du logiciel de simulation Ludovic®, qui seront appelées données de simulation, et d'autre part de mesures expérimentales, appelées données expérimentales. Les deux ensembles de données ont les quatre mêmes sorties à prévoir, à savoir couple, pression, puissance du moteur et température de sortie. Les données de simulation ont deux entrées, le débit et la vitesse de rotation, tandis que les données expérimentales comprennent un paramètre d'entrée supplémentaire, la phase dispersée. Ce dernier paramètre n'a pas été pris en compte dans le modèle en raison des limites du modèle Ludovic®.

Dans ce qui suit, chacun des quatre résultats aura une vérité de base et un modèle de premier ordre. La vérité de base pour le couple, la pression et la puissance du moteur sont les mesures expérimentales, alors que le modèle de premier ordre correspond aux données de simulation. Concernant la température, un défaut a été décelé au niveau de la mesure expérimentale. En effet, le thermocouple de l'extrudeuse étant trop proche de la paroi de la filière, il ne mesure pas la température réelle au cœur du matériau. Il s'est alors avéré que le logiciel Ludovic® donne des valeurs de températures plus proches de la réalité (information vérifiée au moyen d'un thermocouple manuel). Pour cette raison, pour la température, on considère que la vérité de base correspond aux données de simulation alors que les mesures expérimentales définissent le modèle du premier ordre.

L'ensemble de données expérimentales contient 47 échantillons (ou mesures). Les mêmes 47 échantillons ont été reproduits à partir de la simulation (Ludovic®). L'objectif principal est de disposer d'un modèle de régression capable d'inférer les résultats pour n'importe quel point de l'espace paramétrique. À cette fin, l'ensemble de données initial est divisé en 38 points pour construire la régression (« training ») et 9 points pour vérifier l'exactitude de la prédiction (test).

La procédure consiste à soustraire les valeurs correspondant au modèle du premier ordre à celles correspondant à la vérité de base. Une régression (sPGD ou Code2Vect) est appliquée à cette déviation. Ce faisant, on s'attend à ce que certaines corrélations soient déjà expliquées par le modèle du premier ordre facilitant la construction de la régression et ses performances. Ainsi, le modèle de la déviation devrait être plus facile à déterminer que le modèle basé exclusivement sur les données.

Le *tableau II* indique les erreurs relatives pour les techniques C2V et sPGD. Comme on peut le constater, la technique C2V pour le couple et la technique sPGD pour la puissance du moteur sont plus performantes que l'approche basée exclusivement sur les données. Il est également important de souligner que la température de sortie est plus difficilement prédite. Ce problème peut s'expliquer par le fait que les températures mesurées et calculées ne correspondent pas, l'une correspondant au centre du matériau et l'autre à la paroi de la filière.

Tableau II - Erreurs relatives pour la modélisation hybride (« hybrid-twin »).

Erreur HT (%)	Puissance moteur	Pression filière	Couple	Température filière
sPGD train	9,8	7,4	11,3	0,9
C2V train	2,4	1,6	1,3	0,2
sPGD test	13,0	6,8	12,6	0,8
C2V test	12,0	10,5	7,4	6,2

Gagner en efficacité

Nous avons illustré dans cet article l'intérêt des techniques de modélisation basées sur les données dans deux contextes différents et à forte valeur ajoutée : quand des modélisations existent mais sont très chères en temps de calcul (et du point de vue des ressources de calcul associées), et quand la complexité des matériaux et procédés rend les prédictions basées sur les modèles très incertaines. Dans les deux cas, l'option de construire et exploiter des modèles à partir de données permet de gagner de l'efficacité sans sacrifier la précision.

[1] F. Chinesta, R. Keunings, A. Leygue, *The proper generalized decomposition for advanced numerical simulations. A primer*, SpringerBriefs, Springer, 2014.

[2] F. Chinesta, A. Huerta, G. Rozza, K. Willcox, Model order reduction, in *Encyclopedia of Computational Mechanics*, 2nd ed., E. Stein, R. de Borst, T. Hughes (eds), John Wiley & Sons, 2015.

[3] F. Chinesta *et al.*, Parametric PGD based computational vademecum for efficient design, optimization and control, *Arch. Comput. Methods Eng.*, 2013, 20, p. 31-59.

[4] C. Binetruy, F. Chinesta, R. Keunings, *Flows in polymers, reinforced polymers and composites. A multiscale approach*, SpringerBriefs, Springer, 2015.

[5] R.B. Bird, C.F. Curtiss, R.C. Armstrong, O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Vol. 2: Kinetic Theory*, John Wiley & Sons, 1987.

[6] F. Chinesta, E. Abisset, *A journey around the different scales involved in the description of matter and complex systems*, SpringerBrief, Springer, 2017.

- [7] M. Doi, S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford Sciences Publications, **1986**.
- [8] A. Ammar, F. Chinesta, Direct numerical simulation of flexible molecules and data-driven molecular conformation, *Comptes Rendus Mécanique*, **2019**, 347, p. 743-753.
- [9] N. Garois, P. Sonntag, G. Martin, M. Vatan, J. Drouvroy, Procédé de préparation d'une composition thermoplastique renforcée et réactive, cette composition et son utilisation, Brevet FR2963624-B1, **2014**.
- [10] R. Ibañez *et al.*, On the data-driven modeling of reactive extrusion, *Fluids*, **2020**, 5, p. 1-23.
- [11] R. Ibañez *et al.*, A multi-dimensional data-driven sparse identification technique: the sparse proper generalized decomposition, *Complexity*, **2018**, ID 5608286.
- [12] C. Argerich, R. Ibañez, A. Barasinski, F. Chinesta. Code2Vect: an efficient heterogenous data classifier and nonlinear regression technique, *Comptes Rendus Mécanique*, **2019**, 347, p. 754-761.
- [13] A. Reille *et al.*, Incremental dynamic mode decomposition: a reduced-model learner operating at the low-data limit, *Comptes Rendus Mécanique*, **2019**, 347, p. 780-792.
- [14] M. Robert, Rheology and morphology of polyolefin/functional oligomer blends: application to the formulation of polymer materials, thèse de doctorat, **2019**.
- [15] B. Vergnes, G. Della Valle, L. Delamare, A global computer software for polymer flows in corotating twin screw extruders, *Polym. Eng. Sci.*, **1998**, 38, p. 1781-92.
- [16] P. Cassagnau, F. Fenouillot, Rheological study of mixing in molten polymers: 2-mixing of reactive systems, *Polymer*, **2004**, 45, p. 8031-40.

- [17] F. Chinesta, E. Cueto, E. Abisset-Chavanne, J.L. Duval, F. El Khaldi, Virtual, digital and hybrid twins. A new paradigm in data-based engineering and engineered data, *Arch. Comput. Methods Eng.*, **2020**, 27, p. 105-134.
- [18] D. Gonzalez, F. Chinesta, E. Cueto, Learning corrections for hyperelastic models from data, *Frontiers in Materials - Computational Materials Science*, **2019**, 6, 14.

Fanny CASTÉRAN, doctorante, **Karim DELAGE**, ingénieur d'études, **Philippe CASSAGNAU**, professeur, Université Claude Bernard Lyon 1, Ingénierie des Matériaux Polymères, CNRS, UMR 5223, Villeurbanne.

Francisco CHINESTA*, professeur, PIMM Lab/Chaire ESI Groupe, Arts et Métiers Institute of Technology, Paris.

Elias CUETO, professeur, Aragon Institute of Engineering Research, Universidad de Zaragoza, Zaragoza (Espagne).

Amine AMMAR, professeur, LAMPA, Arts et Métiers Institute of Technology, Angers.

Nicolas GAROIS, directeur R & D Polymères thermoplastiques, Hutchinson, Centre de Recherche, Chalette-sur-Loing.

*francisco.chinesta@ensam.eu

CHIMIE ET...

Déjà 22 titres dans cette collection...
Des livres à mettre en toutes les mains !



Commandez en ligne sur laboutique.edpsciences.fr

edp sciences

Les polymères et composites hautes performances

Des matériaux extrêmes pour des applications extrêmes

Résumé Les polymères hautes performances se caractérisent par une grande durabilité sous des sollicitations sévères de température, d'environnement chimique ou de contraintes mécaniques. Ils représentent une grande variété de polymères et sont présents dans de très nombreux secteurs d'application. Dans l'automobile, on les retrouve surtout dans l'environnement moteur, et pour les développements récents, dans certains constituants essentiels des batteries Li-ion ou des piles à combustible. Le marché aéronautique est le domaine des matériaux composites hautes performances. Les solutions composites therm durcissables d'aujourd'hui ont déjà permis des allègements majeurs de la structure des avions, et donc la réduction des émissions de gaz à effet de serre correspondants. L'arrivée dans ce domaine de matériaux composites hautes performances à matrices thermoplastiques devrait apporter dans le futur de nouvelles solutions pour réduire les coûts, augmenter les cadences de production des avions et faciliter leur recyclage en fin de vie.

Mots-clés Polymères hautes performances, applications automobile, matériaux composites, applications aéronautiques, mise en œuvre des composites.

Abstract High-performance polymers and composites: extreme materials for extreme applications

High performance polymers are characterized by their long life under severe temperature, chemical environment or mechanical constraints. They represent a large variety of polymers and are present in extremely diversified markets. In automotive, they mainly find applications under the hood and, for recent developments, as key components in such systems as Li-ion batteries or hydrogen fuel cells. Aeronautics is the realm of high-performance composites. Today's thermoset composite solutions have already brought major reductions in the airplane weight and in the corresponding greenhouse gas emissions. The emergence in this market of high performance thermoplastic composite materials should provide for the future new solutions to reduce the cost and increase the planes production rate, as well as facilitate recycling at their end-of-life.

Keywords High performance polymers, automotive applications, composite materials, aeronautic applications, processing of composite materials.

Les polymères hautes performances : des compositions et performances variées

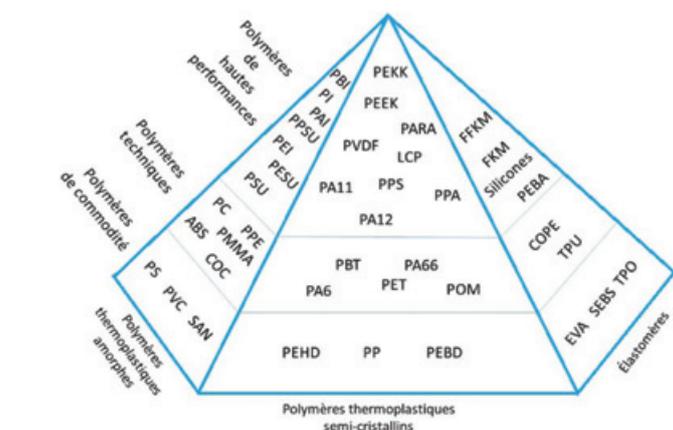
Les polymères hautes performances se distinguent des polymères de grande diffusion et des polymères techniques par leur grande durabilité lorsqu'ils sont soumis à des sollicitations sévères, telles que des températures élevées, un environnement chimique agressif ou de fortes contraintes mécaniques. La dénomination « polymères de hautes performances » recouvre une très grande variété de compositions chimiques et de types de performances. Les principales familles de polymères dans cette catégorie et le sigle qui leur correspond sont donnés en *figure 1*.

Presque toutes les familles de polymères hautes performances commercialisées actuellement ont été introduites sur le marché avant les années 1990 ; le domaine reste néanmoins un secteur majeur de l'innovation en science des polymères car de nouvelles applications et de nouveaux besoins apparaissent sans cesse. Les performances atteintes par chacune des familles de polymères continuent donc d'évoluer en permanence pour répondre à ces nouveaux besoins par la mise au point de nouvelles compositions, obtenues soit via une modification de la structure moléculaire du polymère (par copolymérisation ou greffage chimique), soit via sa formulation avec des additifs, des charges minérales ou des fibres de renfort, soit encore via une association avec d'autres polymères en alliage ou en structures multicouches.

Matériaux thermoplastiques semi-cristallins ou amorphes

Une première catégorie de polymères hautes performances est représentée par des matériaux thermoplastiques semi-cristallins ou amorphes, dont une caractéristique essentielle est de présenter des températures limites d'utilisation en continue élevées (> 100 °C sur plusieurs années). Le plus souvent, cette résistance à la température est apportée en introduisant des cycles aromatiques dans la structure de la chaîne macromoléculaire, comme par exemple avec les polyphthalamides (PPA), le PPS (polysulfure de phénylène), les poly(aryl-éther-cétones) (PAEK) comme le PEEK ou le PEKK, voire des polycycliques comme dans le cas de certains polyimides ou des polymères cristaux liquides (LCP) [1]. En plus de la résistance en température, ces polymères présentent toujours d'autres caractéristiques complémentaires indispensables pour l'application particulière considérée, comme la résistance aux composés chimiques agressifs (polymères semi-cristallins) et/ou une résistance intrinsèque au feu, des propriétés électriques particulières, etc.

C'est l'existence d'une grande variété dans les profils de performances requis par les applications qui justifie une telle diversité de polymères ; dans ce domaine de la haute performance, on est proche du « sur mesure ». La production mondiale de l'ensemble de ce type de polymères thermoplastiques « hautes températures » a été d'environ 350 000 tonnes en 2018, soit 0,1 % seulement du volume des polymères produits cette même année, et le marché concerné par une composition particulière d'un polymère hautes performances



ABS	Copolymère acrylonitrile, butadiène, styrène
COC	Copolymères cyclo-oléfinés
COPE	Copolymère séquencé polyester-polyéther
EVA	Copolymère éthylène-acétate de vinyle
FFKM	Copolymères perfluorés élastomères
FKM	Copolymères fluorés élastomères
LCP	Polymère cristal liquide
PA 11	Polyamide 11
PA 12	Polyamide 12
PA 6	Polyamide 6
PA 66	Polyamide 6-6
PAI	Polyamideimide
PARA	Polyarylamide
PBI	Polybenzimidazole
PBT	Poly(butylène-téréphtalate)
PC	Polycarbonate
PEBA	Copolymère séquencé polyamide-polyéther
PEBD	Polyéthylène basse densité
PEEK	Poly(éther-éther-cétone)
PEHD	Polyéthylène haute densité
PEI	Polyétherimide
PEKK	Poly(éther-cétone-cétone)
PESU	Polyéthersulfone
PET	Poly(éthylène-téréphtalate)
PI	Polyimide
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
POM	Polyacétal
PP	Polypropylène
PPA	Polyphthalamide
PPE	Oxyde de polyphénylène
PPS	Sulfure de polyphénylène
PPSU	Poly(phénylène sulfone)
PS	Polystyrène
PSU	Polysulfone
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVDF	Fluorure de polyvinylidène
SAN	Poly(styrène-acrylonitrile)
SEBS	Copolymère séquencé (styrène-éthylène butène- styrène)
Silicoes	Polysiloxanes
TPO	Élastomère thermoplastique oléfinique
TPU	Polyuréthane thermoplastique

Figure 1 - Les principaux polymères thermoplastiques selon leurs performances.

n'est qu'exceptionnellement supérieur à 1 000 tonnes/an au niveau mondial [2-3] (voir *tableau I*).

Polymères fluorés

Cette autre famille de polymères hautes performances a une production annuelle de l'ordre de 320 000 tonnes en 2018, dont environ 50 % de PTFE. Les autres polymères majeurs de cette famille sont le PVDF et le FEP (copolymère éthylène-propylène fluoré). Ces polymères présentent des propriétés de surface et des résistances aux rayonnements UV exceptionnelles et sont donc souvent utilisés dans les revêtements de

Tableau I - Consommation mondiale des principaux polymères thermoplastiques de hautes performances (selon ¹: [2]; ²: [3]).

*inclus les PA 4-6, MXD-6 et PPA.

Polymère	Consommation mondiale en 2018 (milliers de tonnes)
Polyamides hautes performances* ¹	156
PPS ¹	86
PSU ¹	57
LCP ¹	31,9
PEI ¹	18,9
PAEK (PEEK, PEKK...) ¹	7
PTFE ²	171
PVDF ²	50,6
FEP ²	30,7

protection (*figure 2*). Ils sont également résistants au feu et à beaucoup d'agents chimiques ; le PVDF (produit notamment par Arkema dans son usine de Pierre-Bénite (69)) trouve donc par exemple des applications comme gaine interne d'étanchéité dans des flexibles d'exploitation pétrolière offshore où il est exposé pendant des durées allant jusqu'à plusieurs dizaines d'années à des températures élevées et à un contact direct avec un milieu chimique particulièrement agressif. Deux applications d'actualité du PVDF sont, d'une part, la protection externe de l'arrière des panneaux photovoltaïques – qui met à profit l'excellente résistance aux UV du PVDF et sa capacité à être mis en forme sous forme de films très fins (quelques micromètres d'épaisseur sur de très grandes surfaces) –, et d'autre part, son utilisation comme liant de cathode dans les batteries Li-ion, qui met à profit la grande stabilité électrochimique du PVDF dans les conditions de fonctionnement de la batterie et sa solubilité dans les solvants utilisés dans le procédé de fabrication des électrodes de ces batteries.

Résines thermodurcissables à haute résistance en température

Ce sont généralement des résines époxydes particulières, réticulées avec des durcisseurs multifonctionnels, conduisant à des structures chimiques tridimensionnelles présentant des températures de transition vitreuse pouvant atteindre 180 °C. De telles résines époxydes sont par exemple utilisées comme matrices de composites carbone pour la construction aéronautique (voir plus loin).

Polymères « thermostables »

Pour des matériaux utilisés en continu à des températures au-delà de 200 °C, il existe des polymères dits « thermostables », qui présentent typiquement des durabilités de 30 000 heures à 220 °C en continu, 500 heures à 300-320 °C, 100 h à 400 °C. Ce sont des polymères dont la structure moléculaire comporte un pourcentage élevé de cycles aromatiques rigides tels les polyimides aromatiques ou les polyamides aromatiques (ex. Kevlar®), les polybismaléimides (BMI), les polybenzimidazoles (PBI) [4]. Leurs utilisations sont limitées ou très spécifiques (exemple de la fibre pour le Kevlar®) du fait de leurs conditions particulières de mise en œuvre, souvent très éloignées des procédés de mise en œuvre classiques des thermoplastiques.



Figure 2 - Le PVDF Kynar 500® d'Arkema, introduit en 1965, confère aux revêtements une durabilité exceptionnelle face aux intempéries et une capacité de rétention des couleurs pendant plusieurs dizaines d'années. Il est utilisé pour protéger des réalisations architecturales emblématiques à travers le monde telles que la pyramide du Louvre (à gauche), le toit du court central de Wimbledon, la Perle de l'orient à Shanghai (à droite), le Renaissance Center à Detroit.

Autres familles

Il faut enfin mentionner les **élastomères hautes performances**, principalement les **élastomères silicones (polysiloxanes)** [5], utilisés dans de très nombreux domaines dont l'électronique et l'automobile grâce à la stabilité de leurs propriétés (ils conservent par exemple des propriétés d'élastomères jusqu'à 180-200 °C pendant plusieurs années), leur inertie chimique, leurs propriétés de surface.

Les **élastomères fluorés** sont une autre famille d'élastomères réticulés très performants, utilisés en particulier pour produire des joints résistant à des produits chimiques agressifs jusqu'à des températures élevées.

Dans ce domaine des élastomères de performance, Arkema a choisi d'introduire sur le marché une famille de copolymères multi-séquence polyamides-polyéther, commercialisée sous la marque Pebax® (voir encadré 1). Ces polymères trouvent aujourd'hui de très nombreuses applications, notamment dans le domaine des équipements sportifs haut de gamme, du fait de leurs propriétés dynamiques exceptionnelles dans une large gamme de température.

Applications dans l'automobile

La construction automobile est un secteur majeur d'applications pour de nombreux polymères hautes performances, même si, en raison de leur coût, les **pièces** réalisées sont généralement **de petites dimensions**, comme des joints, des rondelles, des roulements, des petites pièces pour les boîtes de vitesse, les systèmes de freinage, etc. Certains polymères de hautes performances sont également utilisés sous forme de revêtements.

Un autre domaine d'application majeur est celui de la **distribution des fluides** (carburant, liquides de refroidissement, huile, etc.), domaine dans lequel les tuyaux métalliques sont avantageusement remplacés par des canalisations en polymères relativement souples, ce qui permet un montage facilité des ensembles de canalisations tout en conduisant à un gain de poids très significatif. C'est dès 1956 qu'est apparu sur la DS Citroën le premier circuit de distribution de carburant en polyamide-11 Rilsan® (voir encadré 2). Le choix d'un polyamide aliphatique à longue chaîne pour cette application est justifié par sa facilité de mise en forme (par extrusion de tube à grande vitesse suivie d'un thermoformage et du soudage des raccords), mais aussi par ses propriétés mécaniques, son excellent comportement à très basse température, en

Encadré 1

Le Pebax®

L'idée du Pebax® naît en 1972 d'une rencontre entre Jean Minoux (président du GFP, Groupement Français d'Études & d'Applications des Polymères, entre 1986 et 1988), alors directeur R & D de la société ATO Chimie, et le professeur Ernest Maréchal (président du GFP entre 1989 et 1991), alors professeur de chimie macromoléculaire à l'Institut National de Chimie Industrielle de Rouen.

Jean Minoux fait part du besoin de développer des polyamides aliphatiques souples sans recourir à la formulation avec un plastifiant organique et Ernest Maréchal décrit la recherche et les innovations de l'époque sur les polycondensats séquencés. Gérard Deléens, le thésard recruté pour étudier la synthèse des PEBA [9], ensuite employé en R & D chez ATO Chimie, a accompagné leur transfert vers une production industrielle. Il suivra aussi leur commercialisation quelques années après son embauche en tant que responsable de cette activité.

Encadré 2

Le Rilsan®

Le polyamide-11 (Rilsan®)*, un polyamide aliphatique à longue chaîne 100 % biosourcé (issu de l'huile de ricin) commercialisé par Arkema depuis plus de soixante-dix ans, doit son classement parmi les polymères de hautes performances, non pas à sa résistance à des températures très élevées (il fond à 186 °C) mais au fait qu'il présente un profil de propriétés physiques, physico-chimiques et mécaniques sans point faible, associé à une mise en œuvre aisée et à certaines caractéristiques uniques comme un excellent comportement à très basse température (-60 °C), notamment en résistance aux chocs et déformabilité, et une bonne résistance à l'hydrolyse, aux carburants, aux produits pétroliers et à certains sels.

*Voir l'histoire du Rilsan® : www.academie-technologies.fr/blog/categories/publications-de-l-academie/posts/le-rilsan-pierre-castillon

particulier en résistance aux chocs, sa résistance et sa bonne imperméabilité au carburant, sa résistance au vieillissement sous contrainte en présence des sels de déneigement. L'utilisation des polyamides aliphatiques hautes performances s'est largement répandue depuis à travers le monde pour cette application et plus généralement pour les systèmes de distribution de fluides (figure 3). Face aux solutions métalliques,

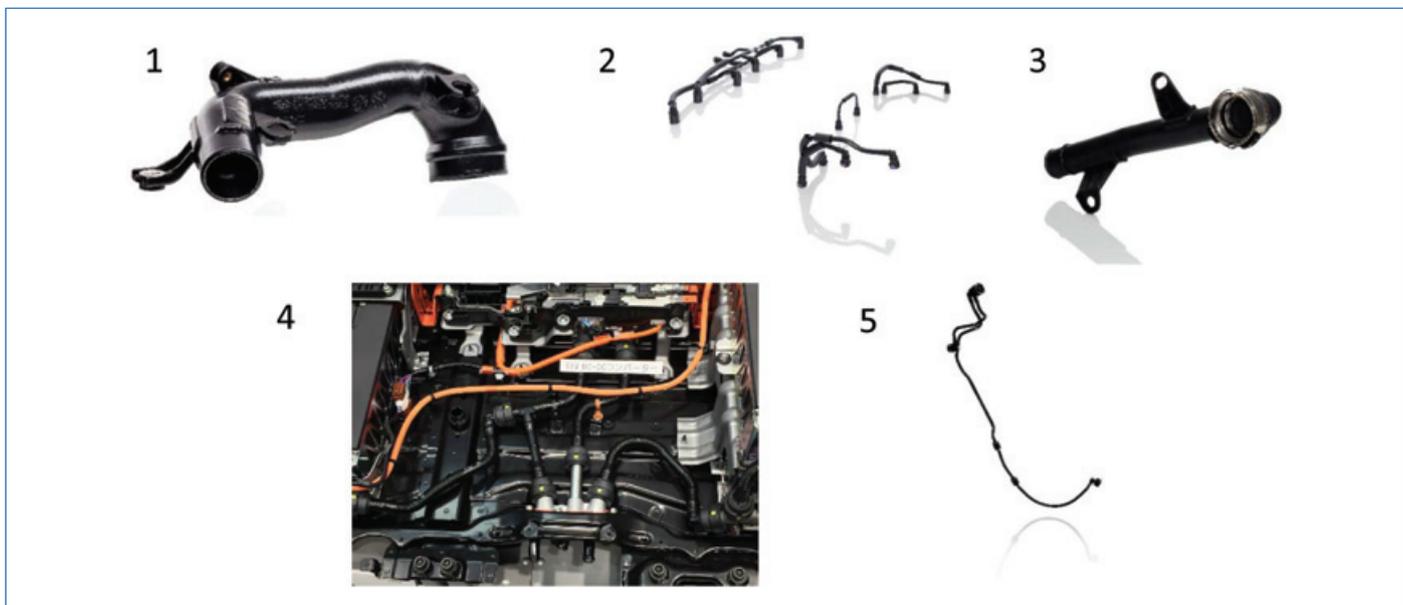


Figure 3 - Exemples d'utilisation de polyamides hautes performances pour les circuits de distribution de fluides ou de refroidissement dans l'automobile (Rilsan® ou Rilsan® HT) : 1) admission d'air (Nissan Juke) ; 2) refroidissement batterie (Hyundai Kona) ; 3) admission d'air (Geely NL-3) ; 4) refroidissement batterie (Honda Clarity PHEV) ; 5) ligne dégazage (Mercedes Classe C 220 Bluetec et CDI). Crédit photos : Photos Arkema (1-3, Mazodier), (4, Ogata), (5, Capa), DR.

des gains de poids allant jusqu'à 70 ou 80 % et des gains de coût allant jusqu'à 50 % ont été démontrés.

L'évolution de la composition des carburants, avec l'introduction d'une part de molécules oxygénées (alcool, esters), et les nouvelles réglementations relatives aux émissions de composés volatils ont conduit à proposer des canalisations à parois multicouches pour permettre d'atteindre les performances d'imperméabilité requises. Des tubes polyamide avec une couche interne en PVDF ont par exemple été commercialisés (solutions Rilperm® d'Arkema) [6]. Cette approche d'association en structures multicouches de plusieurs polymères de performance ou d'un polymère de performance avec un polymère technique, voire avec un polymère de commodité, pour répondre à un besoin fonctionnel particulier ou pour optimiser la performance technico-économique de la solution s'est largement développée ces deux dernières décennies dans le secteur automobile.

L'évolution technologique des moteurs thermiques ces dernières années, rendue nécessaire pour réduire les émissions de CO₂ des véhicules, a conduit à l'élévation des températures dans l'environnement moteur. La tenue en température des polyamides-11 ou -12 n'est plus suffisante pour répondre à tous les besoins de transport de fluides dans ces environnements. Dans une approche typique des développements dans le domaine des polymères de hautes performances, un nouveau matériau a été introduit permettant de réaliser des canalisations avec une souplesse et des propriétés mécaniques et de résistance chimique proches de celles de ces polyamides aliphatiques, mais capable de résister à des températures jusqu'à 220 °C (ou 175 °C dans l'air en présence d'acide et 135 °C en présence de liquides de refroidissement). Ce nouveau produit Rilsan® HT a été obtenu par Arkema par la double approche de la copolymérisation (permettant l'introduction de cycles aromatiques dans la chaîne macromoléculaire polyamide aliphatique) et de la formulation [7].

L'électrification des véhicules fait apparaître de nouveaux besoins ; il est par exemple nécessaire de maîtriser la température des batteries Li-ion et donc de disposer de systèmes

de refroidissement (figure 3), de même pour les convertisseurs AC/DC.

Plus globalement, il faut considérer l'ensemble des besoins liés aux futurs véhicules qui seront plus électriques, mais aussi plus autonomes et plus connectés. Ceci ouvre de nombreuses opportunités pour les polymères hautes performances, que ce soit du fait des systèmes électriques (bobinages moteurs, câbles, redresseurs de courant, etc.), des batteries, des piles à combustible (si l'hydrogène est la solution retenue pour le long terme), de l'électronique, des systèmes de capteurs.

Concernant les batteries, le PVDF est le polymère de choix pour les liants de cathodes et pour certains éléments des séparateurs des batteries Li-ion. Pour les piles à combustible, un élément clé est la membrane échangeuse de protons qui est aujourd'hui réalisée avec un copolymère perfluoré, issu du PTFE, porteur de groupes acide sulfonique (par exemple le Nafion® de Du Pont). Un autre besoin clé pour les véhicules électriques basés sur les piles à combustible est la nécessité de disposer de réservoirs d'hydrogène résistant à des pressions très élevées (700 bar) sans alourdir exagérément le véhicule ; seules des solutions à base de matériaux composites carbone peuvent permettre de répondre à ce besoin.

Les matériaux composites hautes performances

Les matériaux composites à matrice organique associent une matrice polymère thermodurcissable ou thermoplastique avec des fibres de renfort. On parle généralement de composites hautes performances quand les fibres de renfort sont continues (par opposition aux polymères formulés par mélange avec des fibres de renfort coupées) et que la matrice est un polymère de hautes performances.

Le développement des matériaux composites est intimement lié au besoin croissant d'allègement des structures, en lien avec les objectifs de réduction des émissions de gaz à effet de serre. Leur module spécifique, rapportant leur rigidité à leur faible densité, peut typiquement permettre des gains de poids de 30 % par rapport à l'aluminium et de plus de 50 % par rapport à l'acier (tableau II). Un autre avantage majeur des

Tableau II - Caractéristiques de base typiques de composites à renfort continu de fibre de verre ou de carbone vs l'acier et un alliage d'aluminium.

Nature de matériaux	Densité	Module d'élasticité E (GPa)	Résistance en traction (MPa)
Acier	7,85	210	400
Alliage d'aluminium	2,7	70	250
Composite carbone	1,6	100	1 000
Composite verre	1,8	25	300

composites par rapport aux métaux est leur excellente résistance à la fatigue. Ce sont donc des matériaux de choix pour aider à répondre aux nouvelles contraintes environnementales dans le domaine des transports, mais ils ont aussi révolutionné certains secteurs comme celui des équipements sportifs ou du nautisme. Ils ont enfin permis l'émergence de nouveaux secteurs, notamment celui de l'éolien qui est devenu en deux décennies leur principal domaine d'application, avec environ 1 million de tonnes de composites utilisés en 2019 pour la fabrication des pales et des nacelles. Les pales d'éoliennes marines les plus récentes sont des structures de plus de 110 mètres de long principalement réalisées en composite verre/époxyde. On a néanmoins de plus en plus recours à des raidisseurs internes en composites carbone pour limiter les déformations en flexion de ces pales gigantesques. Dans le domaine du transport, le secteur majeur d'utilisation des composites hautes performances est l'**aéronautique** [8]. Les matériaux composites représentent par exemple 50 % du poids d'un Boeing 787 et 50 % de celui d'un Airbus A350. Le fait le plus marquant sur cette dernière génération d'avions étant l'utilisation des composites carbone plutôt que d'alliages d'aluminium pour la réalisation du fuselage.

Pour l'automobile, l'usage de ces matériaux est uniquement réservé aux véhicules de sport ou de très haut de gamme, le coût des matériaux composites hautes performances mais aussi le temps nécessaire à la fabrication des pièces avec ces matériaux n'étant pas compatibles aujourd'hui avec la production des véhicules de grande série.

Les résines hautes performances utilisées comme matrices pour les composites structuraux pour applications en aéronautique sont très majoritairement des résines époxydes de haute température de transition vitreuse. Les composites à matrice thermoplastique ne sont encore qu'au début de leur développement dans ces applications.

Les polymères thermoplastiques utilisables pour répondre aux cahiers des charges sévères de l'aéronautique sont aujourd'hui le PPS, le PEI et les poly aryl éther cétones (PEEK

ou PEKK) du fait des contraintes de température, de résistance chimique aux fluides aéronautiques comme le Skydrol® et de résistance au feu. Pour les composites thermoplastiques destinés à la fabrication de pièces de structure, le choix se porte vers les matrices semi-cristallines PPS, PEEK ou PEKK.

Les **propriétés mécaniques** des composites étant essentiellement apportées par les fibres de renfort (*tableau III*), les composites aéronautiques présentent en général des taux de fibres très élevés, typiquement 60 % en volume du matériau. Le rôle de la matrice polymère est de lier les fibres et d'assurer une transmission optimale des contraintes mécaniques appliquées sur la pièce vers les fibres de renfort. L'adhésion entre les fibres de renfort et la matrice organique joue donc un rôle important dans les performances du matériau.

Un autre point essentiel pour les performances et la durabilité des pièces est l'absence de défauts, notamment de microvides. Ce besoin influe fortement sur les procédés de réalisation des pièces composites. Le procédé le plus répandu repose sur une première étape de réalisation de semi-produits fibreux fins (typiquement < 300 µm d'épaisseur) qui se présentent sous forme de nappes de fibres unidirectionnelles ou de tissus, imprégnés avec la matrice polymère – on désigne ces semi-produits par le terme de « pré-imprégnés ».

Dans le cas des composites carbone/époxyde, l'imprégnation se fait lorsque la résine et le durcisseur n'ont pas encore réagi ; la viscosité du mélange est alors bien inférieure au Pa·s, ce qui facilite le mouillage des fibres par la résine et l'élimination des défauts, bulles d'air en particulier. Après l'étape d'imprégnation, une polymérisation partielle de la résine époxyde est menée pour augmenter sa viscosité jusqu'à obtenir un matériau composite pré-imprégné manipulable ; ce semi-produit est alors stocké à froid pour éviter que la réaction de polymérisation ne se poursuive.

L'imprégnation de nappes de fibres ou de tissus fins par un polymère thermoplastique est plus difficile car la viscosité du polymère à l'état fondu est très élevée (en général > 10⁵ Pa·s). Pour l'imprégnation par voie directe, on doit donc appliquer des pressions élevées à des températures supérieures au point de fusion du polymère, ce qui nécessite des équipements très coûteux pour un polymère de haut point de fusion. Une voie préférée pour la préparation des pré-imprégnés carbone/PEEK ou carbone/PEKK est de réaliser un mélange intime entre les nappes de fibres et des poudres fines de polymères sous forme solide et de procéder seulement ensuite à l'imprégnation en portant la température au-delà du point de fusion du polymère.

Dans l'étape finale du procédé de fabrication, les plis fins de pré-imprégnés sont empilés en optimisant l'orientation des fibres des différents plis en fonction des contraintes

Tableau III - Les fibres de renfort utilisées en aérospatial.

Type de fibre	Contrainte à rupture en traction (Mpa)	Module de traction (GPa)	Allongement à la rupture (%)	Densité
Carbone HR (haute résistance)	3 900	230	1,6	1,77
Carbone M (module intermédiaire)	5 300	300	1,8	1,78
Carbone HM (haut module)	3 900	540	0,7	1,93
Aramide	3 600	125	2,9	1,44
Verre S	4 500	73	5	2,5



Figure 4 - Production d'un panneau de fuselage de l'Airbus A350 XWB par dépose automatisée de nappe pré-impregnée unidirectionnelle carbone/époxyde dans l'usine Airbus-Nantes à l'aide du robot C2 de la société Coriolis-composites (56-Queven). Photo Coriolis-Composites, DR.

mécaniques qui seront appliquées à la pièce. Pour les pièces de très grande dimension comme des panneaux de fuselage, cette étape d'empilement se fait généralement sur un outillage en forme avec des machines de dépose automatisée (figure 4). La pièce est ensuite consolidée dans un autoclave de très grande dimension via un traitement en température sous une pression de plusieurs bars. Ce passage en température sous pression permet d'obtenir la cohésion entre les différents plis, l'élimination des défauts résiduels, ainsi que, dans le cas des résines époxyde, la polymérisation complète de la résine.

Dans le cas des résines thermodurcissables, un procédé alternatif de réalisation de pièces composites est l'infusion de résine ou RTM (« resin transfer molding »). Dans ce type de procédé, le renfort fibreux complet de la pièce est d'abord construit par empilement de nappes de fibres ou de tissus secs, voire pour les technologies récentes et les pièces très fortement sollicitées mécaniquement, via un tissage direct du renfort en 3D. Dans une seconde étape, l'air est évacué de la préforme obtenue par application d'un vide puis la résine liquide réactive est injectée pour imprégner le renfort. La pièce est alors finie dans une étape de cuisson sous pression. Un exemple récent de réalisation de pièces par tissage 3D et injection de résine en technologie RTM est celui des aubes

fan du rotor d'entrée du moteur LEAP de CFM International (Safran/GE) qui équipe par exemple l'A320 Neo (figure 5). Cette technologie d'injection directe de résine dans le renfort sec n'est pas applicable aux matrices thermoplastiques hautes performances du fait de leur viscosité à l'état fondu beaucoup trop élevée. Arkema développe sous la marque Elium® une gamme de résines acryliques réactives, polymérisables par voie radicalaire, utilisables pour la production de pièces en composites à matrices thermoplastiques et renforts fibreux continus par les procédés réservés habituellement aux composites à matrice thermodurcissable comme les procédés d'infusion de résine ou de RTM décrits ci-dessus. Les applications visées sont principalement l'éolien, l'automobile, le ferroviaire et le bâtiment. Les performances actuelles de résistance en température et de résistance au feu de ces matrices thermoplastiques acryliques ne permettent néanmoins pas d'envisager des applications en aéronautique pour la fabrication des structures primaires.

Les composites thermoplastiques : le futur pour l'aéronautique ?

Comme l'automobile, le secteur aéronautique est sous forte pression pour réduire ses émissions de gaz à effet de serre. L'objectif d'un avion « décarboné » pour 2035 affiché dans le plan de relance post-Covid 19 de l'aéronautique française va pousser l'industrie à saisir toutes les opportunités technologiques pour atteindre cet objectif. Du fait de leur contribution importante déjà prouvée à la réduction du poids des avions, on peut penser que la pénétration des matériaux composites hautes performances va se poursuivre. D'autres facteurs doivent néanmoins être considérés pour définir les solutions-matériaux de demain. Parmi ceux-ci, les aspects coûts de revient et recyclage sont fondamentaux.

Les matériaux hautes performances utilisés en aéronautique sont par essence des matériaux produits en petit volume ; les possibilités de baisse de prix – qui en général accompagnent les changements d'échelle dans les quantités produites – sont donc limitées. Mais le prix du matériau de base ne représente qu'une partie du coût de revient des pièces, les procédés de production et d'assemblage des sous-ensembles sont aujourd'hui peu productifs et encore assez peu automatisés. Les très nombreux contrôles qualité effectués à chaque étape de production des pièces composites contribuent aussi fortement aux coûts finaux. L'adoption des composites à matrice



Figure 5 - Aube fan du moteur LEAP A1 (CFM International) réalisée par tissage 3D de fibres de carbone puis injection de résine époxyde en technologie RTM (« resin transfer molding »). Photos Safran, DR.

thermodurcissable a déjà permis de réduire de manière significative le nombre de pièces à fabriquer (donc à contrôler et à assembler) par rapport à une construction en métal, mais il reste beaucoup à faire pour fiabiliser les procédés afin de réduire les besoins de contrôle des pièces a posteriori sans compromettre la sécurité.

Les composites à matrice thermoplastiques peuvent apporter des solutions nouvelles pour réduire les coûts et faciliter le recyclage des matériaux. Des travaux de R & D sont menés actuellement sur l'utilisation des composites thermoplastiques de hautes performances, notamment pour ce qui concerne la France au sein de la filière « Composites thermoplastiques pour l'aéronautique » animée par le Groupement des industries françaises aéronautiques et spatiales, GIFAS. Ces travaux visent à développer de nouveaux matériaux composites thermoplastiques et de nouveaux procédés de fabrication de pièces ne nécessitant pas d'investissements lourds dans des autoclaves et permettant d'atteindre des cadences de production des avions nettement plus élevées qu'aujourd'hui. La société Hexcel, leader des composites carbone pour l'aéronautique, producteur (notamment en France) de fibres de carbone, de renforts tissés et de composites pré-impregnés, et la société Arkema, productrice (en France également) du polymère hautes performances PEKK (Kepstan®), ont initié en 2018 un partenariat stratégique pour la mise au point de pré-impregnés thermoplastiques carbone/PEKK optimisés répondant aux besoins techniques et économiques pour la réalisation des pièces structurales des avions. Un autre objectif de recherche est de mettre à profit le comportement des matrices thermoplastiques pour réaliser l'assemblage final des sous-ensembles composites par simple soudage et développer les techniques de recyclage des matériaux composites, chutes de production comme matériaux récupérés en fin de vie de l'avion.

Demain, recyclables et durables ?

Dans les dernières décennies, les polymères et les composites de hautes performances ont contribué au progrès dans de très nombreux secteurs : les transports, l'électronique, le médical, la sûreté, etc. Continuer d'innover dans ces matériaux pour améliorer sans cesse leurs performances, augmenter leur fonctionnalité, simplifier leur mise en œuvre, est indispensable pour permettre l'émergence de nouvelles solutions pour résoudre les problèmes sociétaux et environnementaux auxquels nous faisons face. La légèreté intrinsèque de ces

matériaux a déjà permis de substituer les métaux dans de très nombreuses applications, permettant l'allègement des structures et la réduction des émissions qui l'accompagne ; ces substitutions vont se poursuivre.

Les polymères et composites de hautes performances représentent des volumes de matériaux relativement faibles. Ils ont une grande longévité et des applications extrêmement diverses, le plus souvent dans des objets complexes ; leur recyclage en fin de vie des objets est donc difficile. Néanmoins, malgré cette complexité, leur valeur élevée doit permettre le développement de solutions techniques et de filières de recyclage économiquement viables. Des initiatives ont déjà été prises dans cet esprit, comme le programme « Virtucycle™ » d'Arkema qui vise le développement d'une filière de recyclage pour ses polymères de hautes performances polyamides et PVDF.

Par ailleurs, les démarches de conception d'une application prenant en compte l'ensemble du cycle de vie deviennent la norme, ce qui peut – notamment dans des secteurs comme celui du transport – fortement orienter les choix technologiques vers les solutions et les matériaux plus aisément recyclables. Ceci devrait à l'avenir favoriser le développement des polymères et composites hautes performances thermoplastiques face à leurs homologues thermodurcissables.

[1] D. Kyriacos, High temperature engineering polymers, Chap. 21, in *Brydson's Plastic Materials*, M. Gilbert (ed.), Butterworth Heinemann, 2017, p. 545-615.

[2] Specialty Polymers Update Program, Thermoplastics, High Performance, IHS Markit, 2018.

[3] Chemical Economics Handbook, Fluoropolymers, IHS Markit, 2019.

[4] B. Sillon, in *Matériaux Polymères. Enjeux et Perspectives*, OFTA, Masson, 1995.

[5] *Concise Encyclopedia of High Performance Silicones*, A. Tivari, M.D. Soucek (eds), Wiley, 2014.

[6] S. Lorek, P. Bussi, P. Renouard, PVDF adhesion binder, use thereof as a barrier material, and resulting materials, Brevet WO 95/11947, 1995.

[7] T. Briffaud, P. Blondel, Chain-terminated semi-aromatic polyamide, Brevet WO 10/015785, 2010.

[8] J. Cinquin, Les composites en aérospatiale, dossier *Plastiques et Composites*, Techniques de l'Ingénieur, AM5645, 2002.

[9] Thèse G. Deléens, Université de Rouen, 1975.

Michel GLOTIN,

Directeur scientifique Matériaux, Arkema.

*michel.glotin@arkema.com

L'actualité chimique
Découverte

Vers une chimie douce bio-inspirée !

lactualitechimique.org

Rubrique AC Découverte pour les lycéens, étudiants et enseignants

Les polymères dans la santé

Approches diagnostiques, thérapeutiques et théranostiques

Résumé Cet article présente un panorama de l'utilisation des polymères dans la santé, particulièrement dans les domaines du diagnostic, de la thérapie et du théranostic, et explicite comment les polymères y jouent des rôles variés, aussi bien de support, d'enveloppe protectrice, de vecteur ou de marqueur. Souvent, il ne suffit pas que le polymère soit biocompatible, voire dans certains cas biodégradable ; il doit aussi permettre l'amélioration des performances de l'application en termes d'efficacité et/ou de sensibilité, de spécificité, de reproductibilité, de robustesse. Enfin, les principaux défis à relever à l'avenir dans ces différents domaines sont présentés.

Mots-clés Nanomédecine, diagnostic *in vitro*, imagerie *in vivo*, théranostic, vectorisation, nanoparticules, polymères hydrosolubles, dendrimères.

Abstract **Polymers for healthcare: diagnostic, therapeutic and theranostic approaches**

This article presents an overview of the use of polymers in the field of healthcare, focusing on diagnostics, therapeutics and theranostics, and explains how polymers can play various roles, such as support, protective envelope, vector or label. Polymers should not only be biocompatible or, in some cases, biodegradable; they should also enable improvement of the application performance, in terms of efficiency and/or sensitivity, specificity, reproducibility, robustness. The main challenges for the future in these different areas are finally presented.

Keywords Nanomedicine, *in vitro* diagnostics, *in vivo* imaging, theranostics, vectorization, nanoparticles, water-soluble polymers, dendrimers.

L'actualité du printemps 2020, monopolisée par la crise de la COVID-19, a révélé entre autres des besoins en tests de diagnostic fiables ainsi qu'en stratégies thérapeutiques efficaces. Depuis plus de cinquante ans, de nombreux systèmes polymères ont été synthétisés/utilisés en vue d'applications dans le domaine de la santé. Dans cet article, nous présentons un panorama de l'utilisation des polymères pour des approches diagnostiques ou thérapeutiques, voire comme c'est désormais souvent le cas, des approches combinant les deux – ce que l'on appelle le théranostic. Nous essaierons de comprendre comment les enjeux d'aujourd'hui orientent les directions futures de la recherche dans ces différents domaines. Notons que des polymères sont développés dans bien d'autres domaines en lien avec le vivant, comme les biomatériaux pour la médecine régénérative ou la dermo-cosmétique, mais ceux-ci ne seront pas traités ici.

Notons aussi que de nombreuses familles de polymères sont utilisées pour des applications diagnostiques et/ou thérapeutiques, parmi lesquelles des polymères naturels comme les polysaccharides (ex : dextrane, acide hyaluronique, chitosane) et des polymères synthétiques comme les polyéthers (ex : PEG, PEO-PPO-PEO), les polyesters biodégradables (ex : PLA, PLGA, PCL), les polypeptides (ex : PLL, PGA), les polyimines (ex : PEI, PPI), les polyoxazolines ainsi que les poly(vinyl)iques dont le PVP, le PVA, les poly(méth)acrylates (ex : PHEMA) et les poly(méth)acrylamides (ex : PHPMA, PNIPAM). Le choix du polymère se fait en fonction du cahier des charges précis de l'application. Nous ne mentionnerons pas systématiquement les noms des polymères dans les exemples donnés, car cela risquerait d'être incomplet ou bien répétitif, néanmoins, les références indiquées permettront d'illustrer le propos.

Glossaire

PCL : poly(caprolactone)
PEG : poly(éthylène glycol)
PEI : poly(éthylène imine)
PEO-PPO-PEO : poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(oxyde de propylène)-*b*-poly(oxyde d'éthylène)
PGA : acide poly(L-glutamique)
PHEMA : poly(hydroxyéthylméthacrylate)
PHPMA : poly(hydroxypropylméthacrylamide)
PLA : poly(acide lactique)
PLGA : poly(acide lactique-co-glycolique)
PLL : poly(L-lysine)
PNIPAM : poly(*N*-isopropylacrylamide)
PPI : poly(propylène imine)
PVA : poly(alcool de vinyle)
PVP : poly(*N*-vinyl pyrrolidone)

Approches diagnostiques, thérapeutiques et théranostiques : de quoi s'agit-il ?

La nanomédecine, telle qu'elle a été présentée dans un document de synthèse européen de 2006 [1], désigne l'utilisation de nanotechnologies (nano-objets, nanovecteurs, nanomatériaux) pour répondre aux besoins de différentes composantes de la médecine : le diagnostic (basé sur des analyses biologiques et/ou sur de l'imagerie), la thérapie et la médecine régénérative.

Approches diagnostiques

En France, sur l'année 2016, environ 1 275 millions d'analyses de biologie médicale (principalement des analyses de sang) et 70 millions d'examen d'imagerie médicale (principalement par radiographie/scanner, échographie, et dans une moindre mesure, par résonance magnétique (IRM) et scintigraphie/PET (tomographie par émission de positons)) ont été effectués [2].

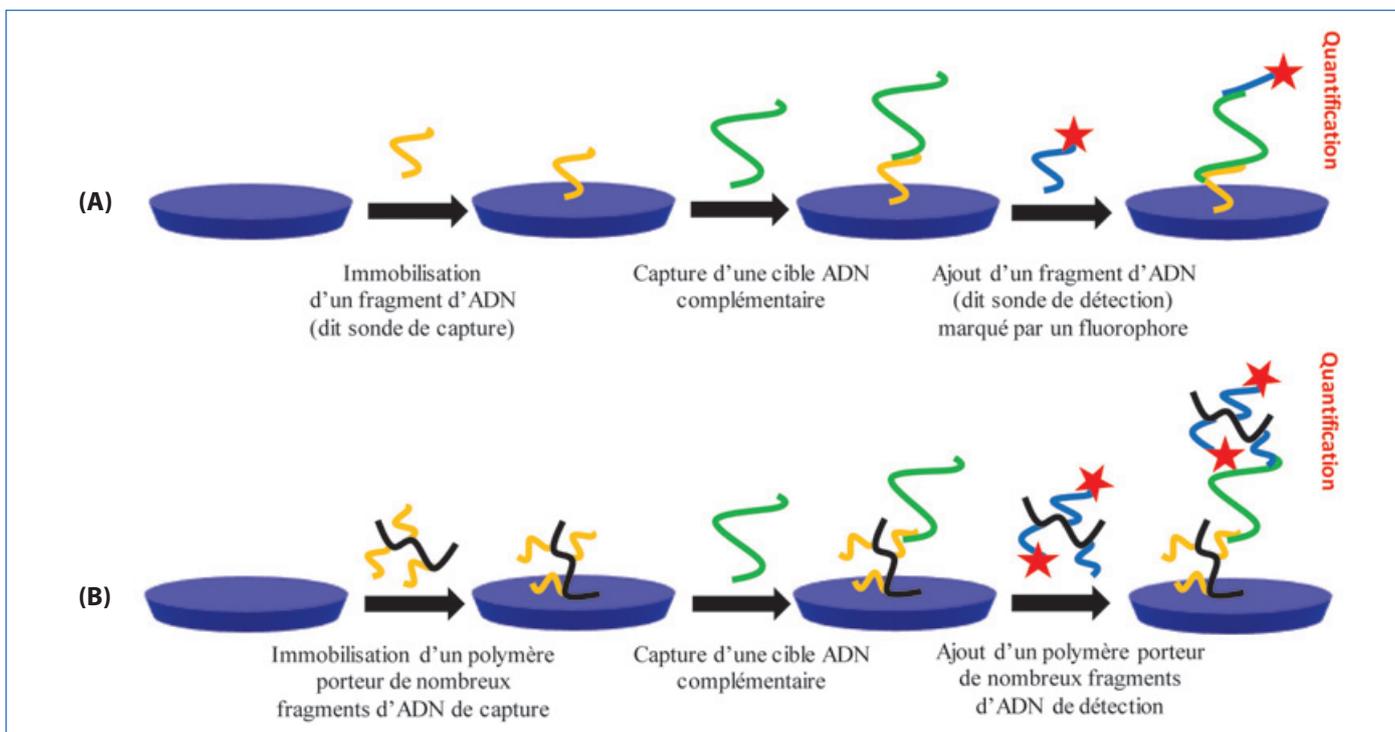


Figure 1 - Représentation schématique d'un test ELOSA classique (A), ou faisant intervenir des chaînes de polymère (B) qui permettent d'augmenter la probabilité de capture de la cible d'ADN ainsi que l'intensité du signal de détection (figure adaptée de [3]).

Les analyses de biologie médicale sont en général réalisées sur un prélèvement de sang/urine/salive ou une biopsie issu d'un patient (diagnostic *in vitro*) ; les examens d'imagerie médicale sont effectués directement sur le patient afin de visualiser telle partie du squelette ou tel organe (diagnostic *in vivo*). À cela, on peut ajouter l'imagerie cellulaire, très utilisée dans les laboratoires de recherche, qui a pour but d'aider à la compréhension des processus physiologiques/pathologiques et au développement de stratégies thérapeutiques adaptées.

Dans tous les cas (analyses biologiques, imagerie médicale), il s'agit de **détecter une anomalie** par rapport à un patient sain : présence d'un pathogène, d'un excès/d'une déficience en telle substance, d'une modification anatomique, d'un défaut de fonctionnement d'un organe. Et dans de nombreux tests de diagnostic et techniques d'imagerie anatomique/fonctionnelle, les polymères ont largement contribué aux avancées de ces dernières décennies, en répondant à un cahier des charges exigeant, différent pour chaque situation.

En ce qui concerne le diagnostic *in vitro*, les principaux prérequis des analyses sont la fiabilité (somme de la spécificité, reproductibilité et robustesse d'un test) et la sensibilité. La spécificité de la capture d'une espèce biologique recherchée est apportée par la réaction biologique mise en œuvre : reconnaissance spécifique antigène/anticorps (comme dans un test ELISA, « enzyme-linked immuno sorbent assay ») ou hybridation spécifique sonde/cible d'ADN (comme dans un test ELOSA, « enzyme-linked oligo sorbent assay ») (figure 1A). L'espèce capturée est ensuite détectée via différentes techniques (optiques, électriques, biochimiques). L'utilisation de polymères dans ces tests (sous forme de nanoparticules ou de chaînes linéaires) peut intervenir dans les deux étapes : augmentation de la probabilité de capture, amplification du signal de détection. Cela a permis d'augmenter la sensibilité des tests de manière significative (jusqu'à un facteur 1 000) [3] (figure 1B), ainsi que d'élargir la gamme dynamique,

par exemple dans les tests d'agglutination au latex [4]. Au fil des années, ces tests ont évolué de multiples manières ; ils se sont notamment miniaturisés sous forme de puces à ADN (« DNA chips ») dans des automates d'analyse. Là aussi, des polymères (par exemple sous forme de copolymères à blocs amphiphiles) ont pu apporter des gains en sensibilité et en reproductibilité, du fait de leur structure contrôlée [5]. Un autre développement concerne l'utilisation de nanoparticules magnétiques qui ont facilité l'extraction et la concentration de la cible d'ADN (lorsqu'elle est présente en très faible quantité dans un milieu complexe) avant de pouvoir la quantifier [4].

Dans ces tests de diagnostic *in vitro*, le polymère est considéré comme un support, et doit vérifier le cahier des charges suivant :

- inertie vis-à-vis des réactions biologiques impliquées ;
- longueur suffisante (chaînes) ou grande surface développée (nanoparticules), pour immobiliser un grand nombre de biomolécules (comme des peptides, anticorps, sondes d'ADN) afin d'augmenter la probabilité de capture de la cible ;
- présence de fonctions réactives pour immobiliser ces biomolécules par couplage chimique (et non par simple adsorption sur la surface de la nanoparticule), afin de disposer d'un test plus robuste.

En ce qui concerne le diagnostic *in vivo* (imagerie sur un patient ou, en préclinique, sur petit animal), les principaux prérequis des examens sont la non-toxicité des formulations injectées et le contraste de l'image obtenue. En fait, les différentes techniques d'imagerie médicale (exceptée la radiographie) requièrent l'utilisation d'un agent de contraste (paramagnétique pour l'IRM, ultrasonore pour l'échographie) [6] ou d'un radioélément (pour l'imagerie nucléaire : scintigraphie/PET). Ces agents de contraste doivent être impérativement protégés, soit parce qu'ils présentent une toxicité avérée (gadolinium, oxydes de fer, dans le cas de l'IRM), soit parce qu'ils sont fragiles (microbulles de gaz dans le cas de

l'échographie). L'utilisation de polymères (nanoparticules) a permis d'encapsuler les agents de contraste paramagnétiques plus efficacement qu'avec de l'albumine par exemple. Par ailleurs, en échographie de contraste, des polymères amphiphiles ont pu améliorer la stabilité des microbulles de gaz en comparaison à des tensioactifs moléculaires [7].

Dans ces techniques d'imagerie in vivo, le polymère est avant tout considéré comme une enveloppe protectrice, et doit vérifier le cahier des charges suivant :

- absence totale de toxicité ;
- biorésorbabilité (éliminable par exemple dans les urines après filtration par le rein) ;
- furtivité, afin d'échapper à la vigilance des cellules du système immunitaire et de permettre ainsi à l'agent de contraste encapsulé de circuler plus longtemps et donc de s'accumuler localement dans la zone à imager (amélioration du contraste de l'image) ;
- et éventuellement, il doit permettre le couplage d'un agent de ciblage actif.

En ce qui concerne la recherche fondamentale en biologie/santé utilisant l'imagerie *in cellulo*, il s'agit principalement d'imagerie optique, en particulier différents modes de microscopie de fluorescence, dont la microscopie confocale, proche infrarouge, bi-photon. Ces techniques nécessitent l'utilisation de **sondes fluorescentes** pour marquer l'entité à imager (protéine, virus, bactérie, membrane ou cytoplasme ou noyau d'une cellule, cellule entière). Différents types de sondes ont été développés ces dernières décennies : protéines fluorescentes, fluorophores organiques moléculaires, nanostructures de semi-conducteurs (quantum dots) et polymères fluorescents (nanoparticules, chaînes polymères) [8]. Les prérequis principaux de l'imagerie cellulaire sont la non-toxicité de la sonde ainsi que l'intensité du marquage et sa stabilité dans le temps.

Outre les « polymères conjugués » intrinsèquement fluorescents, les polymères fluorescents sont en général synthétisés en combinant des fluorophores avec un polymère (par encapsulation de fluorophores organiques ou inorganiques dans une nanoparticule, par couplage covalent de fluorophores moléculaires en extrémité/le long d'une chaîne polymère ou en surface d'une nanoparticule), ou bien en introduisant le fluorophore lors de la polymérisation (sous forme de monomère, d'amorceur ou d'agent de transfert) [9]. Une attention particulière est apportée afin que l'association des fluorophores aux polymères ne provoque pas de phénomènes d'agrégation induisant une extinction de fluorescence ou « quenching ». En revanche, dans le cas de certains types de fluorophores, des polymères peuvent être utilisés pour promouvoir des phénomènes d'agrégation induisant une exaltation de fluorescence (AIE, « aggregation-induced emission ») [10].

Dans ces techniques d'imagerie in cellulo, le polymère fluorescent est considéré comme un marqueur, et doit vérifier le cahier des charges suivant :

- biocompatibilité, afin de préserver la viabilité des cellules ;
- hydrosolubilité, afin d'éviter l'introduction de solvants (même polaires) dans la culture cellulaire ;
- brillance, afin de conduire à un marquage intense de l'entité à imager ;
- photostabilité, afin de pouvoir suivre dans le temps par microscopie de fluorescence les déplacements/modifications de l'entité marquée ;

- il ne doit pas induire de fluorescence parasite qui viendrait perturber le signal principal.

Approches thérapeutiques et théranostiques

En France, la consommation annuelle de médicaments par habitant s'élevait à 502 \$ en 2013 (soit 33 milliards de dollars pour 65,5 millions d'habitants) [11].

Dans les approches thérapeutiques, il s'agit de **réparer/éliminer les anomalies détectées** lors du diagnostic afin de soigner le patient. Ceci est réalisé en introduisant un principe actif (molécule organique lipophile ou hydrophile, entité biologique tel un peptide, un anticorps, un acide nucléique : ADN plasmidique, ARN messager ou interférant) dans son organisme par différents modes d'administration : voie intraveineuse (perfusion), intramusculaire ou sous-cutanée (injection), aérienne (aérosol), orale (comprimé), dermique (pommade). Dans la majeure partie des cas, le principe actif ne peut pas être introduit directement, mais doit être inséré dans une formulation pharmaceutique (constituée de plusieurs composants dont des polymères) qui assure sa protection, sa conservation et son relargage. Les prérequis principaux des approches thérapeutiques sont l'efficacité et la biosécurité (sachant qu'en thérapie, c'est le rapport « bénéfice-risque » qui est prépondérant, c'est-à-dire la comparaison des risques d'un traitement à ses bénéfices).

Dans les approches thérapeutiques, le polymère est parfois considéré lui-même comme le principe actif [12-13], **mais le plus souvent comme un vecteur**, et doit vérifier *a minima* le cahier des charges suivant : biocompatibilité, biorésorbabilité ou biodégradabilité (avec innocuité des entités issues de la dégradation), capacité à transporter une quantité importante de principe actif, capacité à le relarguer.

Différentes générations de polymères vecteurs ont été élaborées au fil des années, sous forme de chaînes ou de nanoparticules. Par exemple, concernant les nanoparticules à application « anticancer », quatre générations ont été définies [14]. La première génération (dès les années 1980) vérifiait les critères ci-dessus. Dans la seconde (environ 1990-2005), **des polymères furtifs** ont été ajoutés en surface afin que les nanoparticules échappent à la vigilance du système immunitaire. Dans la 3^e génération (environ 2000-2015), la capacité de coupler **un agent de ciblage actif** a été introduite afin de relarguer le principe actif de manière sélective (et ainsi diminuer les doses de principe actif et donc ses effets secondaires indésirables). Enfin, dans la 4^e génération (depuis 2010), la capacité d'un relargage contrôlé (flash/progressif/différé) du principe actif est recherchée *via* l'utilisation de polymères sensibles à un stimulus. Par ailleurs, dans certains cas, le couplage d'**un agent d'imagerie** est également recherché afin de pouvoir suivre les effets de cette thérapie – ce que l'on appelle le théranostic.

De nombreux systèmes polymères ont été envisagés : nanoparticules organiques ou hybrides [15-16], assemblages de type polymersomes [17-18] (figure 2) ou LipoParticules [19], dendrimères [20-21], polymères linéaires [22], polymères cationiques [23].

On peut inclure les approches vaccinales dans les approches thérapeutiques au sens large, que ce soit la vaccination prophylactique (avant contact avec la maladie, en préventif) ou la vaccination thérapeutique (sur patients déjà malades, dans le but de stimuler leur système immunitaire). Dans ces approches également, le principe actif (virus inactivé, fragment antigénique issu du virus ou de la bactérie) est

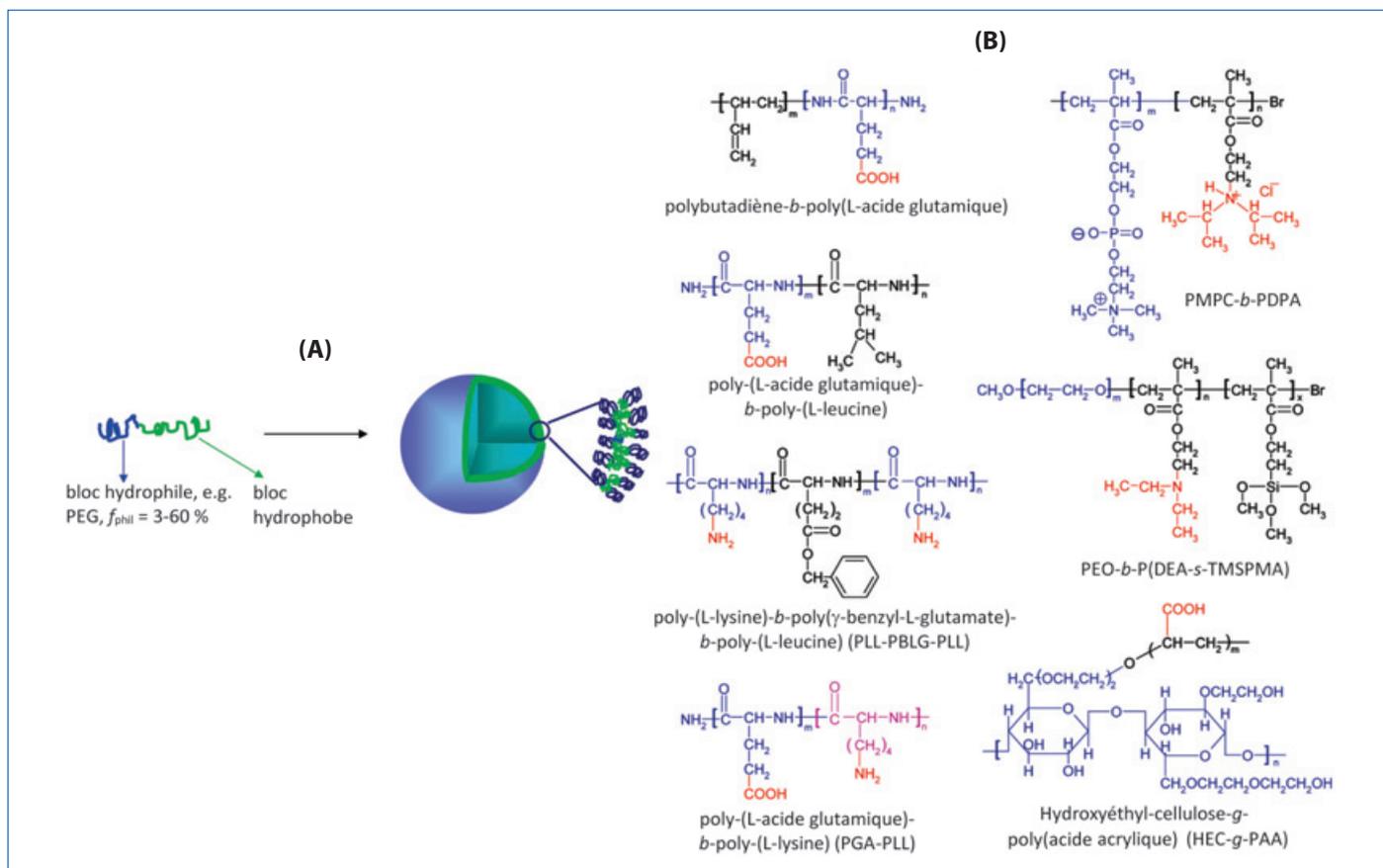


Figure 2 - (A) Représentation schématique d'un polymersome élaboré à partir d'un copolymère à blocs asymétrique. (B) Structures de polymères utilisés pour former des polymersomes sensibles au pH en vue d'applications de relargage contrôlé de médicaments (bleu : bloc hydrophile ; rouge : groupes ionisables ; violet : bloc zwitterionique). Figures adaptées de [17] avec autorisation de l'ACS.

inséré dans une formulation. Cette formulation peut inclure un polymère, avec un cahier des charges similaire aux approches thérapeutiques. Des nanoparticules polymères de différentes générations (obtenues par divers procédés de nanoprecipitation, émulsification, ou encore complexation de polyélectrolytes) ont été utilisées dans des approches vaccinales [24].

Quels sont les enjeux ?

Diagnostic *in vitro/in vivo*, thérapie, théranostic

Jusqu'à ces dernières années, diagnostic (*in vitro/in vivo*) et thérapie étaient distincts, que ce soit au niveau temporel ou spatial. Désormais, la durée entre diagnostic et thérapie tend à se réduire et ces différentes approches sont davantage combinées. Ainsi, l'imagerie médicale ne sert plus seulement à établir un diagnostic, mais aussi à accompagner un acte chirurgical (aide à la décision *in situ*) et/ou à suivre les effets d'un traitement thérapeutique afin de l'ajuster au fur et à mesure de l'évolution de la maladie (théranostic). Les enjeux actuels/futurs peuvent être listés ainsi :

- Le diagnostic *in vitro* et *in vivo* précoce (dépistage au plus tôt de la pathologie) ;
- Le multiplexage (détections/dosages simultanés de plusieurs espèces biologiques en un seul test) ;
- La recherche de biomarqueurs rares (dans le sang, l'air expiré, les selles) ;
- La miniaturisation des dispositifs de tests : dispositifs de diagnostic portatifs (« point-of-care-tests ») : tests au chevet

du patient), puces implantables (suivi du diabète pour relargage d'insuline) ;

- Le développement de tests de diagnostic « low-tech » ou « high-tech/low-tech » à très bas coûts : tests de premier secours, déployables partout, en grand nombre et rapidement ; tests utilisant la caméra du téléphone portable du patient (ex. : tests dermatologiques rapides) [25] ;
- L'imagerie pronostique (prédiction de l'évolution de la pathologie) ;
- La multimodalité de l'imagerie médicale (par exemple scanner et IRM, IRM et PET, échographie et IRM) afin de bénéficier de la complémentarité des différentes techniques d'imagerie, d'où un diagnostic plus fiable ;
- Le diagnostic automatisé par analyse d'images, incluant l'intelligence artificielle (machine/« deep learning ») ;
- La téléimagerie et la télémédecine ;
- La médecine personnalisée (adaptée au patient) ;
- Une meilleure maîtrise de la production des outils diagnostiques et thérapeutiques et de leur cycle de vie (biosécurité, relèvement des normes réglementaires, résistance aux antibiotiques) ;
- Le développement de nouvelles stratégies thérapeutiques : thérapies géniques, thérapies anticancéreuses alternatives aux chimio/radiothérapies comme la photothérapie dynamique [26-27] et l'immunothérapie.

Enjeux en imagerie cellulaire pour la recherche fondamentale en biologie/santé

- La multimodalité de l'imagerie cellulaire : par exemple, combinaison de l'imagerie confocale/imagerie bi-photon/cytométrie de flux.

- La microscopie de super-résolution, permettant d'atteindre une résolution dix fois meilleure que la microscopie confocale (20 nm au lieu de 200 nm environ).
- La microscopie corrélative (CLEM), combinant des techniques de microscopie optique et de microscopie électronique.

Quelles sont les directions futures ?

Pour répondre aux enjeux mentionnés ci-dessus, la recherche sur les polymères pour des applications diagnostiques/théranostiques s'oriente dans plusieurs directions :

- Augmentation du niveau de contrôle de la structure des chaînes polymères (longueur, extrémités de chaînes, architecture : blocs, gradient, hyperbranché) et des nanoparticules (hybrides organique/inorganique, hybrides organique/métallique, hybrides organique/organique, à surface/chevelure contrôlée et/ou « stimuli-sensible ») [28]. Ceci conduit à une meilleure maîtrise de leurs propriétés de biodégradabilité, de leur réactivité à un stimulus externe, de la reproductibilité des applications biomédicales, de leur conformité avec les exigences réglementaires, et de leur multifonctionnalité pour des applications combinées de thérapie/imagerie (figure 3).
- Diversification et combinaison des réponses possibles des polymères « stimuli-sensibles » (pH, force ionique, température, potentiel redox, effet magnétique, électrique, optique, ultrasonique, hadron), donnant la possibilité de relarguer un principe actif de manière localisée et/ou différée, par l'action d'un déclencheur externe/interne. Dans de nombreux cas, le polymère stimulant joue un rôle de système barrière/porte, par exemple en surface de nanoparticules [29].
- Diversification des types de systèmes polymères : citons par exemple les polymères à empreinte moléculaire

(« molecularly imprinted polymers », MIP) [30-31], qui peuvent être envisagés pour la capture sélective de marqueurs biologiques (biosenseurs, diagnostic) ou pour des applications d'imagerie.

- Utilisation de synthons biosourcés ou biodégradables pour une meilleure tolérance et élimination des résidus post-application.
- Augmentation du nombre d'entités différentes portées par un système polymère, permettant la vectorisation simultanée de plusieurs agents d'imagerie et/ou principes actifs à actions thérapeutiques complémentaires, voire synergiques.
- Nouvelles stratégies de conjugaison entre biomolécules et polymères [32-34], notamment afin d'améliorer la spécificité de la reconnaissance biologique ou bien d'améliorer la durée de présence dans la circulation sanguine pour des applications concernant des protéines thérapeutiques.

En conclusion, ces cinquante dernières années ont vu une augmentation exponentielle de la recherche sur les polymères pour des applications biomédicales au sens large, et diagnostiques/théranostiques en particulier. La diversité des systèmes polymères élaborés s'est considérablement accrue pour répondre aux critères exigeants des interactions avec le vivant. Dans le même temps, on est passé de l'utilisation de polymères pour des applications *in vitro* (milieux biologiques « modèles », simplifiés/purifiés) à des applications *in cellulo* (milieux biologiques complexes) et *in vivo* (milieux biologiques très complexes), d'où la nécessité d'une intensification des recherches pluri- et transdisciplinaires associant au quotidien les expertises des polyméristes à celles de spécialistes en chimie, biochimie, biophysique, traitement d'images, biologie et médecine.

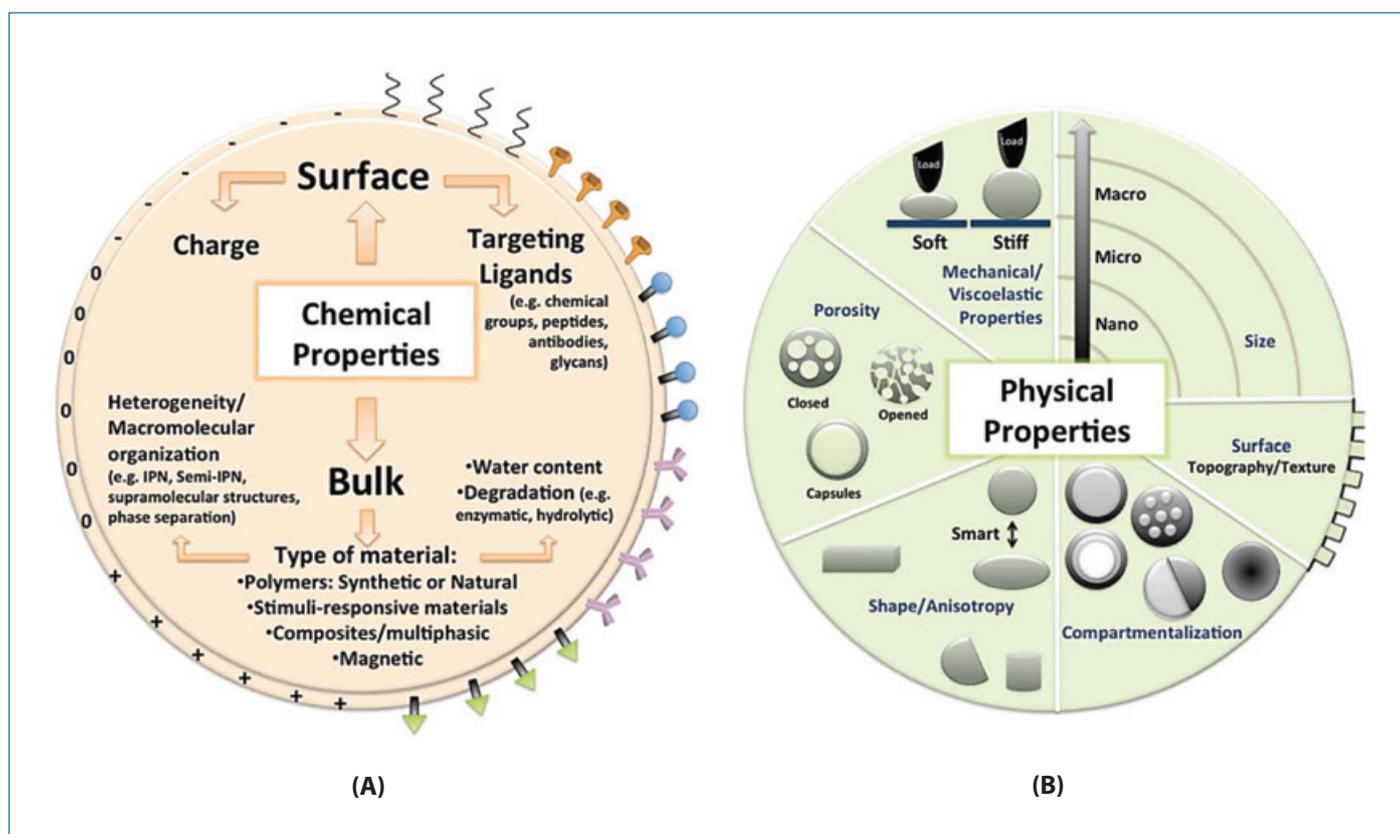


Figure 3 - Représentation des propriétés chimiques et physiques à prendre en compte lors du design de nanoparticules pour des applications d'imagerie/thérapie. Figure reproduite de [15] avec autorisation de Wiley.

Quelques questions éthiques à l'heure de l'Anthropocène

De la même manière que des questions éthiques se posent en médecine régénérative – prolonger le fonctionnement du corps humain, jusqu'à quelles limites ? De l'homme réparé au surhomme du courant transhumaniste, où s'arrêter ? [a-b] –, des questions éthiques se posent également dans les approches diagnostiques/thérapeutiques.

Jusqu'où aller dans les tests de diagnostic/d'imagerie précoces ? Lorsque les nanotechnologies rendent possible la détection d'une maladie dix ans avant l'apparition des premiers signes cliniques, ce « possible » est-il pour autant « souhaitable » ? L'anxiété générée chez le patient ne risque-t-elle pas d'amplifier/de hâter les débuts de la maladie ? De plus, cela ne risque-t-il pas de conduire à des pratiques d'assurances où le principe d'égalité des citoyens ne serait plus respecté ?

Par ailleurs, doit-on uniquement se baser sur les nano(bio)technologies en vue de thérapies « high-tech » de plus en plus sophistiquées (et onéreuses) pour remédier aux pathologies chroniques et notamment aux cancers [c] ? On peut s'interroger sur des alternatives et notamment sur des approches de prévention primaire, très peu développées en France.

À l'heure de l'Anthropocène, ces questions se posent avec encore plus d'acuité. En effet, dans un monde en contraction économique, qui subit déjà de nombreux changements climatiques avec les turbulences sociales associées, qui vit un effondrement de la biodiversité et donc des multiples services rendus aux humains (par exemple en termes de ressources thérapeutiques), ne serait-il pas souhaitable qu'une partie au moins de la recherche se réoriente vers des solutions préventives et/ou thérapeutiques « low-tech », sobres et accessibles à l'ensemble des populations, particulièrement en cas de crises majeures ?

Le chercheur du XXI^e siècle ne peut ignorer ces questionnements éthiques, qui l'interrogent aussi sur le sens de ses recherches au regard des défis de l'Anthropocène.

Marie-Thérèse Charreyre

marie-therese.charreyre@univ-lyon1.fr

[a] P.-M. Lledo, *Le Cerveau, la Machine et l'Humain*, Odile Jacob, 2017.

[b] T. Magnin, *Penser l'humain au temps de l'homme augmenté*, Albin Michel, 2017.

[c] 480 000 nouveaux cas de cancers en France en 2018 (donnée du Centre international de recherche sur le cancer (CIRC), Lyon).

Les auteurs remercient Thierry Delair pour la relecture attentive de cet article.

[1] Nanomedicine – Nanotechnology for health, The European Technology Platform on Nanomedicine, 2006.

[2] J.-M. Blanchoz, A. Bouchet, Le secteur de la biologie médicale en 2016, *L'Assurance Maladie, Points de repère*, 2018, 51, p. 1-11.

[3] M.-N. Erout, A. Troesch, C. Pichot, P. Cros, Preparation of conjugates between oligonucleotides and *N*-vinylpyrrolidone/*N*-acryloylsuccinimide copolymers and applications in nucleic acid assays to improve sensitivity, *Bioconjugate Chem.*, 1996, 7, p. 568-575.

[4] J.-C. Daniel, C. Pichot, Les latex synthétiques : des outils pour les nanotechnologies, *Matériaux et Techniques*, 2007, 3, p. 150-158.

[5] B. De Lambert, C. Chaix, M.-T. Charreyre, A. Laurent, A. Aigoui, A. Perrin-Rubens, C. Pichot, Polymer-oligonucleotide conjugate synthesis from an amphiphilic block copolymer: application to DNA detection on microarray, *Bioconjugate Chem.*, 2005, 16, p. 265-274.

[6] N. Tsapis, Agents de contraste pour l'imagerie médicale : les exemples de l'IRM et de l'ultrasonographie, *Med. Sci. (Paris)*, 2017, 33, p. 18-24.

[7] J.-H. Kim *et al.*, Polymers for bioimaging, *Progress Polym. Sci.*, 2007, 32, p. 1031-1053.

[8] M. Chen, M. Yin, Design and development of fluorescent nanostructures for bioimaging, *Progress Polym. Sci.*, 2014, 39, p. 365-395.

[9] M. Beija, M.-T. Charreyre, J.M.G. Martinho, Dye-labelled polymer chains at specific sites: synthesis by living/controlled polymerization, *Progress Polym. Sci.*, 2011, 36, p. 568-602.

[10] Z. Qiu, X. Liu, J.W.Y. Lam, B.Z. Tang, The marriage of aggregation-induced emission with polymer science, *Macromol. Rapid Commun.*, 2019, 40, 1800568.

[11] https://fr.wikipedia.org/wiki/Liste_des_pays_par_consommation_de_médicaments (consulté le 28 sept. 2020).

[12] E.F. Connor, I. Lees, D. Madean, Polymers as drugs: advances in therapeutic applications of polymer binding agents, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2017, 55, p. 3146-3157.

[13] X. Yan *et al.*, Glycopolymers as antiadhesives of *E. coli* strains inducing inflammatory bowel diseases, *Biomacromolecules*, 2015, 16, p. 1827-1836.

[14] J. Nicolas, P. Couvreur, Les nanoparticules polymères pour la délivrance de principes actifs anticancéreux, *Med. Sci. (Paris)*, 2017, 33, p. 11-17.

[15] A.C. Lima, C. Alvarez-Lorenzo, J.F. Mano, Design advances in particulate systems for biomedical applications, *Adv. Healthcare Mater.*, 2016, 5, p. 1687-1723.

[16] G. De Crozals, R. Bonnet, C. Farre, C. Chaix, Nanoparticles with multiple properties for biomedical applications: a strategic guide, *Nano Today*, 2016, 11, p. 435-463.

[17] F. Meng, Z. Zhong, J. Feijen, Stimuli-responsive polymersomes for programmed drug delivery, *Biomacromolecules*, 2009, 10, p. 197-209.

[18] M. Marguet, C. Bonduelle, S. Lecommandoux, Multicompartmentalized polymeric systems: towards biomimetic cellular structure and function, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, p. 512-529.

[19] A.-L. Troutier, C. Ladavière, An overview of lipid membrane supported by colloidal particles, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 2007, 133, p. 1-21.

[20] C. Dufès, I.F. Uchegbu, A.G. Schatzlein, Dendrimers in gene delivery, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2005, 57, p. 2177-2202.

[21] A.-M. Caminade, C.-O. Turrin, Dendrimers for drug delivery, *J. Mat. Chem. B*, 2014, 2, p. 4055-4066.

[22] R. Duncan, M.J. Vicent, Polymer therapeutics - Prospects for 21st century: the end of the beginning, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2013, 65, p. 60-70.

[23] A. Aied, U. Greiser, A. Pandit, W. Wang, Polymer gene delivery: overcoming the obstacles, *Drug Discov. Today*, 2013, 18, p. 1090-1098.

[24] D. Wu *et al.*, Chitosan-based colloidal polyelectrolyte complexes for drug delivery: a review, *Carbohydr. Polym.*, 2020, 238, 116126.

[25] <http://dfa.org> (consulté le 28 sept. 2020).

[26] S.S. Lucky, K.C. Soo, Y. Zhang, Nanoparticles in photodynamic therapy, *Chem. Rev.*, 2015, 115, p. 1990-2042.

[27] C. Cepraga *et al.*, Two-photon photosensitizer-polymer conjugates for combined cancer cell death induction and two-photon fluorescence imaging: structure/photodynamic therapy efficiency relationship, *Biomacromolecules*, 2017, 18, p. 4022-4033.

[28] W. Park *et al.*, Advanced hybrid nanomaterials for biomedical applications, *Progress Mat. Sci.*, 2020, 114, 100686.

[29] C. Argyo, W. Weiss, C. Brauchle, T. Bein, Multifunctional mesoporous silica nanoparticles as a universal platform for drug delivery, *Chem. Mater.*, 2014, 26, p. 435-451.

[30] R. Ahmad, N. Griffete, A. Lamouri, N. Felidj, M.M. Chehimi, C. Mangeney, Nanocomposites of gold nanoparticles@molecularly imprinted polymers: chemistry, processing and applications in sensors, *Chem. Mater.*, 2015, 27, p. 5464-5478.

[31] H. Zhang, Molecularly imprinted nanoparticles for biomedical applications, *Adv. Mater.*, 2020, 32, 1806328.

[32] D. Vinciguerra, J. Tran, J. Nicolas, Telechelic polymers from reversible-deactivation radical polymerization for biomedical applications, *Chem. Commun.*, 2018, 54, p. 228-240.

[33] D. Duret *et al.*, "Polymultivalent" polymer-peptide cluster conjugates for an enhanced targeting of cells expressing $\alpha_v\beta_3$ integrins, *Bioconj. Chem.*, 2017, 28, p. 2241-2245.

[34] T. Berki *et al.*, Advanced fluorescent polymer probes for site-specific labeling of proteins in live cells using the HaloTag technology, *ACS Omega*, 2019, 4, p. 12841-12847.

Arnaud FAVIER, chargé de recherche au CNRS, **Catherine LADAVIÈRE** et **Marie-Thérèse CHARREYRE***, directrices de recherche au CNRS, à l'IMP, Villeurbanne.

* Université Lyon 1, INSA de Lyon, CNRS, Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP), UMR 5223, Villeurbanne.
Courriels : arnaud.favier@univ-lyon1.fr ;
catherine.ladaviere@univ-lyon1.fr ;
marie-therese.charreyre@univ-lyon1.fr

Polymères bioactifs et implants biodégradables

Résumé Les biomatériaux polymères entrent pour une bonne part dans l'allongement toujours croissant de l'espérance de vie et dans la préservation d'une bonne qualité de vie des patients, tous âges confondus. Malgré cela, l'implantation d'un biomatériau dans les tissus induit une série de réactions appelée « réponse de l'hôte » qui, si elle est contrôlée, permet une véritable intégration de l'implant dans les tissus environnants, et si elle ne l'est pas, conduit à une réaction à un corps étranger, voire une réaction hostile de l'hôte. Des solutions de tous ordres ont été proposées, parmi lesquelles le biomimétisme et la biodégradabilité représentent celles du futur.

Mots-clés Biomatériaux, polymères bioactifs, implants, polymères biodégradables, réponse de l'hôte, électrofilage.

Abstract Bioactive polymers and biodegradable implants

Polymeric biomaterials play a large part in the ever-increasing lengthening of life expectancy and in the preservation of a quality of life for patients of all ages. Despite this, the implantation of a biomaterial in the tissues induces a series of reactions called "host response" which if controlled allows a true integration of the implant in the surrounding tissues and leads to a reaction to foreign body or even a hostile reaction from the host if it is not. Solutions of all kinds have been proposed, among them biomimicry and biodegradability represent those of the future.

Keywords Biomaterials, bioactive polymers, implants, biodegradable polymers, host response, electrospinning.

L'allongement de l'espérance de vie et le vieillissement de la population qui en découle conduisent à l'émergence d'une augmentation de pathologies ainsi qu'à une demande accrue en dispositifs médicaux et en prothèses permettant aux patients de maintenir une activité physique normale. Pour résoudre ces problèmes de santé, sociétaux et économiques, les expertises conjuguées des chimistes polyméristes et des matériaux, des biologistes et des chirurgiens, des biomécaniciens et des partenaires industriels du domaine sont nécessaires afin de proposer des dispositifs médicaux de plus en plus performants, moins invasifs et biodégradables dès lors que cela est possible [1].

Parmi les trois classes de dispositifs médicaux existants, les dispositifs implantables sont ceux pour lesquels les exigences et la réglementation sont les plus contraignantes. En effet, ils doivent améliorer la qualité de vie des patients mais être en même temps mécaniquement résistants, acceptés par le système vivant sans développer de réponse hostile de l'hôte, sans induire d'augmentation de coût [2]. Pour ces différentes raisons, l'histoire des implants est longue et jalonnée de succès et d'échecs et l'innovation tourne à la quête du graal. Malgré cela, les progrès constants en science des biomatériaux ont conduit aux dernières innovations qui consistent à développer « des polymères, des surfaces et des prothèses bioactives », qui peuvent être implantés dans le corps humain sans induire une réponse hostile de l'hôte [3]. Ce vrai grand défi permettra, s'il est relevé, d'offrir des dispositifs médicaux performants acceptés – autrement dit « biointégrés » – par le système vivant.

Pour obtenir des prothèses et des implants « biointégrables et biointégrés », la fonctionnalisation de leur surface par des groupements chimiques présents sur des biomolécules d'intérêt permet de leurrer le système vivant et de masquer l'origine synthétique de ces surfaces [4-7]. Pour réaliser cela, la fonctionnalisation consiste à greffer des polymères « bioactifs » sur la surface d'implants par voie covalente ; cette solution a fait ses preuves dans plusieurs applications qui seront décrites ultérieurement. Les polymères bioactifs

sont composés de chaînes macromoléculaires capables d'imiter des biomolécules présentes dans le système vivant. Ils peuvent être naturels ou biosourcés, synthétisés par diverses réactions de polymérisation simples ou complexes, ou obtenus par fonctionnalisation de chaînes macromoléculaires existantes par des groupes chimiques spécifiques choisis. Lorsqu'ils sont greffés sur des implants polymères, métalliques ou céramiques, ceux-ci sont alors reconnus comme des entités « naturelles » et non comme des corps étrangers, évitant ainsi le développement d'une réponse indésirable de l'hôte.

Le développement des polymères et implants bioactifs a débuté depuis une quarantaine d'années, avec la finalité de mimer des biomolécules d'intérêt et de contrôler des réponses biologiques ciblées. Ainsi, plusieurs exemples de fonctionnalisation de chaînes macromoléculaires par substitution, par copolymérisation ou par greffage radicalaire, ont été réalisés et leurs activités biologiques *in vitro* et *in vivo* démontrées : activité anticoagulante, inhibition ou non de l'adhésion cellulaire et/ou bactérienne, ostéointégration, et plus généralement biointégration dans les tissus. Le mécanisme à l'origine des activités biologiques des polymères bioactifs est directement lié à la composition chimique des groupements fonctionnels choisis pour « mimer » les biomolécules. Différentes méthodes de greffage – « greffage à partir de », ou « grafting from », et « greffage sur », ou « grafting to » – des polymères bioactifs sur des biomatériaux et implants polymères et métalliques et les réponses biologiques *in vitro* et *in vivo* observées seront décrites [8-14]. Enfin, l'utilisation grandissante des polymères biodégradables pour les dispositifs médicaux apparaît comme une nécessité.

Polymères bioactifs et surfaces bioactives

Afin d'identifier les groupes chimiques qui doivent être nécessairement présents sur la surface des implants pour induire une réponse appropriée du système vivant, le choix s'est porté sur les fonctions portées par les macromolécules naturelles

que sont les glycosaminoglycanes (GAG) présentes et indispensables dans l'environnement cellulaire et tissulaire. L'idée était de mimer l'activité de ces GAG en fonctionnalisant des polymères par les groupements sulfonate et/ou carboxylate et/ou hydroxyle présents sur les GAG (figure 1). La synthèse de polymères « bioactifs modèles » par copolymérisation radicalaire de monomères porteurs des groupements fonctionnels des GAG dans des proportions très précises et leur évaluation biologique systématique sont à l'origine du concept de « polymère bioactif ».

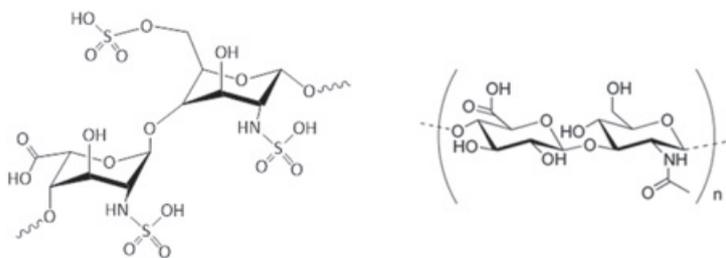


Figure 1 - GAG : héparine et acide hyaluronique.

La méthode utilisée pour synthétiser le premier « polymère bioactif modèle » a été l'homopolymérisation et/ou la copolymérisation radicalaire des monomères anioniques – styrène sulfonate de sodium et acide méthacrylique –, et des monomères acryliques méthacrylate de méthyle [15] (figure 2). L'objectif était d'obtenir des surfaces polymères présentant les groupes fonctionnels sulfonate et/ou carboxylate afin de mettre en évidence leur rôle dans le contrôle d'une réponse biologique précise ; par ailleurs, le monomère non fonctionnalisé permet de garantir une stabilité nécessaire du copolymère en milieu physiologique pour réaliser les analyses biologiques ciblées. Ces polymères bioactifs modèles ont montré leur capacité de modulation de l'adhésion, de la prolifération et de l'activité de différents types cellulaires, ainsi que l'adhésion des bactéries impliquées dans les infections sur prothèses.

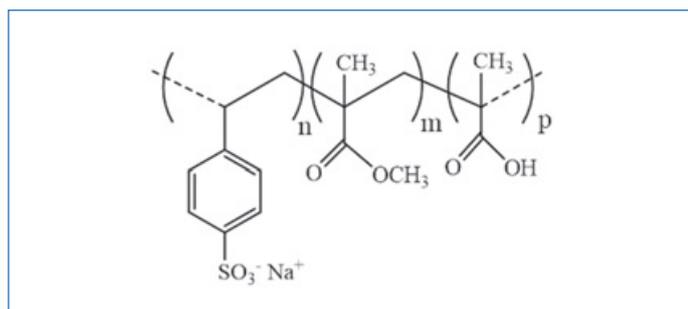


Figure 2 - Copolymères bioactifs poly(MMA NaSS MA).

L'ensemble des travaux dédiés à l'étude de l'activité biologique de ces polymères fonctionnalisés a montré que c'est la composition chimique des copolymères en groupements sulfonate et carboxylate qui permet la modulation des réponses cellulaires et bactériennes. Le mécanisme à l'origine de cette modulation des réponses biologiques des surfaces bioactives a été étudié et démontré *in vitro* et *in vivo* : la présence des groupements fonctionnels choisis induit une spécificité – affinité, conformation, orientation, configuration – de l'adsorption des protéines plasmatiques d'adhésion telles que la fibronectine, la vitronectine et le collagène. Ces protéines adsorbées sur les surfaces bioactives interagissent avec les cellules et les bactéries par le biais des récepteurs

spécifiques de ces protéines, les intégrines pour les cellules et les adhésines pour les bactéries, et modulent la réponse cellulaire ou bactérienne, i.e. favorisent ou inhibent leur adhésion et leur prolifération [8-16]. Ce travail de recherche fondamentale a permis de mettre en évidence et/ou de comprendre les activités biologiques des polymères bioactifs et d'établir ainsi une relation entre les propriétés biologiques et les structures macromoléculaires fonctionnalisées.

Des polymères aux implants innovants

L'intérêt de la synthèse et du développement de polymères bioactifs « modèles » était mécanistique pour montrer que ce sont les fonctions portées par les biomolécules ou les polymères bioactifs, leur nombre et leur distribution qui sont à l'origine de leur biocompatibilité et de leur biointégration. L'étape suivante a consisté à réaliser une fonctionnalisation ciblée de la surface d'implants ou de prothèses polymères, métalliques ou céramiques par greffage covalent des polymères bioactifs et à vérifier l'activité biologique revendiquée afin de proposer in fine des dispositifs médicaux implantables innovants « biointégrables ». Réaliser cette fonctionnalisation ciblée et l'adapter à des surfaces aux propriétés physico-chimiques et aux réactivités très différentes – silicone, poly(éthylène téréphtalate) (PET), titane et ses alliages – a nécessité la mise au point de techniques de greffage sur mesure, radicalaires pour la plupart. Ces techniques ont permis le greffage covalent de polymères bioactifs directement à la surface d'implants encore à l'étude, mais aussi de prothèses disponibles dans le commerce, afin qu'ils présentent les activités biologiques d'intérêt pour les applications revendiquées en chirurgie orthopédique principalement (colonisation cellulaire et inhibition de l'adhésion bactérienne). Toutes les surfaces/implants greffés de polymères bioactifs ont été largement testés *in vitro* et *in vivo*, ce qui a permis de poursuivre avec une implantation chez le patient. Deux prothèses – LIGART, prothèse ligamentaire synthétique en PET (société LARS), et ACTISURF, prothèse totale de hanche en alliage de titane (société CERAVÉR) – font ou ont fait l'objet d'études précliniques chez l'animal et cliniques chez l'homme (en cours pour ACTISURF).

Prothèse ligamentaire bioactive et biointégrable LIGART

Une des solutions thérapeutiques après la rupture du ligament croisé antérieur est la reconstruction ligamentaire utilisant des tissus autologues. Cette technique chirurgicale donne d'excellents résultats mais entraîne des effets délétères sur les sites de prélèvement, des douleurs et des nécroses tissulaires, et surtout une réhabilitation très longue. Les ligaments synthétiques apparus dans les années 1980 étaient destinés à éviter ces écueils mais ont fait l'objet d'un échec retentissant responsable du quasi-arrêt de leur utilisation. Parmi les causes principales se trouvent le très mauvais choix des polymères pour réaliser les prothèses et la méconnaissance de la réponse de l'hôte aux biomatériaux dans l'environnement fermé de l'articulation du genou. La prothèse ligamentaire LIGART est obtenue par fonctionnalisation de la prothèse commerciale LARS™ en PET par greffage radicalaire covalent du poly(styrène sulfonate de sodium) (pNaSS) (figure 3). Cette fonctionnalisation réalisée en deux étapes – oxydation/création de (hydro)peroxydes en surface et polymérisation radicalaire amorcée par voie thermique du

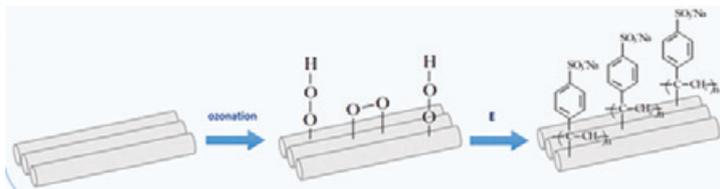


Figure 3 - Fonctionnalisation de fibres de polyester par le poly(styrène sulfonate de sodium).

NaSS – permet de rendre la prothèse bioactive et « biointégrée » dans les tissus environnants [9].

Cette réponse biologique contrôlée a été mise en évidence dans un modèle préclinique chez la brebis puis clinique chez le chien (V. Viateau, École nationale vétérinaire d'Alfort) : contrôle de la réponse inflammatoire, amélioration du comportement biomécanique, recolonisation du ligament, activité cellulaire des tissus recolonisant la prothèse ligamentaire identique à celle du ligament natif [12-13] (figure 4). Cette étude longue et complète est une des premières qui démontre que le traitement chimique de la surface d'une prothèse existante par greffage de polymères porteurs de fonctions chimiques choisies pour mimer des biomolécules permet de contrôler la réponse biologique de l'hôte.

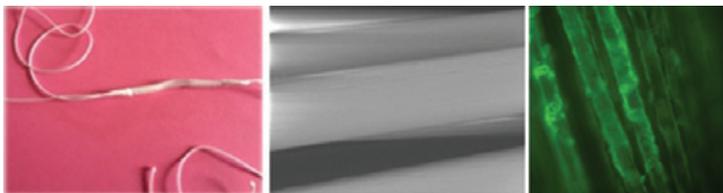


Figure 4 - Prothèse ligamentaire, structure fibrillaire et colonisation cellulaire (de gauche à droite).

Prothèse totale de hanche bioactive ACTISURF

L'objectif était de proposer une nouvelle génération de prothèse de hanche en alliage de titane Ti6Al4V greffée par liaison covalente d'un polymère bioactif afin d'être « ostéointégrée » (intégrée dans les tissus osseux) et capable de prévenir les infections. Cette prothèse de hanche « bioactive » a été élaborée par greffage radicalaire du pNaSS sur la surface métallique de l'implant. Pour relever ce défi, la technique de greffage à partir de la surface a été privilégiée : le greffage nécessite une étape d'activation de la surface par oxydation pour créer des hydroperoxydes qui, lysés sous l'action de la chaleur, génèrent des radicaux à partir desquels les chaînes macromoléculaires de pNaSS croissent. Le procédé a été breveté puis licencié et utilisé par la société CERAVER [10-11]. La réponse biologique a été largement étudiée *in vitro* et *in vivo* et ces prothèses sont implantées chez l'homme depuis 2017 dans le cadre d'une étude clinique [14-20]. La fonctionnalisation du titane par un polymère bioactif permet de contrôler la réaction inflammatoire, d'améliorer l'ostéointégration et de diminuer les infections bactériennes [21] (figure 5).

Ces deux prothèses « bioactives » sont les fruits de nombreux travaux qui relèvent de la chimie et de la physico-chimie des polymères pour déterminer les conditions optimales d'activation des surfaces polymères et métalliques et de greffage radicalaire d'un polymère anionique sur une surface polymère ou métallique. L'ensemble de ces travaux montre que la présence de groupements fonctionnels sur la surface des implants permet de leurrer le système vivant ; ils sont

reconnus comme des entités naturelles et non comme des corps étrangers : ces implants sont « biointégrés » !

Les travaux sur les polymères et les surfaces bioactives ne sont pas terminés ; les derniers développements se concentrent sur l'extension du processus de greffage à d'autres surfaces comme la céramique, mais aussi les surfaces biodégradables, afin de doter de nouveaux implants de propriétés bioactives et d'empêcher la réponse de l'hôte hostile comme la fibrose et l'infection.

La nécessaire biodégradabilité

Les enjeux

Malgré l'amélioration significative apportée par le traitement de surface des implants pour favoriser leur biointégration, leur présence dans les tissus pendant de nombreuses années reste un problème majeur pour les patients et les chirurgiens. Pour y pallier, l'ingénierie tissulaire, qui met en œuvre une matrice biodégradable, des cellules et des biomolécules, apparaît comme une perspective d'avenir en permettant la régénération, voire la création de tissus et d'organes fonctionnels.

L'ingénierie tissulaire s'appuie sur trois piliers identifiés : l'échafaudage, les cellules et les biomolécules. Les échafaudages doivent être biodégradables, présenter des propriétés mécaniques proches de celles des tissus initiaux, et être capables de favoriser l'adhésion, la prolifération et la différenciation cellulaire pour que les tissus formés aient les mêmes fonctionnalités que les tissus initiaux. Les propriétés nécessaires des échafaudages sont le rapport surface/volume qui doit être important pour permettre la colonisation des cellules, l'interconnectivité entre les pores pour permettre la diffusion des fluides biologiques, et le maintien des propriétés mécaniques jusqu'à la formation de tissus fonctionnels. Les échafaudages sont réalisés à partir de polymères ou de céramiques biodégradables.

Les polymères biodégradables

Les polymères biodégradables occupent une place majeure dans l'élaboration d'implants résorbables. Ce sont le plus souvent des polyesters aliphatiques dont la synthèse fait appel à des techniques de polymérisation de type polymérisation par ouverture de cycle ou polycondensation. Ils présentent des propriétés physiques, chimiques, thermiques, mécaniques et de dégradation prévisibles et reproductibles

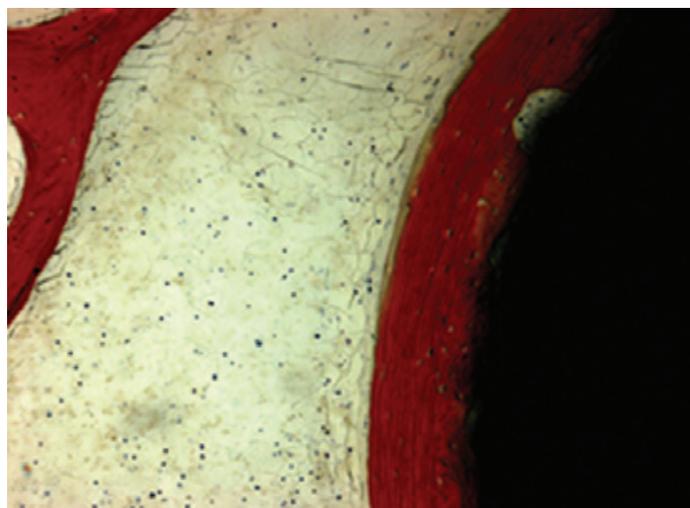


Figure 5 - Réponse osseuse d'une prothèse en titane bioactif (ACTISURF).

Polyesters aliphatiques	
PGA	
PLA	
PCL	
PHB	
PTMC	
Polyanhydrides	
Polyphosphazène	

pouvant être modulées afin de répondre aux exigences spécifiques de différentes applications médicales et chirurgicales (urologie, cardiologie, orthopédie, stomatologie, ophtalmologie).

De plus, ils sont aisément mis en œuvre dans les formes et les tailles désirées en fonction de la zone et de l'application ciblées. Les polymères synthétiques biodégradables les plus utilisés pour les applications biomédicales sont l'acide poly(lactique) (PLA), l'acide poly(glycolique) (PGA), la poly(ϵ -caprolactone) (PCL). Ces polyesters aliphatiques constituent une classe importante de polymères thermoplastiques biodégradables (voir *tableau*). Leur dégradation se produit par clivage hydrolytique et/ou enzymatique conduisant à la formation d' α -hydroxyacides qui, dans la plupart des cas, sont finalement métabolisés ou éliminés par filtration rénale.

Le PLA est utilisé depuis de nombreuses années pour des applications médicales telles que les fils de suture, les vis et les broches orthopédiques ou la délivrance de médicament [22]. Il a été très rapidement adopté par la communauté scientifique des biomatériaux pour ses propriétés de biorésorbabilité, de biocompatibilité, de dégradation contrôlable dans le temps (six mois à deux ans) et ses propriétés mécaniques (module de Young élevé : 3 GPa, comparable à celui du polystyrène ou du PET) qui garantissent un domaine d'application assez large. La dégradation du PLA se produit par scission des chaînes principales ou latérales ; elle est généralement induite par activation thermique, hydrolyse, activité biologique (enzymes), oxydation ou photolyse.

Le polyglycolide (PGA) est aussi un des premiers polymères synthétiques biodégradables utilisés pour des applications

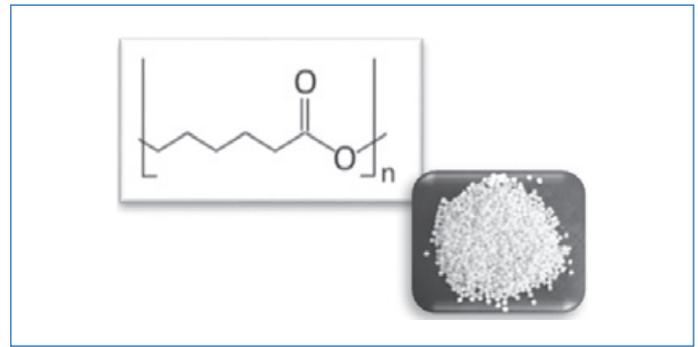


Figure 6 - La polycaprolactone, polyester aliphatique semi-cristallin (T_g : -60 °C ; T_f : +60 °C ; dégradation lente (jusqu'à 4 ans).

médicales. Ce polymère, très peu soluble, présente un taux de cristallinité de 45 à 55 % et un module de Young élevé (environ 7 GPa) par comparaison à ceux du PLA et de la PCL. Le PGA a la particularité de se dégrader rapidement *in vivo* (1 à 2 mois). Grâce à cela, il est largement utilisé comme fil de suture [23]. Des copolymères à base de PGA ont été développés afin de moduler sa vitesse de dégradation ; le plus utilisé est le PLA-PGA (ou PLGA) – ce sont les deux formes de l'acide lactique et les rapports LA/GA qui permettent de moduler les propriétés du polymère final. Le PLGA est comme le PLA décrit comme possédant de bonnes propriétés d'adhésion et de prolifération cellulaire, ce qui fait d'eux de bons candidats pour des applications en ingénierie tissulaire [24].

La poly(ϵ -caprolactone) (PCL) fait l'objet d'un usage intensif dans de nombreux dispositifs médicaux (fils de suture, patches, ligament, os, cartilage) grâce à son innocuité maintes fois démontrée (*figure 6*). Elle se dégrade lentement (jusqu'à quatre ans suivant sa masse molaire et la morphologie du matériau), ce qui permet d'éviter une concentration élevée de produits de dégradation et la modification du pH local, d'assurer un remodelage cellulaire et tissulaire contrôlé, et de maintenir des propriétés mécaniques suffisantes dans le temps. En outre, la PCL possède des propriétés rhéologiques et viscoélastiques bien supérieures à celles des autres polyesters résorbables que sont le PLA ou le PLGA, et elle est plus facile à mettre en œuvre et à manipuler que ces derniers pour élaborer différentes gammes d'échafaudages ou de tissus. Enfin, en modifiant la structure de la PCL (masse molaire et taux de cristallinité), il est possible de moduler ses propriétés mécaniques pour s'approcher de celles du tissu natif que l'on veut régénérer. La PCL destinée à l'ingénierie tissulaire peut être mise en forme par différentes techniques telles que l'extrusion de fils et de fibres de diamètres variables, l'électrofilage et le « spunbound » (décomposé en deux principales étapes : extrusion et création des fils (« spun ») et liage des fibres ou consolidation (« bond »)).

Les applications

L'électrofilage et ses applications

Le procédé d'électrofilage est une technique d'intérêt pour l'ingénierie tissulaire puisqu'elle permet l'élaboration d'échafaudages fibreux de porosités très variables [25-26].

Le principe réside dans l'application d'une haute tension sur une solution de polymère pour engendrer la formation d'un jet qui se dépose sur un collecteur et peut former un tissu fibreux. La versatilité de l'électrofilage permet de fabriquer des structures tissulaires fibreuses avec un diamètre de fibres

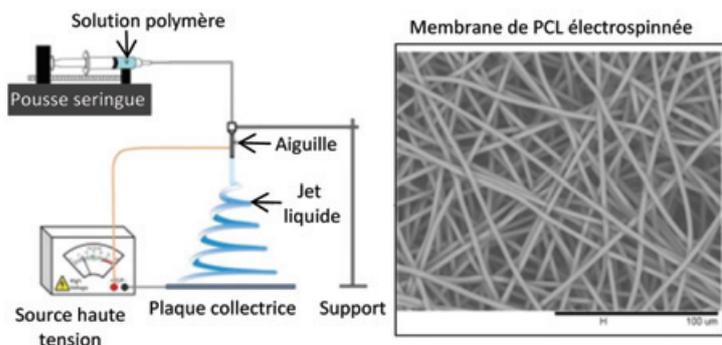


Figure 7 - Représentation schématique d'un appareil d'électrofilage.

ajustable en fonction de la nature, la masse et la concentration du polymère, de la nature du solvant et du débit de la solution (figure 7).

L'électrofilage est utilisé pour la fabrication d'échafaudages micro- et nanofibreux à partir de polymères biodégradables naturels tels que le chitosane ou le collagène, ou synthétiques comme les polyesters PCL, PLA, PGA et PLGA. Ces échafaudages sont utilisés en ingénierie tissulaire pour la reconstruction de la peau, de tissus nerveux, du cartilage, de ligaments articulaires ou parodontaux, de substituts de vaisseaux sanguins, ou encore pour la fabrication de patchs et de pansements [27-28].

Dans ce contexte, des membranes de PCL ont été électrofilées, greffées ou non de polymère bioactif et testées pour déterminer leur réponse biologique *in vitro* et *in vivo* en collaboration avec C. Vaquette (élaboration des membranes, University of Queensland, Australie), M. Cucchirarini (ingénierie du cartilage, Saarland University, Allemagne), J. Stirnemann (malformation du spina bifida, Hôpital Necker, Paris).

• Application au spina bifida

Le spina bifida est une malformation congénitale se caractérisant par un défaut de non-fermeture du tube neural [29] qui expose la moelle épinière à l'environnement intra-utérin. La forme la plus grave de cette malformation est la myéломéningocèle, caractérisée par la protrusion des méninges et de la moelle épinière à travers des arcs vertébraux ouverts (figure 8). Elle survient sporadiquement avec une prévalence de 1/1 000 naissances. Le diagnostic est généralement posé trop tardivement et les lésions progressives acquises *in utero* de la moelle épinière et intracrâniennes entraînent différentes pathologies (paraplégie, incontinence et troubles cognitifs). La réparation chirurgicale intra-utérine prénatale améliore le pronostic mais les enfants restent gravement handicapés. Pour pallier ce problème, une procédure innovante moins invasive pouvant être réalisée assez tôt pendant la grossesse est en cours de développement. Elle est basée sur l'utilisation d'une membrane pour couvrir la lésion qui soit biocompatible, étanche, résistante aux mouvements du fœtus et flexible pour pouvoir être insérée par fœtoscopie. La membrane de PCL électrofilée rendue bioactive par greffage radicalaire d'un polymère bioactif en surface répond au cahier des charges de l'Hôpital Necker (figure 8) [30]. L'implant bioactif permettra de couvrir la lésion pour éviter le contact avec l'environnement, mais également la croissance de l'épithélium pour régénérer les tissus. Des membranes de PCL ont été greffées de polymères bioactifs et ont montré un effet positif vis-à-vis de la réponse fibroblastique [30]. Ces membranes bioactives devraient permettre la croissance d'un épithélium fonctionnel et offrir une protection étanche de la moelle épinière.

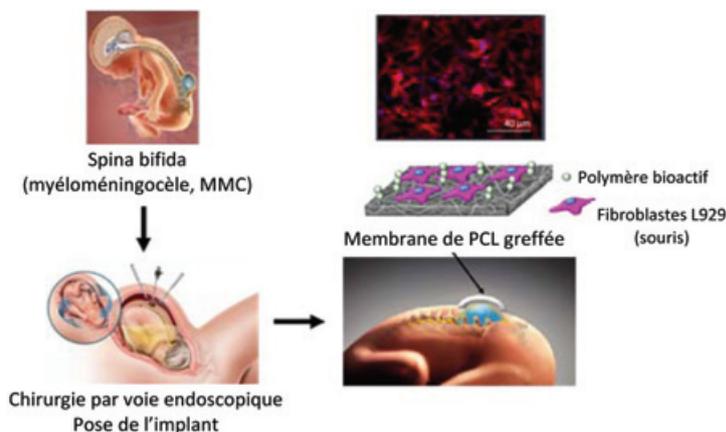


Figure 8 - Implant dans le cas de la malformation du spina bifida et réponse cellulaire.

LIGA2BIO, une prothèse ligamentaire biodégradable et biointégrable en polycaprolactone

Les premiers ligaments synthétiques qui sont apparus dans les années 1980 ont connu un très bref engouement et un échec retentissant qui a mis fin à leur utilisation pour plusieurs décennies mais dont la cause était le très mauvais choix des polymères utilisés (PTFE, PP, PET). Dans les années 2000, la prothèse bioactive LIGART à base de PET (voir plus haut) a mis fin aux réticences des chirurgiens vis-à-vis des ligaments synthétiques. Depuis, le développement de la prothèse ligamentaire qui a suscité tant d'intérêts contradictoires s'est brusquement accéléré et la demande d'un ligament synthétique biodégradable est très forte aujourd'hui. Le ligament LIGA2BIO bioactif et biodégradable (programme PSPC, BPI France, LARS/Texinov, Université Sorbonne Paris Nord) permet de lever les réticences et les incertitudes des chirurgiens et des patients en conjuguant les intérêts apportés par le greffage des fibres de PCL de la prothèse par le pNaSS pour améliorer la réponse biologique et favoriser la colonisation cellulaire, et par la biodégradabilité contrôlée et lente de l'échafaudage en PCL qui assure un remplacement progressif de la structure synthétique par un tissu naturel sain et « régénéré » [17-18, 31-32] (figure 9).

Une étude de la dégradation de ces structures *in vitro* dans des conditions physiologiques montre qu'après plus de deux ans, les produits de dégradation n'entraînent pas de réaction inflammatoire, la réponse cellulaire est toujours améliorée,

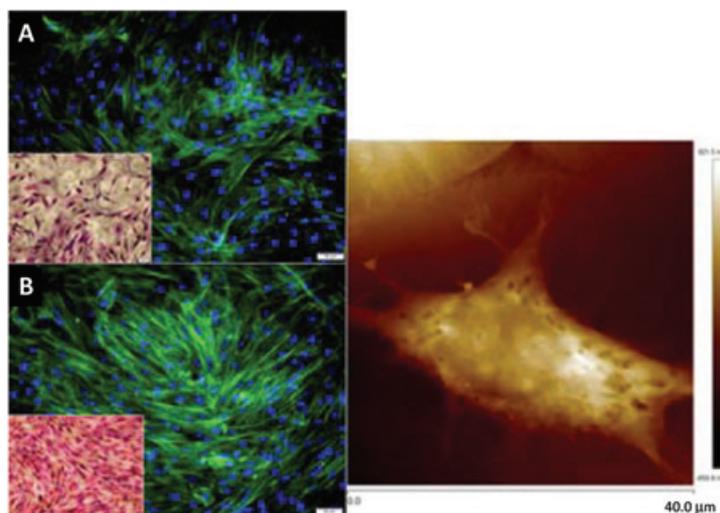


Figure 9 - Différence de réponse cellulaire sur PCL vierge (A) et PCL greffée de pNaSS (B et image AFM à droite).

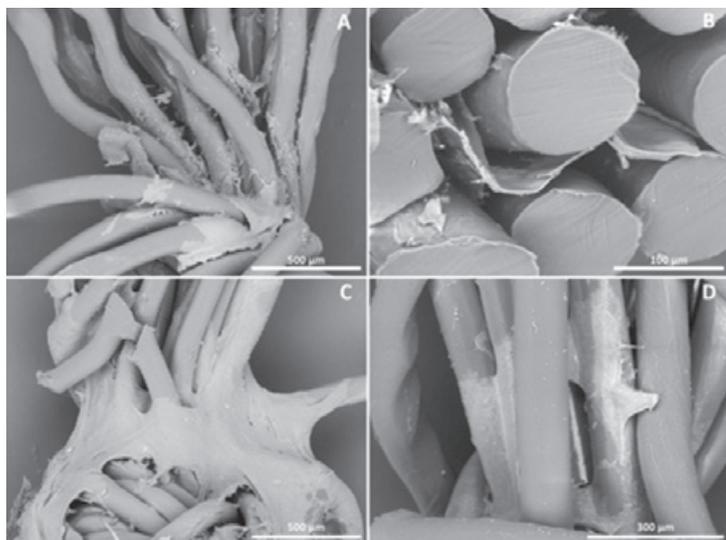


Figure 10 - Colonisation cellulaire d'un prototype de prothèse ligamentaire en PCL fonctionnalisée par le pNaSS. A et B : partie intra-articulaire ; C et D : partie intra-osseuse.

et les propriétés mécaniques nécessaires au maintien de l'articulation du genou sont toujours supérieures à celles du ligament natif. De plus, les résultats de l'étude de la réponse biologique *in vivo* chez le petit (rat) et grand animal (brebis) confirment les résultats obtenus *in vitro* et montrent que la prothèse LIGA2BIO permet de contrôler la réponse de l'hôte et favorise la colonisation de la prothèse par des cellules et des tissus présentant l'activité du tissu ligamentaire natif, la biodégradabilité de cette structure étant progressive (figure 10). Cette approche a permis de jeter les bases solides de la création d'un dispositif médical biodégradable implantable et biointégrable.

Vers les implants du futur

Les polymères sont une source quasiment inépuisable pour élaborer des matériaux innovants, et cela est particulièrement vrai dans le domaine des matériaux pour la santé. Les biomatériaux, et plus généralement les dispositifs médicaux, bénéficient très largement des propriétés variables, nombreuses et extensibles à l'infini des structures macromoléculaires. La fonctionnalisation des surfaces d'implants par des polymères ou des macromolécules mimant des entités biologiques conjuguée à la biodégradabilité est un outil très performant et prometteur pour réaliser les prothèses et implants de dernière génération.

- [1] J.A. Hubbell, Bioactive biomaterials, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **1999**, *10*, p. 123-129.
- [2] V. Migonney, Bioactive polymers and surfaces: a solution for implant devices, in *Biomaterials*, V. Migonney (ed.), Bioengineering and health science series, Wiley, **2014**, p. 101-113.
- [3] V. Migonney, History of biomaterials, in *Biomaterials*, V. Migonney (ed.), Bioengineering and health science series, Wiley, **2014**, p. 1-10.
- [4] D. Grainger, S.W. Kim, J. Feijen, Poly(dimethylsiloxane)-poly(ethyleneoxide)-heparin block copolymers. I. Synthesis and characterization, *J. Biomed. Mater. Res.*, **1988**, *22*, p. 231-249.
- [5] J. West, J.A. Hubbell, Bioactive polymers, in *Synthetic Biodegradable Polymer Scaffolds in Bioactive Polymers*, A. Atala, D. Mooney (eds), Birkhäuser, Boston, **1997**, p. 83-95.
- [6] J.M. Seeger, N. Klingman, Improved *in vivo* endothelialization of prosthetic grafts by surface modification with fibronectin, *J. Vasc. Surg.*, **1988**, *8*, p. 476-482.
- [7] V. Wagner, J.T. Koberstein, J.D. Bryers, Protein and bacterial fouling characteristics of peptide and antibody decorated surfaces of PEG-poly(acrylic acid) co-polymers, *Biomaterials*, **2004**, *25*, p. 2247-2263.
- [8] F. El Kadhali, G. Hélarly, G. Pavon-Djavid, V. Migonney, Modulating fibroblast cell proliferation with functionalized poly(methyl methacrylate) based copolymers: chemical composition and monomer distribution effect, *Biomacromolecules*, **2002**, *3*, p. 51-56.

- [9] M. Ciobanu, A. Siove, V. Gueguen, D. Castner, V. Migonney, Radical graft polymerization of styrene sulfonate on poly(ethylene terephthalate) films for ACL applications: "grafting from" and chemical characterization, *Biomacromolecules*, **2006**, *7*, p. 755-760.
- [10] G. Hélarly, F. Noircière, J. Mayingui, V. Migonney, A new approach to graft bioactive polymer on titanium implants: improvement of MG 63 cell differentiation onto this coating, *Acta Biomater.*, **2009**, *5*, p. 124-133.
- [11] A. Michiardi *et al.*, Bioactive polymer grafting onto titanium alloy surfaces, *Acta Biomater.*, **2010**, *6*, p. 667-675.
- [12] C. Vaquette *et al.*, The effect of polystyrene sodium sulfonate grafting on polyethylene terephthalate artificial ligaments on *in vitro* mineralisation and *in vivo* bone tissue integration, *Biomaterials*, **2013**, *34*, p. 7048-7063.
- [13] V. Viateau *et al.*, Biological and biomechanical evaluation of the ligament advanced reinforcement system (LARS AC) in a sheep model of anterior cruciate ligament replacement: a 3-month and 12-month study, *Arthroscopy*, **2013**, *29*, p. 1079-1088.
- [14] H.P. Felgueiras *et al.*, Bone tissue response induced by bioactive polymer functionalized Ti6Al4V surfaces: *in vitro* and *in vivo* study, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, *491*, p. 44-54.
- [15] J. Belleney, G. Hélarly, V. Migonney, Terpolymerization of methyl methacrylate, poly(ethylene glycol) ethyl ether methacrylate with methacrylic acid and sodium styrene sulfonate: determination of the reactivity ratios, *Eur. Polym. J.*, **2002**, *38*, p. 439-444.
- [16] S. Berlot *et al.*, Biomimetic poly(methyl methacrylate)-based terpolymers: modulation of bacterial adhesion effect, *Biomacromolecules*, **2002**, *3*, p. 63-68.
- [17] A. Leroux, E. Maurice, V. Viateau, V. Migonney, Feasibility study of the elaboration of a biodegradable and bioactive ligament made of poly(ϵ -caprolactone)-pNaSS grafted fibers for the reconstruction of anterior cruciate ligament: *in vivo* experiment, *IRBM*, **2019**, *40*, p. 38-44.
- [18] A. Leroux, C. Egles, V. Migonney, Impact of chemical and physical treatments on the mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone) fibers bundles for the anterior cruciate ligament reconstruction, *PLoS One*, **2018**, *13*, e0205722.
- [19] J.K. Venkatesan, C. Falentin-Daudré, A. Leroux, V. Migonney, M. Cucchiari, Controlled release of gene therapy constructs from solid scaffolds for therapeutic applications in orthopedics, *Discov. Med.*, **2018**, *25*, p. 195-203.
- [20] H.P. Felgueiras *et al.*, Competitive adsorption of plasma proteins using a quartz crystal microbalance, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*, p. 13207-13217.
- [21] H.P. Felgueiras, I. Ben Aissa, M.D. Evans, V. Migonney, Contributions of adhesive proteins to the cellular and bacterial response to surfaces treated with bioactive polymers: case of poly(sodium styrene sulfonate) grafted titanium surfaces, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **2015**, *26*, p. 261-275.
- [22] G. Spenlehauer, M. Vert, J.P. Benoit, A. Boddart, *In vitro* and *in vivo* degradation of poly(D,L lactide/glycolide) type microspheres made by solvent evaporation method, *Biomaterials*, **1989**, *10*, p. 557-563.
- [23] I. Engelberg, J. Kohn, Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: a comparative study, *Biomaterials*, **1991**, *12*, p. 292-304.
- [24] *Comprehensive Biomaterials*, P. Ducheyne, K. Healy, D. Huttmacher, D. Grainger, C. Kirkpatrick (eds), Elsevier Science, **2015**.
- [25] M.T. Hunley, T.E. Long, Electrospinning functional nanoscale fibers: a perspective for the future, *Polym. Int.*, **2008**, *57*, p. 385-389.
- [26] D.H. Reneker, A.L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning, *J. Appl. Phys.*, **2000**, *87*, p. 4531-47.
- [27] M. Hakkarainen, Aliphatic polyesters: abiotic and biotic degradation and degradation products, *Adv. Polym. Sci.*, **2002**, *157*, p. 113-138.
- [28] W.J. Li, C.T. Laurencin, E.J. Caterson, R.S. Tuan, F.K. Ko, Electrospun nanofibrous structure: a novel scaffold for tissue engineering, *J. Biomed. Mater. Res.*, **2002**, *60*, p. 613-621.
- [29] N.S. Adzick *et al.*, A randomized trial of prenatal versus postnatal repair of myelomeningocele, *N. Engl. J. Med.*, **2011**, *364*, p. 993-1004.
- [30] G. Amokrane *et al.*, Electrospun poly(ϵ -caprolactone) fiber scaffolds functionalized by the covalent grafting of a bioactive polymer: surface characterization and influence on *in vitro* biological response, *ACS Omega*, **2019**, *4*, p. 17194-17208.
- [31] A. Leroux, J.K. Venkatesan, D.G. Castner, M. Cucchiari, V. Migonney, Analysis of early cellular responses of anterior cruciate ligament fibroblasts seeded on different molecular weight polycaprolactone films functionalized by a bioactive poly(sodium styrene sulfonate) polymer, *Biointerphases*, **2019**, *14*, 041004.
- [32] T.N. Nguyen, A. Rangel, V. Migonney, Kinetic and degradation reactions of poly(sodium 4-styrene sulfonate) grafting "from" ozonized poly(ϵ -caprolactone) surfaces, *Polym. Degrad. Stabil.*, **2020**, *176*, 109154.

Véronique MIGNONNEY, professeure, et **Céline FALENTIN-DAUDRÉ**, maître de conférences, LBPS/CSPBAT UMR CNRS 7244, Université Sorbonne Paris Nord, Villetaneuse.

* veronique.migonney@univ-paris13.fr ;
falentin-daudre@univ-paris13.fr

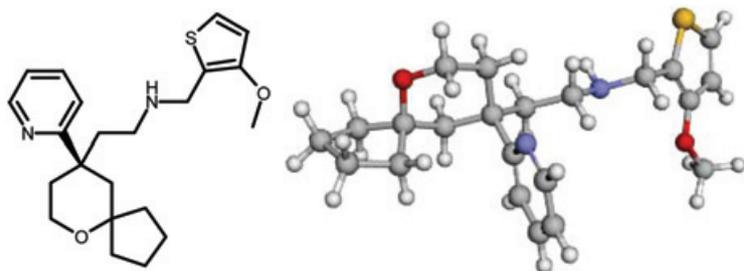
Nouveaux principes actifs pharmaceutiques

Bilan des approbations FDA d'août et septembre 2020

Au cours de ces deux mois, sept nouvelles molécules de synthèse et deux nouvelles molécules biologiques ont été approuvées.

Molécules de synthèse approuvées en août et septembre

Principe actif	Compagnie	Indication
Nifurtimox	Bayer Healthcare	Maladie de Chagas (trypanosomiase américaine)
Oliceridine	Trevena Inc.	Douleur modérée à sévère
Risdiplam	Genentech Inc.	Amyotrophie spinale
Viltolarsen	Nippon Shinyaku	Maladie de Duchenne
Clascoterone	Cassiopea	Acné
Copper dotatate Cu-64	Radiomedix	Agent d'imagerie pour PET
Pralsetinib	Blueprint Medicines	Cancers bronchiques métastatiques non à petites cellules



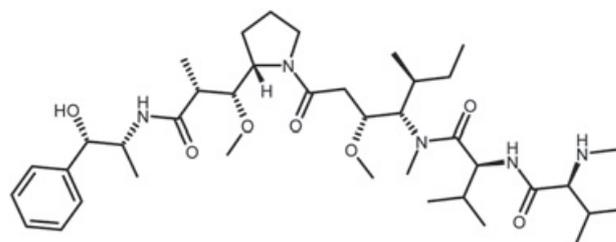
Structure de l'olicéridine. N° CAS : 1401028-24-7 ; nom IUPAC : N-[(3-méthoxy-2-thienyl)méthyl]-2-[(9R)-9-(2-pyridinyl)-6-oxaspiro[4.5]dec-9-yl]éthanamine. La représentation 3D provient du site Drugbank⁽¹⁾ (www.drugbank.ca/structures/small_molecule_drugs/DB14881).

L'**olicéridine**, réservée à l'hôpital et utilisée par voie intraveineuse, agit sur la douleur par l'intermédiaire des récepteurs μ -opioïdes. Comparée à la morphine, elle présente des effets secondaires plus faibles, notamment en ce qui concerne la détresse respiratoire et les effets gastrointestinaux.

Molécules d'origine biologique approuvées en août

Principe actif	Type de molécule	Compagnie	Indication
Belantamab mafodotin-blmf	Conjugué anticorps-médicament	GlaxoSmithKline	Myélome multiple réfractaire ou récidivant
Satralizumab	Anticorps monoclonal	Genentech	Neuromyéélite optique

Le **belantamab**, un anticorps ciblant l'antigène de maturation des cellules B, est conjugué par un lien à la monométhyl auristatin E, un puissant cytostatique qui détruit les cellules cibles. Le lien est greffé sur la monométhyl auristatin E par une fonction carbamate créée sur la fonction monométhylamine de la molécule.



Structure de la monométhyl auristatin E. N° CAS : 474645-27-7 ; nom IUPAC : N-méthyl-L-valyl-N-[(3R,4S,5S)-1-[(2S)-2-[(1R,2R)-3-[[[(1S,2R)-1-hydroxy-1-phenyl-2-propanyl]amino]-1-méthoxy-2-méthyl-3-oxopropyl]-1-pyrrolidinyl]-3-méthoxy-5-méthyl-1-oxo-4-heptanyl]-N-méthyl-L-valin amide.

⁽¹⁾ Drugbank est une banque de données sur les principes actifs accessible sur Internet : Wishart D.S. et al., DrugBank 5.0: a major update to the DrugBank database for 2018, *Nucleic Acids Res.*, 2018, 46, p. D1074-D1082, <https://doi.org/10.1093/nar/gkx1037>

Nouvelles substances actives phytopharmaceutiques

Le *Bulletin* du mois d'octobre de l'ANSES annonce soixante-douze retraits d'AMM, huit nouvelles autorisations et huit modifications d'autorisation.

Retraits

Les retraits d'AMM continuent à être très nombreux ; nous indiquons entre parenthèses les substances actives concernées. Les produits retirés sont 5 molluscicides (métaldéhyde),

21 fongicides (fosétyl ; cyprodinil associé au fludioxonil ; difénoconazole ; tébuconazole seul ou associé à la deltaméthrine insecticide ; fenbuconazole ; propamocarbe associé au fluopicolide ; tolclofos-méthyl ; azoxystrobine ; thiophanate-méthyl associé au cyproconazole ; métirame ; triticonazole ; mandipropamide ; trifloxystrobine associée au tébuconazole ; myclobutanil associé à la cyperméthrine insecticide ; pyriméthanyl), 27 herbicides (sel de diméthylammonium du 2,4-D, seul ou associé au sel de diméthylammonium du MCPA,

au mécoprop-P, au dicamba, au sulfate de fer antimousse ou au triclopyr ; fluroxipyr associé au 2,4-D ou au triclopyr ; sel d'isopropylammonium du glyphosate ; glyphosate ; MCPA associé au mécoprop-P et au dichloprop-P ou au fluroxipyr et au clopyralid ; oryzalin associé à l'isoxabène ; acide pélargonique associé au glyphosate ; métribuzine), 17 insecticides (cyperméthrine seule ou associée au myclobutanil fongicide ; deltaméthrine seule ou associée au tébuconazole fongicide ; alpha-cyperméthrine ; tau-fluvalinate ; abamectine), 1 adjuvant (colorant bleu brillant) et 1 acaricide (tébufenpyrad). Trois sont à la fois fongicides et insecticides et trois herbicides à base de dicamba seul ou associé étaient commercialisés aussi comme engrais. À l'exception d'un fongicide à base de tolclofos-méthyl, tous étaient des produits d'usages amateurs.

Nouvelles autorisations

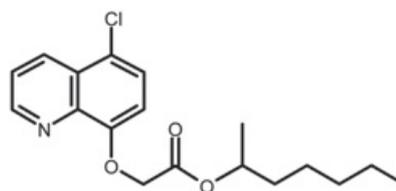
Huit nouvelles AMM sont accordées à des produits d'usage professionnel : un attractif phéromone à base de (Z)-13-octadécénal et (Z)-11-hexadécénal sous forme de produit diffuseur de vapeur utilisable en arboriculture et viticulture ; quatre fongicides respectivement à base de folpel associé au fosétyl et au cymoxanil, sous forme de granulés dispersables utilisables en viticulture, à base de prothioconazole en concentré émulsionnable pour grandes cultures, et à base de boscalide pour deux d'entre eux sous forme de granulés dispersables pour grandes cultures et cultures légumières ou en viticulture ; deux sont des herbicides en concentré émulsionnable respectivement à base de S-métolachlore associé au bénomaxore pour grandes cultures et cultures légumières, et à base de napropamide associé au diméthachlore et à la clomazone en grandes cultures. À ceux-là s'ajoute un adjuvant fongicide à base d'heptaméthyltrisiloxane modifié et d'esters méthyliques d'huile de colza, pour cultures porte-graines et tropicales, plantes à parfum, aromatiques, médicinales et condimentaires, sous forme de granulés dispersables.

Modifications d'AMM et renouvellements

Huit modifications d'autorisation dont six pour usages professionnels et deux pour usages amateurs à base d'acides gras

ont été prononcées. Elles concernent deux herbicides pour extension d'usage, respectivement à base d'acide pélargonique et à base de cloquintocet-méxyl associé à l'halauxifène-méthyl et à l'aminopyralide. Un fongicide à base d'azoxystrobine est autorisé après modification des conditions d'emploi ; deux fongicides, respectivement à base de fludioxonil associé au tébuconazole et au cyprodinil, et à base de dimoxystrobine associée au boscalide, font suite à un renouvellement décennal ; un fongicide à base de soufre associé aux sels de potassium d'acides gras de C7 à C18 et C18 insaturé insecticides et un insecticide à base de ces sels, pour usages amateurs, sont autorisés après réapprobation d'une substance active. Un insecticide à base de phosphore de magnésium est autorisé après modification des conditions d'emploi.

Le **cloquintocet-méxyl** est un phytoprotecteur, découvert par Syngenta France, utilisé en association avec des herbicides. Il est destiné à protéger la culture (céréales) des effets herbicides des molécules associées comme le clodinafop-propargyl, l'aminopyralide ou l'halauxifène-méthyl. C'est un dérivé de la quinoléine.



Structure du cloquintocet-méxyl. N° CAS : 99607-70-2 ; nom IUPAC : chloro-5 quinolyloxy-8 acétate de méthyl-1 hexyle.

Cette rubrique est coordonnée et alimentée par **Josette FOURNIER**, qui a présidé de 2007 à 2010 le comité d'orientation et de prospective scientifique de l'Observatoire des résidus de pesticides (ORP) (josette.fournier4@orange.fr), et **Jean-Marc PARIS**, ancien directeur de recherche pharmaceutique dans le groupe Rhône-Poulenc et ancien directeur scientifique de la chimie organique et biotechnologies de Rhodia (jeanmarc.paris@free.fr).

RETROUVEZ
la SF sur YouTube
Témoignages de chimistes
vous emmène à la découverte du monde de la chimie dans toute sa richesse et sa diversité.
▶ Abonnez-vous !

I2C, le renouveau et l'innovation en Chimie

L'Institut Carnot « Innovation Chimie Carnot » représente 8 laboratoires académiques normands en chimie et 7 plateformes technologiques, et met au service des industriels son professionnalisme et son excellence scientifique. I2C développe une Chimie tournée vers la santé & le bien-être humain, et résolument engagée vers une transition écologique. « La chimie est un secteur qui joue un rôle clé dans les grands défis d'avenir. Les industries ont besoin d'innovation, de développer des produits nouveaux et de nouvelles technologies, on est dans cette logique de développement de l'innovation. Particulièrement en ce moment de crise, les chercheurs d'I2C se mobilisent pour une construction souveraine et durable des industries ».

En disposant de savoir-faire reconnus en formulation-polymères, analyse chimique et synthèse, Carnot I2C est fortement investi sur les thématiques notamment des matériaux intelligents et biosourcés, des nouvelles technologies, de la sécurité et maîtrise des flux de production, de la valorisation des polymères naturels/recyclage chimique..., qui figurent au centre des préoccupations d'un nombre de plus en plus important d'industriels.

Propriétés barrières aux gaz : contenant / contenu

L'amélioration des propriétés barrières aux gaz de polymères est un enjeu fort dans des secteurs variés, de l'automobile (optiques de phare auto-nettoyant en polycarbonate transparent) au dispositif médical (enveloppe de prothèse cardiaque en polyuréthane imperméable à l'air et à l'eau), jusqu'aux emballages agroalimentaires pour contrôler les atmosphères, les entrants et les sortants. Ces nouvelles membranes développées à façon permettent de contrôler la perméabilité à l'eau, aux gaz (N_2 , H_2 , O_2 , CO_2 , mélange) ou aux solvants tout en préservant les propriétés mécaniques et de biocompatibilité des supports.

Ainsi, I2C possède une expertise reconnue dans l'étude des propriétés barrières des matériaux polymères sous forme de films ou de membranes, dont les applications sont aujourd'hui nombreuses.

Nouveaux revêtements biosourcés

L'introduction de nouvelles propriétés antibactériennes, antiadhésives, adhésives, antifouling... via des revêtements biosourcés sur des surfaces polymères est un autre axe d'intérêt pour I2C.

Leur place est ainsi importante en cosmétique en raison des « formulations minimalistes » émergentes, mais aussi pour la libération contrôlée de molécules actives. De plus, l'incorporation ou la modification sélective des polymères biosourcés permet d'accéder à de nouveaux supports

qui peuvent être mis en forme à façon (film, billes, éponges, aérogels...) via des immobilisations covalentes ou non. Ces technologies sont utiles pour des applications en agroalimentaire (équipement, enrobage), en matériaux (canalisation, coque), en cosmétique (flaconnage) ou en biomédical (biomatériaux).

Polymères hautes performances

Les experts d'I2C travaillent avec le milieu industriel pour le développement des polymères de demain. Ils apportent leurs savoir-faire dans la modification chimique



Gants de radioprotection - Collaboration PIERCAN - LCMT

contrôlée des polymères pour accéder à de nouvelles propriétés (allègement, renforcement, stabilité thermique et mécanique...). Grâce à la compréhension des interactions physico-chimiques, de nouveaux matériaux hybrides sont développés (gants de protection contre la radioactivité). I2C formule des matériaux innovants en associant des phases inorganiques (charges, fibres, nanoparticules), additifs fonctionnels à la matrice polymère. Les études de rhéologie, de transformabilité et de caractérisation mécanique permettent de mettre au point des formulations innovantes et performantes.

Procédés éco-compatibles

Dans le cadre de la réglementation REACH, l'utilisation de non-isocyanate polyuréthane (NIPU) devient désormais une nécessité industrielle en isolation ou revêtements. La maîtrise de la photopolymérisation de systèmes acryliques ou époxydés non pétrosourcés et la compréhension des cinétiques réactionnelles mises en jeu permettent de proposer des procédés de synthèse verts et innovants sans isocyanates. Des matériaux thermoplastiques plus cristallins et plus stables sont obtenus. Le défi est de développer une chimie durable via des procédés de transuréthanisation de monomères biosourcés et l'utilisation de réactifs alternatifs verts.

Innovations analytiques / Sensoriel

La caractérisation avancée de matériaux polymères insolubles incluant des motifs de répétitions, fin de chaînes et additifs reste un challenge. Les expertises et plateformes analytiques uniques d'I2C permettent de réaliser des études de déformulation directe de matrices complexes (polymères...) par mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse à ultra haute résolution (FTICR) et d'accéder à la composition des matériaux qu'ils soient solubles ou non. Appliquée à l'analyse des co-produits, cette technique informe sur le potentiel de recyclage des matières premières grâce à une analyse non ciblée et un traitement de données performant. Par ailleurs, ces approches permettent de vérifier la composition du produit fini, et de mettre en évidence des contaminants, à l'état d'ultra-traces.



Innovations analytiques - Mélanges complexes / COBRA - Bruker 12T Solarix XR

I2C innove aussi en alliant analyses physico-chimiques et évaluations sensorielles pour caractériser les polymères utilisés en formulation cosmétique. Émulsifiants, texturants, gélifiants, émollients, filtres UV, antioxydants : la complémentarité de l'approche permet d'identifier les polymères biosourcés comme alternatives aux polymères synthétiques ou aux silicones en proposant des ingrédients multifonctionnels pour les produits de soin de la peau de demain.

Maîtrise des odeurs

Une démarche originale est développée en couplant l'analyse chimique à l'évaluation olfactive avec des experts de l'olfaction pour maîtriser, notamment, des odeurs lors de la production de plastiques, d'emballages ou matériaux biosourcés, recyclés. Après identification puis quantification des composés odorants, des solutions sont proposées soit pour les éliminer, soit pour éviter leur formation grâce à la compréhension et la maîtrise des mécanismes chimiques.

Recyclage chimique

I2C s'intéresse à la valorisation des déchets polymères industriels par dépolymérisation ou dégradation permettant l'obtention d'oligomères de structures contrôlées ou d'oligomères téléchéliques pouvant être engagés dans de nouvelles voies de polymérisation. Les chercheurs développent des procédés de dévulcanisation, dépolymérisation et fonctionnalisation des déchets pneumatiques. Le recyclage de produits élastomères, polymères

naturels et biopolymères est désormais possible. Les applications industrielles sont nombreuses : formation de copolymères blocs, nouveaux bioplastiques, matériaux à haute valeur ajoutée (électrolytes, catalyses, revêtement anti-corrosion...).

« Grâce à son guichet unique, I2C est capable de mobiliser toutes les compétences nécessaires pour répondre aux attentes et besoins pressentis au sein d'une entreprise, et garantit une contractualisation plus simple ; ce qui est capital pour fluidifier l'accès à la recherche publique ».

Contacts :

- Carine Thiot-Sabot, Directrice adjointe chargée des partenariats industriels
Carine.thiot-sabot@normandie-univ.fr
- Géraldine Gouhier, Responsable commerciale
Geraldine.gouhier@univ-rouen.fr
- www.i2c.normandie-univ.fr



Emmanuelle Charpentier et Jennifer Doudna, prix Nobel de chimie 2020



© Hallbauer & Fioretti, Braunschweig, All.



© Berkeley College of Chemistry.

La Française Emmanuelle Charpentier, professeure au Max Planck Unit for the Science of Pathogens (Berlin, All.), et l'Américaine Jennifer A. Doudna, professeure à l'Université de Californie (Berkeley, E.-U.), ont reçu le prix Nobel de chimie « *for the development of a method for genome editing* ». Elles deviennent les sixième et septième femmes à remporter un Nobel de chimie depuis 1901. En utilisant les ciseaux génétiques CRISPR-Cas9, l'un des outils les plus pointus de la technologie génétique, il est possible de modifier l'ADN des animaux, des plantes et des micro-organismes avec une précision extrêmement élevée. Cette technologie, qui a eu un impact révolutionnaire sur les sciences de la vie, contribue à de nouvelles thérapies contre le cancer et pourrait guérir des maladies héréditaires. Nous y reviendrons prochainement.

Pour en savoir plus : www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2020/summary

Distinctions

Grand Prix 2020 de la Fondation de la Maison de la Chimie

Le Grand Prix 2020 de la Fondation de la Maison de la Chimie a été décerné conjointement, en raison de l'impact de leurs travaux en sciences des matériaux polymères, aux professeurs :



• **Guy Bertrand**, pour son travail sur la stabilisation d'espèces hautement réactives, en particulier les carbènes. Ces derniers ont en effet trouvé de nombreuses applications en chimie organique, inorganique et organométallique, ainsi que dans le domaine de la synthèse de polymères et de matériaux. Il a reçu de nombreuses distinctions, notamment le Grand Prix Le Bel de la Société Chimique de France 2010 [1].



• **Krzysztof Matyjaszewski**, pour son travail sur les polymères et notamment sur la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes qui a révolutionné la façon dont les macromolécules des polymères sont

fabriquées. Parmi ses distinctions, il est lauréat du Prix franco-polonais 2011 de la Société Chimique de France [2].

Ce prix d'un montant de 50000 €, accompagné d'une médaille, sera remis aux lauréats à la Maison de la Chimie à Paris, à l'occasion d'une cérémonie solennelle qui se déroulera dans le cadre d'un colloque organisé par la Fondation.

• Pour en savoir plus : <https://actions.maisondelachimie.com/les-prix-de-la-fondation/grand-prix-de-la-fondation/les-laureats-de-lannee>

[1] M. Soleilhavoup, M. Melaimi, D. Martin, G. Bertrand, Les carbènes stables : des curiosités de laboratoire devenues de puissants outils, *L'Act. Chim.*, **2013**, 370, p. 20-27, www.lactualitechimie.org/Les-carbenes-stables-des-curiosites-de-laboratoire-devenues-de-puissants-outils

[2] Voir l'entretien accordé à *L'Actualité Chimique* à cette occasion : avril 2012, p. 12-14, www.lactualitechimie.org/Rencontre-avec-Krzysztof-Matyjaszewski-le-pere-de-la, et son article sur l'ingénierie moléculaire dans le numéro spécial pour le centenaire de IUPAC : juillet 2019, p. 8-10, www.lactualitechimie.org/L-ingenierie-macromoleculaire-avancee

Prix Pierre Potier et Pierre Potier des lycéens 2020



Les lauréats de la 13^e édition du prix ont été dévoilés le 26 octobre dernier à Bercy, en présence d'Agnès Pannier-Runacher, ministre déléguée auprès du ministre de l'Économie, des Finances et de la Relance, chargée de l'Industrie.

Le jury a attribué trois Trophées et trois Médailles :

- un **Trophée à Arkema pour le développement de la résine Elium®**, résine recyclable grâce à son caractère thermoplastique, utilisée notamment pour la fabrication de pales éoliennes ;
- un **Trophée à Circouleur pour le développement de peintures haut de gamme**, fabriquées à partir de restes de peintures inutilisées ;



Plastiques/polymères, quelle différence? Comment sont-ils fabriqués, classifiés et étudiés? Quel est leur cycle de vie? Où les trouve-t-on dans notre vie quotidienne...? Autant de questions traitées par «L'atelier des polymères», un espace en ligne créé à l'occasion de la Fête de la Science 2020 par l'équipe Chimie des Polymères de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (UMR CNRS 8232, Sorbonne Université), qui fait découvrir les multiples facettes de ces matériaux révolutionnaires à l'aide de présentations interactives et de vidéos, avec en prime une recette testée et certifiée par l'équipe de doctorant-es pour créer votre propre slime à la maison !

• www.sorbonne-universite.fr/latelier-des-polymeres

- un **Trophée à Minakem pour le développement de Continuous Flow Chemistry**, une innovation qui vise à valoriser les déchets végétaux en évitant leur combustion qui génère du CO₂ ;
- une **Médaille à Dow France pour le développement de Ropaque™ NT-2900**, une innovation proposant un papier thermique plus durable et responsable, aux propriétés de recyclage avérées et sans révélateur chimique ;
- une **Médaille à la société Seqens pour le développement de Green Estolides**, un procédé sans solvant et biodégradable utilisé dans l'univers automobile, cosmétique... ;
- une **Médaille au site de Carling de Total pour le recyclage du polystyrène issu de diverses origines**, un procédé innovant de recyclage du polystyrène.

Pour la deuxième année, France Chimie et le ministère de l'Éducation nationale et de la Jeunesse ont également décerné un **Prix Pierre Potier des lycéens**, avec le soutien de la Fondation de la Maison de la Chimie et du RJ-SCF*. Le lauréat 2020 est la société **Allios pour le développement de Biomat (devenue BIOPUR MAT)**, une peinture biosourcée à base d'ingrédients de la chimie du végétal et de matières naturelles dont la qualité est équivalente à celle des peintures traditionnelles à base de pétrochimie, aussi bien en phase aqueuse qu'en phase solvant.

* Voir article p. 6.

• Pour en savoir plus sur les lauréats et découvrir leurs vidéos : www.francechimie.fr/des-innovations-de-la-chimie-en-faveur-du-developpement-durable-recompensees

• Pour en savoir plus sur le prix : www.francechimie.fr/prix-pierre-potier

Prix Jeunes Talents France

« Pour les Femmes et la Science » 2020



De gauche à droite : S. Lamaison, J. Ling, G. Rondepierre et C. Sinyeue. © Fondation L'Oréal.

En octobre dernier, la Fondation L'Oréal a remis les Prix Jeunes Talents France 2020 – prix créé en 2007 en partenariat avec l'UNESCO et l'Académie des sciences – à 35 jeunes chercheuses, doctorantes ou postdoctorantes, passionnées et engagées, sélectionnées parmi près de 700 candidatures pour leur excellence académique. Originaires du monde entier et issues de tous horizons scientifiques, elles mènent leurs recherches en France métropolitaine ou dans les Outre-Mer. Elles ont reçu une bourse de recherche (15 000 € pour les doctorantes, 20 000 € pour les postdoctorantes).

Parmi les lauréates, quatre brillantes jeunes chimistes ont été distinguées. Elles pourront à leur tour inspirer des jeunes filles prêtes à se lancer dans l'aventure scientifique :

- **Sarah Lamaison**, doctorante au Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques (Collège de France, Paris) et au Jaramillo Lab (Stanford University, E.-U.), qui développe des technologies d'ingénierie chimique pour transformer le CO₂ en différentes substances aujourd'hui produites à partir de ressources fossiles. Elle a déjà contribué au dépôt de deux brevets et *The Green Fuel Company*, son projet entrepreneurial issu de ses recherches, est lauréat du concours i-lab 2020.
- **Johanne Ling**, doctorante à l'Institute of Chemistry for Life and Health Sciences (Chimie ParisTech), qui étudie des

réactions chimiques fondées sur la catalyse afin de développer des procédés innovants pour synthétiser efficacement des molécules d'intérêt à partir de produits abondants et peu toxiques, tout en limitant la production de déchets. Elle vise ainsi à accélérer la découverte de principes actifs thérapeutiques.

- **Gaëlle Rondepierre**, doctorante au Laboratoire Sciences et Ingénierie de la Matière Molle (ESPCI Paris) et au Laboratoire Physico-Chimie des Interfaces Complexes (Pôle Études et Recherche de Lacq, Total) en physico-chimie des matériaux. Elle s'intéresse à la manière dont l'huile adhère aux surfaces dans l'eau, une question clé pour le traitement des eaux usées notamment.

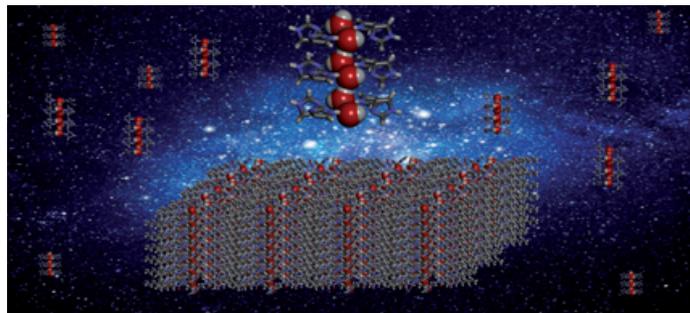
- **Cynthia Sinyeue**, doctorante à l'Institut des Sciences exactes et Appliquées (Université de Nouvelle-Calédonie) et au Laboratoire PEIRENE (Université de Limoges), dont les travaux sont dédiés à la valorisation des résidus de bois en Nouvelle-Calédonie, particulièrement celle des molécules utiles à la lutte contre les maladies. Elle souhaite que ses recherches contribuent à apporter des solutions naturelles à la fois au traitement du cancer et au réchauffement climatique.

• Pour en savoir plus (**prochain appel à candidatures en janvier 2021**) :

www.fondationloreal.com/fr

Recherche et développement

Une membrane biomimétique pour la désalinisation de l'eau de mer à l'échelle industrielle



Les canaux d'eau et leur assemblage dans une membrane biomimétique pour le dessalement. © Mihail Barboiu, Institut Européen des Membranes (CNRS/ENSC Montpellier/Université de Montpellier).

Le traitement de l'eau de mer, et notamment sa désalinisation à grande échelle, est un enjeu majeur pour notre société. L'osmose inverse est l'une des techniques les plus utilisées pour le dessalement de l'eau. Certaines des membranes employées actuellement sont constituées de canaux artificiels d'eau insérés dans des couches lipidiques. Mais leurs performances à grande échelle ne sont pas satisfaisantes dans les conditions de pression osmotique et de salinité réelles. Une équipe internationale coordonnée par des scientifiques de l'Institut Européen des Membranes (CNRS/ENSC Montpellier/Université de Montpellier) a mis au point une stratégie hybride qui consiste à combiner une matrice en polyamide et les canaux artificiels d'eau en une structure unique en s'inspirant du monde vivant. Leurs membranes, qui prennent la forme d'une superstructure d'éponge, ont été testées dans des conditions industrielles et surpassent les membranes classiques : elles permettent un flux 75 % supérieur à celui observé pour les membranes industrielles actuelles, avec une réduction d'environ 12 % de l'énergie nécessaire au dessalement. Leurs

travaux, brevetés [1], viennent d'être publiés dans *Nature Nanotechnology* [2].

• Source : CNRS, 09/11/2020.

[1] Membrane biomimétiques composites à canaux artificiels d'eau, Brevet FR1910152, PCT/EP2020/075162.

[2] M. Di Vincenzo, A. Tiraferri, V.-E. Musteata, S. Chisca, R. Sougrat, L.-B. Huang, S.-P. Nunes, M. Barboiu, Biomimetic artificial water channel membranes for enhanced desalination, *Nature Nanotechnology*, 9 nov. 2020, <https://doi.org/10.1038/s41565-020-00796-x>

Le rôle des chimistes dans un monde durable ?



Le monde actuel fait face à des défis et des difficultés à grande échelle auxquels nous sommes tous confrontés. C'est sur ce vaste thème que s'est penché le professeur David Cole-Hamilton, ancien président de l'EuChemS, dans un article en libre accès publié dans

Chemistry – A European Journal [1]. Il y décrit les 17 objectifs de développement durable identifiés par les Nations unies – comme la faim dans le monde, l'accès à l'eau, la lutte contre le réchauffement climatique, l'éducation, l'égalité des genres... –, en mettant en évidence le rôle crucial des chimistes pour que ces cibles puissent être atteintes.

[1] D. Cole-Hamilton, The role of chemists and chemical engineers in a sustainable world, *Chem. Eur. J.*, 2020, 26, p. 1894-99, <https://doi.org/10.1002/chem.201905748>

Canopée, un laboratoire pour des procédés hautes températures et bas carbone

Le CNRS, l'Université de Lorraine et Saint-Gobain ont signé en octobre dernier la création d'un laboratoire commun dédié à l'étude de matériaux et systèmes en conditions extrêmes de température.

L'élaboration de produits à haute température représente un défi spécifique : aux températures considérées (500-2 700 °C), la mesure et l'instrumentation sont difficiles et le comportement des matériaux n'est pas toujours bien modélisé, ce qui limite l'optimisation et le contrôle dans la durée de ces procédés, et notamment la réduction de leurs émissions de CO₂. De là est née l'initiative menée par le Cemhti (Conditions extrêmes et matériaux : haute température et irradiation, CNRS, Orléans), le Lemta (Laboratoire énergies et mécanique théorique et appliquée, CNRS/Université de Lorraine, Nancy 1) et deux centres de recherche de Saint-Gobain (Saint-Gobain Research Provence et Saint-Gobain Research Paris), visant à associer leurs expertises dans le domaine en créant le laboratoire commun nommé Canopée, pour « enjeu CARbone : matériaux inNOvants pour des Procédés Économiques en Energie ». Ce laboratoire « hors les murs » associera des experts en sciences des matériaux et en thermique, localisés à Orléans, Aubervilliers, Nancy et Cavaillon.

La conception et la fabrication des matériaux et leur utilisation à haute température pour réduire les émissions de CO₂ est un défi scientifique important. Créé pour cinq ans, Canopée a pour ambition de construire une meilleure compréhension des transferts thermiques, depuis l'échelle du matériau jusqu'à l'installation industrielle, de développer des méthodes précises de mesure, en conditions extrêmes, des propriétés des matériaux et des grandeurs physiques caractérisant les

procédés. Son originalité réside dans l'alliance de compétences sur les matériaux – procédés de mise en forme, à l'échelle du laboratoire, de la modélisation ou du pilote industriel), caractérisation microstructurale (à température ambiante et à chaud) – et de compétences en thermique, de la mesure précise de température à la mesure des propriétés thermophysiques des matériaux (solides ou liquides, jusqu'à des températures extrêmes), en passant par la simulation des transferts thermiques.

• Source : CNRS, 23/10/2020.

Industrie

L'Afhyac devient France Hydrogène

Les membres de l'Afhyac, l'Association française pour l'hydrogène et les piles à combustible* (près de 200 à l'heure actuelle), ont souhaité marquer un changement et inscrire l'association dans la forte dynamique de développement de l'hydrogène en France. Ils se sont exprimés en octobre dernier en Assemblée générale extraordinaire pour faire évoluer le nom de l'association qui devient donc « France Hydrogène ». La création de délégations régionales a également été inscrite dans les statuts de l'association ; elles permettront de renforcer les liens avec les territoires, faire remonter au niveau national leurs enjeux et problématiques et démultiplier les actions de la filière hydrogène sur l'ensemble du territoire national.

À noter que dans le cadre du Plan de relance pour la France, le Premier ministre a annoncé un soutien à la filière hydrogène à hauteur de 7 milliards d'euros d'ici 2030, dont 2 milliards pour les deux prochaines années. Ce soutien va permettre à la France de changer d'échelle, de prendre une place de premier plan dans l'économie bas carbone et de s'intégrer pleinement dans la dynamique européenne**.

* www.afhyac.org

** L'association a récemment rassemblé les chiffres clés des objectifs 2030 et de l'état actuel du développement en infographie : www.afhyac.org/documents/publications/rapports/AFHYAC_Infographie_Hydrogène_-2020.pdf

Un accord franco-japonais pour développer le recyclage de déchets PET

Axens, IFPEN et la société japonaise JEPLAN ont signé un accord afin de développer, démontrer et commercialiser un procédé innovant de recyclage de PET par dépolymérisation pour tous les types de déchets à base de PET, y compris les bouteilles, films, barquettes ou textiles (polyester). Ce nouveau procédé, Rewind™ PET, implique une dépolymérisation optimisée du PET par glycolyse associée à des étapes de purification spécifiques visant à éliminer tous les composés organiques et inorganiques présents dans les déchets de PET. Le produit est un monomère, le BHET (bis (2-hydroxyéthyl) téréphtalate), purifié, prêt à être utilisé dans une usine de PET pour produire à nouveau tout type de PET, des fibres aux résines de qualité alimentaire.

Les partenaires ont déjà une solide expérience dans le domaine. JEPLAN a opéré au Japon la toute première usine industrielle de recyclage chimique de bouteilles en PET, Pet Refine Technology (PRT : 22 kt/an), et a démarré en 2018 une usine de démonstration de 2 kt/an, Kitakyushu Hibikinada Plant (KHP), visant le recyclage de textile vers textile. Au cours des six dernières années, IFPEN et Axens ont développé un

procédé capable de recycler et de transformer des bouteilles en PET colorées et opaques en PET transparent de qualité alimentaire. Aujourd'hui, JEPLAN, Axens et IFPEN mettent en commun leurs connaissances opérationnelles, d'ingénierie et technologiques, et s'appuieront sur l'usine de démonstration de 2 kt/an de JEPLAN pour accélérer le développement et la démonstration de leur procédé commun. Grâce aux travaux réalisés dans les installations d'IFPEN à Lyon et à l'unité de démonstration, les partenaires visent la commercialisation exclusive par Axens du procédé Rewind™ PET à l'échelle mondiale d'ici fin 2022. Dans l'intervalle, ils continueront à travailler en étroite collaboration avec les acteurs de l'emballage et des industries textiles pour valider la qualité du PET recyclé, en veillant à ce que l'ensemble de la chaîne (procédés et logistique) soit sûr, robuste et économiquement viable, et pour mettre en place les premiers projets industriels. Ce partenariat franco-japonais symbolise une réalisation importante dans le domaine de l'économie circulaire.

• Source : Axens, 08/09/2020.

Matières plastiques : chiffres 2019 et 1^{er} semestre 2020



© PlasticsEurope.

Dans son dernier bilan, PlasticsEurope*, l'association qui fédère les producteurs de matières plastiques en Europe, présente une industrie des plastiques en mutation. Avec 368 millions de tonnes (Mt) en 2019, la production mondiale de matières plastiques poursuit sa croissance (+ 2,4%), mais à un rythme moins soutenu qu'en 2018 et avec une production européenne en recul.

Cette évolution s'explique d'une part par une délocalisation de la demande et la montée en puissance de la production chinoise (115 Mt en 2019, soit presque un tiers de la production mondiale) qui permet à l'Asie de conforter une prédominance acquise en moins de dix ans. Par ailleurs, le démarrage de nouvelles unités en Amérique du Nord sur gaz de schiste se poursuit, et la production nord-américaine (19 %) dépasse désormais de façon significative celle du Vieux Continent qui ne représente plus que 16 % de la production mondiale. Entre 2006 où elle était encore de 25 % et 2019, la part de la production européenne dans la production mondiale a baissé de plus d'un tiers. Ce phénomène se traduit au niveau des importations européennes par une augmentation de 50 % des importations venant des États-Unis en deux ans. Les exportations enregistrent, comme l'année précédente, une légère baisse. La demande européenne de matières plastiques (50,7 Mt en 2019) est en baisse de 1 % par rapport à l'année précédente. Sans surprise, les plastiques de commodités (PET, PS/PSE, PVC, PP et PE) continuent d'en représenter la majeure partie.

Avec un solde positif de 870 kt, la France contribue à la bonne santé de la balance commerciale européenne. Tirée par ses exportations, sa production remonte de 3,2% en 2019, après avoir enregistré une baisse de 2,4% en 2018. La demande de polymères vierges (4,8 Mt) reste stable. On note toutefois une réduction de 1,8 % par an (en moyenne) depuis deux ans, soit une tendance plus marquée qu'au niveau européen et qui s'explique, pour partie, par la croissance de l'intégration de matières plastiques recyclées enregistrée en 2018.

Concernant la crise liée à la Covid-19, toutes les industries en Europe ont été impactées par les mesures (confinement et restrictions de circulation). Au second trimestre 2020, comparé à celui de 2019, les secteurs consommateurs ont enregistré une forte chute de la production : - 55 % pour l'automobile, - 13 % pour le bâtiment et près de - 9% pour l'alimentaire, secteur par essence plus résistant. Avec une baisse de 18 %, la production des matières plastiques n'a pas échappé à cette crise, à laquelle s'est rajoutée une chute du prix du brut, se traduisant par une baisse conjoncturelle des prix des matières plastiques de 10 % au second trimestre 2020. Malgré les difficultés, les producteurs de matières plastiques ont répondu « présents » et continué de livrer leurs clients, dont ceux des secteurs considérés comme essentiels, en particulier le médical et l'alimentaire. En France, la production a baissé de 15 % sur les six premiers mois. Cette baisse plus forte qu'au niveau européen (- 11,5 %) s'explique notamment par le quasi arrêt du secteur automobile en avril et une baisse plus importante de l'activité de la construction sur le second trimestre (- 32 %) par rapport à la moyenne européenne.

Le redémarrage de l'activité, intervenu en juin 2020, reste fragile et de nombreuses incertitudes subsistent quant à une reprise généralisée de l'activité à court terme, notamment avec le reconfinement. À cela s'ajoutent des inquiétudes quant à la santé financière des plasturgistes qui pourrait peser sur l'activité, en dépit du Plan de relance.

L'économie circulaire, un atout pour l'Europe et la France

Après l'avènement de la Chine et de l'Asie au premier rang des acteurs mondiaux et la remontée en puissance de l'Amérique du Nord grâce à ses gaz de schiste, une nouvelle tendance de fond est à l'œuvre qui vient d'Europe. Face aux impératifs de l'économie circulaire, les producteurs de matières plastiques ont commencé à réorganiser leurs chaînes de production afin d'intégrer dans leur offre des matières plastiques recyclées (MPR), en complément des matières vierges. Plusieurs options s'offrent à eux, soit via le recyclage chimique qui, grâce au retour à une matière première de base ou au monomère, permet de refaire du vierge, soit en intégrant des MPR mécaniques grâce à un partenariat commercial ou la reprise d'un recycleur. Stratégie sur les plastiques et Plan d'action économie circulaire de la Commission européenne, mise en œuvre de la loi AGEC et Plan de relance en France sont autant d'instruments publics propres à dynamiser cette mutation de l'économie des plastiques. Les conditions sont donc réunies pour la mise sur le marché de volumes significatifs de MPR, notamment en France, qui devrait permettre à 10 Mt de trouver des débouchés sur le marché européen d'ici à 2025, comme recommandé par la Commission européenne.

• Source : PlasticsEurope, 05/11/2020.

* PlasticsEurope regroupe environ 100 sociétés qui produisent plus de 90 % de tous les polymères dans les 27 États membres de l'UE, le Royaume-Uni, la Norvège, la Suisse et la Turquie. La filière plastique européenne emploie plus de 1,6 million de personnes dans environ 60 000 entreprises (principalement des petites et moyennes entreprises dans le secteur de la transformation) et génère un chiffre d'affaires de 360 milliards d'euros par an.

Lancement du projet NENU2PHAR

NENU2PHAR, un nouveau projet collaboratif qui rassemble seize partenaires européens* (coordonnés par le CEA), a été lancé mi-septembre. Financé par la Commission européenne et le partenariat public-privé « European Joint Undertaking Bio Based Industry » (BBI-JU) pour un budget total de 6,4 millions d'euros, il vise à développer une nouvelle chaîne de valeur européenne pour la **production de bioplastiques à base de PHA** (polyhydroxyalkanoates) issus d'une ressource durable et avec une fin de vie maîtrisée. Les PHA sont un groupe de biopolymères largement reconnus comme des substituts intéressants aux plastiques d'origine fossile pour un large éventail d'applications. Ce sont des polymères de type polyesters, renouvelables, biodégradables et d'origine biologique. Malheureusement, il n'existe pas de filière durable pour leur production en Europe, et les procédés développés ailleurs dans le monde sont controversés d'un point de vue environnemental et éthique.

Dans ce contexte, le projet NENU2PHAR va développer au cours des trois prochaines années une filière innovante de production de PHA à partir de ressources durables et renouvelables (microalgues, souches bactériennes). Au cours du projet, huit produits à base de PHA seront développés et comparés à leurs homologues issus de ressources fossiles, et différents scénarios de fin de vie seront étudiés.

• Source : IAR, 12/10/2020.

Pour plus d'informations : <https://cordis.europa.eu/project/id/887474/fr>

* Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA), Danone, Elixance, Innovation Plasturgie Composites, Institut de recherche Dupuy de Lôme (Université de Bretagne Sud), Pôle IAR, Sofradim Production (France), Celabor, Centexbel, IFG Exelto (Belgique), Bio-MI Ltd (Croatie), Lomartov S.L. Applied Innovation Engineering, ITENE (Espagne), Zero Emissions Engineering B.V. (Pays-Bas), Kaj Plastics (Pologne), Biotrend (Portugal).

Programme de soutien à l'innovation dans les PME

L'accélération des changements technologiques et la compétition, aujourd'hui sans frontières, soumettent nos industries à une course à l'innovation efficace et réfléchie, seul salut de survie à moyen et long terme.

L'industrie chimique n'échappe pas à cette logique, notamment les PME qui n'ont pas toujours toute la culture scientifique et/ou managériale ainsi que les moyens de recherche et développement nécessaires, alors qu'environ 80 % des emplois en France dépendent aujourd'hui de la bonne santé des PME.

La Fondation de la Maison de la Chimie, consciente de cette réalité, et afin de contribuer à l'effort collectif du redressement de l'industrie française, a décidé de mettre en place un programme spécifique dont l'objectif est de soutenir des projets d'innovation proposés par des PME de l'industrie chimique. Ce programme se donne les missions suivantes :

- identifier les entreprises (PME, TPE, startup) et leur besoin de développement pour des projets nouveaux en phase de maturation ou d'industrialisation ;
- accompagner par son réseau d'experts la formulation du besoin et le traduire dans un cahier des charges ;
- mobiliser les organismes de la recherche publique (CNRS, CEA, Inserm, INRA...) et les mettre en contact avec les industriels concernés ;

- cofinancer les efforts techniques nécessaires à l'avancement du projet (sous forme de la prise en charge du salaire d'un postdoctorant) ;
- accompagner le projet tout le long de sa vie jusqu'à son aboutissement ;
- promouvoir et communiquer, grâce à sa notoriété, l'image de l'entreprise sur le plan national comme international.

• <https://actions.maisondelachimie.com/innovation-recherche/soutien-pme>

Enseignement et formation

Deux rendez-vous parisiens pour les jeunes chimistes et futur-e-s chimistes !

Ne manquez pas les prochains rendez-vous pour l'orientation et l'emploi des jeunes auxquels la Société Chimique de France est associée (entrée libre et gratuite) :

- **Le 35^e Forum Horizon Chimie Rencontre industriels-étudiants, 4 février 2021**



Cette manifestation est le lieu privilégié pour les entreprises, institutions et associations pour promouvoir leurs activités et leurs valeurs auprès d'étudiant-es en quête d'informations, qui seront les cadres de demain. Le Forum ouvre ses portes à des domaines variés : la pétrochimie, la cosmétique, l'agroalimentaire, l'informatique, la pharmacie, l'énergie, le conseil... Comme chaque année, la Société Chimique de France animera un stand avec relecture de cv.

• <https://forumhorizonchimie.fr>

- **Le Village de la Chimie, 12-13 mars 2021**



Ce rendez-vous annuel apporte aux jeunes – des collégiens de 4^e-3^e jusqu'aux étudiants en fin de cursus – une information concrète et pratique sur les métiers de la chimie et les formations pour les exercer, y compris par l'apprentissage.

La 18^e édition du Village de la Chimie des Sciences de la Nature et de la Vie aura lieu au Parc Floral de Paris. Le Village s'attache à présenter un panel de secteurs professionnels et de compétences le plus diversifié possible pour faire connaître les métiers de la chimie et ses formations ainsi que tous ses secteurs d'applications.

• www.villagedelachimie.org

Site Eduscol

Le site de ressources pédagogiques Eduscol destiné aux enseignants et aux élèves du primaire et du secondaire fait peau neuve. À voir : les nombreuses pages de la section physique-chimie, notamment le travail du GRIESP pour préparer au mieux le grand oral du nouveau baccalauréat.

• http://eduscol.education.fr/2318/physique-chimie?menu_id=2867

PRÉCONISATIONS EN MATIÈRE DE DURABILITÉ À L'ATTENTION DES JEUNES CHIMISTES

C'EST FACILE!



PROMOTION

moins d'impressions

imprimer de manière
responsable et en
minimisant
l'empreinte carbone

plus de publicité
numérique



ÉVÈNEMENTS

éviter les déchets
et la vaisselle à
usage unique

"amenez votre
propre tasse"

déplacements à
neutralité carbone



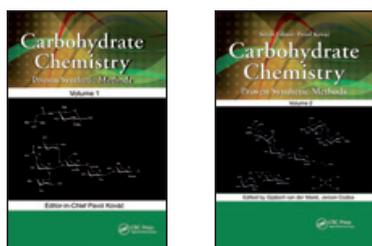
PARTAGER

les concepts de
durabilité au sein
de vos instituts,
réseaux et écoles



Icons made by jstudio from flaticon.com

Designed by JungChemikerForum (JCF)



Carbohydrate chemistry Proven synthetic methods

Vol. 1

P. Kováč (ed.)
468 p., 59,99 £

Vol. 2

G. van der Marel, J. Codee (eds)
333 p., 59,99 £
CRC Press, 2019

La chimie des carbohydrates a longtemps été vue comme un domaine réservé aux experts, du fait de l'inhérente complexité des transformations, parfois peu prévisibles et peu sélectives, et des difficultés de séparation et de caractérisation des produits, liées à leur densité fonctionnelle. L'un des objectifs de cette série de livres, proposée par l'éditeur en chef Pavol Kováč, est précisément d'offrir à la communauté des chimistes organiciens non spécialistes des sucres un accès clair et direct à des méthodes de synthèse éprouvées de carbohydrates. L'ouvrage prend aussi ouvertement le contre-pied de la littérature moderne qui, devant l'emballage du processus éditorial, la multiplication des parutions et leur quête de haut « facteur d'impact », a progressivement édulcoré la description des protocoles expérimentaux et des caractérisations structurales, au point de compromettre notoirement la pertinence de certains résultats de synthèse organique. Renouant avec l'esprit de l'ancienne série « Methods in carbohydrate chemistry », chaque protocole décrit dans ce livre a donc été reproduit et vérifié par des chimistes indépendants, de façon à ne présenter qu'une sélection avérée de méthodes de synthèse, accessibles et reproductibles. Grâce à la contribution de plus de 130 chimistes des sucres, dont plus de quinze Français, le premier volume de cette série regroupe 42 chapitres. Les vingt premiers, formant la première partie du livre, concernent la description de méthodes de synthèse, alors que la seconde partie regroupe la préparation

de 22 intermédiaires synthétiques différents.

Chaque chapitre, construit sur le même format, est présenté de façon claire et concise. Une entrée en matière, dument référencée, décrit d'abord la méthodologie ou l'intermédiaire en question, les replaçant dans leur contexte pour en souligner la portée et l'intérêt et mieux en détailler le principe et les enjeux. Il s'ensuit la description expérimentale qui comprend la plupart du temps plusieurs protocoles différents. Leur rédaction est particulièrement détaillée et souvent enrichie de notes portant sur des observations pertinentes et des points de vigilance particuliers. La caractérisation des composés est également très fournie, incluant presque systématiquement les mesures de pouvoir rotatoire et l'analyse élémentaire, par exemple. L'ensemble des signaux RMN ^1H et ^{13}C est également systématiquement attribué et leur analyse complétée par la présentation de la copie des spectres.

Le second volume, construit exactement sur le même principe avec 120 contributeurs, reprend approximativement le même dimensionnement. Au travers de 34 chapitres sont décrits 14 méthodes synthétiques dans la première partie et 20 intermédiaires de synthèse dans la seconde. Il faut cependant noter l'ajout d'un volet introductif signé de Pavol Kováč, qui présente un instructif florilège de conseils et d'astuces expérimentales à l'attention des jeunes lecteurs débutant leur carrière. Assez général, ce court guide dépasse le domaine de la chimie des sucres pour s'appliquer à la synthèse organique toute entière.

L'intention motivant cet ouvrage et la démarche guidant sa réalisation sont excellentes et ce livre concentre une somme de données pouvant sans aucun doute se révéler d'un très grand intérêt pour les expérimentateurs en quête de méthodologies expérimentales fiables et parfaitement décrites découvrant, ou utilisant simplement, la chimie des sucres. Néanmoins, la portée de ce livre pêche par l'absence de fil conducteur dans son développement. Les volumes sont certes dotés d'un index final, mais les exemples se succèdent sans la structuration apparente qui permettrait de guider le lecteur vers l'information d'intérêt, ou de donner simplement

une valeur ajoutée que le travail rigoureux dont il est issu mérite amplement. À défaut, une table des matières graphiques aurait certainement permis de pallier cette limite en révélant davantage le potentiel de ce riche ouvrage.

Yves Génisson



Innovative dosage forms Design and development at early stage

Y. Bachhav, R. Mannhold,
H. Buschmann, J. Holenz (eds)
472 p., 129,90 €
Wiley-VCH, 2019

Certains osent dire que la formulation, c'est de la cuisine. Voici un livre d'innovation en formulation pharmaceutique qui incite à revoir ce jugement péremptoire. Les thèmes abordés ici sont variés: influence du polymorphisme sur la formulation de médicaments (avec de nombreux exemples); présence de résidus et d'impuretés sur la stabilité des médicaments (avec étude de la réactivité chimique); aspects réglementaires; pharmacocinétique (avec études de cas); critères et exemples d'optimisation pour la formulation par voie orale, parentérale, ophthalmique et transdermale.

Chaque thème est introduit et illustré de nombreux exemples. Les problématiques sont posées, les solutions décrites et justifiées par des considérations physico-chimiques et des données spectroscopiques (rayons X, Raman, FTIR) et de techniques de calorimétrie, et illustrées quelquefois de données, voire de procédés de production industrielle. La richesse des contenus peut faire de ce livre un très beau compagnon afin d'illustrer de nombreux cours dans le cadre d'une approche transdisciplinaire de l'enseignement de la chimie. Comme souvent chez Wiley-VCH, l'édition est de grande qualité, mais le prix...

Xavier Bataille



**Université et recherche :
les enjeux de l'autonomie
Les sentiers d'un témoin engagé**

J.-M. Monteil
192 p., 22 €

Presses universitaires de Grenoble, 2020

Pourquoi le lien entre enseignement supérieur et recherche est-il nécessaire ? Après trente ans de responsabilités dans le monde universitaire, l'auteur, qui a été entre autres directeur général de l'Enseignement supérieur, président de l'Agence d'évaluation de la recherche et de l'enseignement supérieur (AERES), recteur d'académie, président de la Conférence des présidents d'universités, directeur d'unité de recherche associée au CNRS, professeur des universités à l'Université Blaise Pascal à Clermont-Ferrand... prend la plume pour défendre le couple université-recherche. À la lumière de son expérience, il s'attache à souligner la liberté et la responsabilité de l'université pour relever les défis scientifiques, économiques et sociaux de nos sociétés.



**Mémo Labo Chimie (nelle éd.)
Les données et les outils de référence
de la chimie**

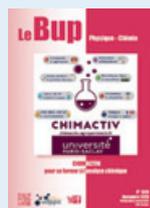
A. Tessier
88 p., 19,50 €

De Boeck Supérieur, 2020

Ce carnet de bord, compagnon idéal et indispensable du chimiste, présente de manière claire les données dont chaque chimiste a besoin quotidiennement, que ce soit pour la mise en œuvre de réactions chimiques, la purification ou l'analyse. Sont ainsi rassemblées données théoriques et informations pratiques des propriétés relatives aux éléments chimiques ainsi qu'aux molécules inorganiques ou organiques usuelles. Parmi tous les outils compilés, on peut citer entre autres la classification périodique, la préparation de solutions d'acides et de bases, de solutions tampon, les valeurs de pKa, les propriétés de solvants, les caractéristiques analytiques de composés en RMN, en spectrométrie de masse, spectroscopie infrarouge...

Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (« Le Bup »)

La rédaction de *L'Actualité Chimique* a sélectionné pour vous les articles suivants :



N° 1028 (novembre 2020)

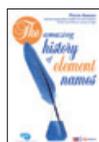
- Difficultés liées au processus de modélisation des transformations chimiques : étude de cas d'étudiants en première année d'école d'ingénieur, par S. El Hage, Y. Verchier, M. Piezel, A. Maigret.
 - Transport linéaire et irréversibilité : pour une approche unifiée, par N. Choimet.
 - Chimactiv pour se former à l'analyse chimique, par V. Camel, M.-N. Maillard., M. Cladière, G. Fitoussi, J. Piard, C. Dumas, E. Brun, I. Billault, C. Sicard-Roselli.
 - Influence du milieu sur le photochromisme – Partie A : Préparation de films photochromes à partir de polymères du quotidien, par J. Piard, I. Batatia, J. Sowa.
- [Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur www.udppc.asso.fr](http://www.udppc.asso.fr)



**Les explosions accidentelles
27 cas pour comprendre
les mécanismes d'une explosion**

J. Chaineaux
250 p., 62 €
CNPP, 2020

Le risque d'explosion est indissociable de l'activité industrielle, l'actualité le rappelle parfois avec force. Pour prendre les mesures de prévention nécessaires et se protéger si l'explosion survient malgré tout, il faut en comprendre les phénomènes ; c'est l'objet de cet ouvrage. L'auteur, qui a pratiqué pendant près de quarante ans l'activité d'expertise des explosions accidentelles pour le Cerchar puis pour l'Ineris, expert judiciaire près la cour d'appel d'Amiens depuis dix ans, partage sa connaissance des mécanismes de l'explosion acquise lors de ses nombreuses expertises après sinistre. Après présentation des aspects théoriques d'un point de vue physico-chimique, il propose des méthodes d'expertise adaptées à chaque type d'explosion, ATEX ou autres. Vingt-sept cas d'expertise sélectionnés sont détaillés, couvrant tous les phénomènes physiques, substances et mécanismes possibles.



**The amazing history
of element names**

P. Avenas
avec la collaboration
de M.-T. Dinh-Audouin
Préface de J. Livage
272 p., 19 €
SCF/EDP Sciences, 2020

Vous êtes nombreux à suivre fidèlement dans *L'Actualité Chimique* les « clins d'œil étymologiques » de Pierre Avenas, qui nous conte chaque mois depuis près de sept ans les origines des mots de la chimie et leurs histoires. Après le succès de son livre *La prodigieuse histoire du nom des éléments*, en voici la version anglaise.



**Le petit chimiste pâtissier
30 recettes à faire en famille**

144 p., 16,90 €

Un chimiste en cuisine

2^e éd. (format poche)
224 p., 7,90 €

R. Haumont
Dunod, 2020

Après le succès notamment du *Petit chimiste (très) gourmand en cuisine*, voici deux nouveaux ouvrages de Raphaël Haumont, chercheur en physico-chimie des matériaux et maître de conférences à l'Université Paris Sud (Orsay). Il y dirige la Chaire universitaire « Cuisine du futur » et a créé avec le chef Thierry Marx le Centre français d'innovation culinaire.

Dans *Le petit chimiste pâtissier*, il propose, avec la complicité du pâtissier Christophe Michalak, 30 expériences et autant de desserts déjantés à déguster en famille : choco rice mallow, rubik's fruits, yaourts glacés tutti-frutti, spag bonbec, dark brownie... avec les explications scientifiques pour chaque recette.

Un chimiste en cuisine propose de comprendre la matière et ses transformations pour mieux maîtriser les techniques et innover en cuisine, en livrant au passage quelques recettes simples à réaliser chez soi : pourquoi ça mousse, émulsionne ou gèle ? Peut-on cuire à froid ? Comment réaliser une mayonnaise sans jaune d'œuf ?...

20-21 janvier 2021 Future of polyolefins 2021

Anvers (Belgique)
www.wplgroup.com/aci/event/polyolefins-conference

20-22 janvier 2021 French Swiss photochemistry symposium

Grenoble
Voir n° 455, p. 62.
https://c7894947-e24a-4f9d-a889-d636a10746e2.filesusr.com/ugd/e6f0ee_dd7f5271d49b48d39fd01d778401c3f3.pdf

27 janvier 2021 Journée de la section Rhône-Alpes

Webinaire
Voir p. 210.
<https://scfrhonealp2021.sciencesconf.org>

29 janvier 2021 Sciences et médias Femmes scientifiques à la Une !

Paris
www.sciencesetmedias.org

3-4 février 2021 Congrès Matériaux polymères pour la mobilité du futur

Bordeaux
www.sfip-plastic.org/evenements/1629

3-4 février 2021 European biopolymer summit

Londres (Royaume-Uni)
www.wplgroup.com/aci/event/european-biopolymer-summit

4 février 2021 Biodégradation, recyclage plastiques et économie circulaire

Webinaire
<https://asso.adebiotech.org/webinaires/biodegradation-recyclage-plastiques-et-economie-circulaire>

4 février 2021 Forum Horizon Chimie

Paris
<http://forumhorizonchimie.fr>

11-12 février 2021 28th Young research fellows meeting

Paris
www.sct-asso.fr/yrfm.html

17-18 février 2021 European food & beverage plastic packaging summit

Anvers (Belgique)
www.wplgroup.com/aci/event/european-food-beverage-plastic-packaging-summit

16-18 mars 2021 Bioket

Global conference dedicated to processes and technologies applied to biomass
Lille
www.iar-pole.com/evenements/bioket-2020

17-18 mars 2021 Hydrogen and fuel cells energy summit

Porto (Portugal)
www.wplgroup.com/aci/event/hydrogen-fuel-cells-energy-summit

24-25 mars 2021 Les matériaux polymères dans le domaine du sport et des loisirs

Chambéry
www.sfip-plastic.org/cms/wp-content/uploads/2020/05/ProgrammeColloqueSportEtLoisirs_mars2021.pdf

30 mars-1^{er} avril 2021 36^e Réunion du groupe français des zéolithes

Vogüé
www.gfz-online.fr/fr/reunions/reunion-gfz-2020

6-9 avril 2021 JIREC 2021

Journées de l'innovation et de la recherche pour l'enseignement de la chimie
Toulouse
Thème : « Chimie de synthèse et synthèses en chimie »
www.societechimiquedefrance.fr/JIREC-2020-a-Toulouse.html

16-20 mai 2021 MACRO 2020+ 48th World polymer congress

Jeju (Corée du Sud)
www.macro2020.org

17-19 mai 2021 Polymers 2021 New trends in polymer science

Turin (Italie)
<http://polymers2020.sciforum.net>

17-20 mai 2021 CFCF 2021 3^e Colloque français de chimie du fluor

Forges-les-Eaux
www.lab-cobra.fr/cfcf2020

17-21 mai 2021 GECOM-CONCOORD 2021

Le Bono
<https://gecomconcoord21.sciencesconf.org>

18-20 mai 2021 Renewable materials conference

Cologne (Allemagne) & online
<http://renewable-materials.eu>

19-20 mai 2021 Congrès Plasturgie

Innovation et industrie 4.0
Angers
www.sfip-plastic.org/evenements/1628

1-3 juin 2021 JEC world Journées européennes des composites

Paris-Nord Villepinte
www.jeccomposites.com

15-18 juin 2021 France innovation plasturgie Salon Plasturgie, composites et caoutchoucs

Lyon
www.f-i-p.com

4-9 juillet 2021 ISOS 2021 19th International symposium on silicon chemistry

Toulouse
<http://isos2020.enscm.fr>

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : www.societechimiquedefrance.fr, rubrique Manifestations.

En direct du Bureau

Chères adhérentes, chers adhérents,

En cette année 2020 si particulière, l'activité de la Société Chimique de France s'est ralentie, à l'image de la société. Nous avons tenu à ce qu'en cette période de crise, notre association s'inscrive dans une dynamique proactive, afin de se moderniser et de répondre aux défis de l'avenir.

De nouveaux programmes, de nouveaux chantiers et de nouvelles idées ont ainsi vu le jour.

Tout d'abord, au cours de l'année 2020, nous avons engagé, au tournant du confinement, le renouvellement complet de notre système d'adhésion. Ce dernier, flexible et évolutif, a été conçu pour pouvoir opérer et permettre d'adhérer en ligne, aussi bien depuis un poste fixe qu'à partir d'un téléphone mobile.

En phase avec le lancement de ce nouveau système d'adhésion, nous avons également engagé une évolution de notre politique à l'attention des générations de futurs professionnels, en rupture avec nos pratiques actuelles. Ainsi, pour tout-e étudiant-e jusqu'à bac + 5 inclus souhaitant adhérer ou renouveler son inscription à la SCF, nous avons instauré la gratuité de l'adhésion, assortie d'un abonnement également gratuit à la version électronique de *L'Actualité Chimique*. De nombreuses tentatives ont été menées par le passé pour essayer de drainer cette population vers la SCF, sans succès. Nous espérons que cette nouvelle politique de gratuité, assortie d'actions fortes vers les catégories d'adhérents-es concernées, atteindra son objectif.

Nous avons également à la même période lancé la refonte du site internet. En tant que reflet de notre association vis-à-vis du monde extérieur et vecteur de communication privilégié avec nos adhérents-es, il convenait de repenser son architecture et de démultiplier sa portée en améliorant sa lisibilité et son interactivité.

Un appel d'offres à actions innovantes, fortement doté, a par ailleurs fait partie des initiatives lancées début 2020. Destiné à encourager les entités à cibler des publics différents et à tisser de nouvelles interactions, il sera prolongé cette année encore.

Pour préparer la reprise, nous avons engagé en 2020 d'importants travaux de rénovation au siège parisien de la SCF, au 250 rue Saint-Jacques. Nous avons en particulier modernisé ses moyens informatiques ainsi que ses outils de communication afin d'accompagner les évolutions organisationnelles et sociétales à venir.

L'année 2020 a vu également le lancement officiel du grand congrès SCF 2021, qui se déroulera à Nantes. Un week-end grand public organisé par la Commission Chimie et Société précédera le congrès, lui-même placé sous l'égide des divisions scientifiques. Une session particulière sera dédiée au thème transversal « Chimie, Lumière, Couleur ». Il est à noter que la remise des Grands Prix et Prix binationaux de la SCF se déroulera à l'occasion de cette manifestation. La tenue de cet événement fédérateur, que l'on espère coïncider avec une amélioration de la situation sanitaire, devrait permettre de rassembler à nouveau notre communauté. Nous souhaitons que ce congrès, lieu de rencontre entre les chimistes débutants ou confirmés, entre académiques et industriels, mais également entre la société civile et le monde de la chimie, soit placé sous le signe de l'ouverture et de l'échange scientifique.

Enfin, un nouveau Bureau du RJ-SCF, le Réseau des jeunes chimistes, a été élu en 2020. Présidé par Maxime Rossato et entouré d'un Bureau dynamique et très bien structuré, il constituera à n'en pas douter l'un des fers de lance de l'action de la SCF en 2021.

Les nombreux projets lancés en 2020, pour la plupart réalisés ou sur le point de l'être, devraient permettre à une Société Chimique de France modernisée et dynamisée de négocier la sortie de crise avec des atouts solides. Ces projets ont été mis en œuvre grâce au précieux concours de nombreux bénévoles et du personnel permanent de la SCF (Séverine Bléneau-Serdel, Cécile Carret, Minh-Thu Dinh-Audouin, Martine Maman, Roselyne Messal et David Roig). Le Bureau et moi-même tenons à les en remercier tout particulièrement.

En cette nouvelle année, recevez de la part du Bureau ainsi que de l'ensemble de l'équipe de la Société Chimique de France nos meilleurs vœux, tant sur le plan professionnel que personnel.

Marc Taillefer, président de la SCF

SCF 2021 : ouverture des soumissions

Le prochain congrès de la Société Chimique de France, SCF 2021, se tiendra **du 28 au 30 juin 2021** à la Cité des Congrès de Nantes, précédé d'un **week-end grand public les 26 et 27 juin** au Muséum de Nantes, animé par la Commission Chimie et Société.

Articulée autour de conférences plénières, dont une proposée et soutenue par la Société de Chimie Thérapeutique, la programmation scientifique s'organisera en sept sessions parallèles placées sous l'égide des divisions de la SCF. Une session particulière sera dédiée au thème transversal « Chimie, Lumière, Couleur ».

Pour participer à ces trois journées d'échanges scientifiques, vous êtes invités à soumettre vos résumés **avant le 15 février 2021**.

• www.scf2021.fr

Prix Félix Trombe 2020



• Yves Péretié

Co-fondateur de la société Abnet La Vigie*, Yves Péretié reçoit ce prix pour son parcours exceptionnel et sa contribution au développement d'une chimie durable, en fabriquant et commercialisant des produits

détergents efficaces à base de composants d'origine végétale pour l'industrie et le grand public.

Son parcours est remarquable : né en 1952 à Paris dans une famille de six enfants, il effectue sa scolarité en Seine Saint-Denis mais s'arrête après un bref passage en 4^e de rattrapage dans un lycée parisien. Une entrée dans la vie professionnelle à seize ans comme apprenti dans une officine de pharmacie lui permet d'obtenir un CAP et un brevet de préparateur en pharmacie. Grâce à un contact avec les laboratoires Debat-Innoxa, il démarre comme commercial et réussit rapidement à faire le 2^e chiffre d'affaires de la société. En parallèle de son travail, il suit une formation continue à l'Institut National des Cadres Supérieurs de la Vente (INCSV) au CNAM, dont il est diplômé en 1981. Il quitte les laboratoires Debat pour rejoindre une jeune entreprise de négoce en produits nettoyants/dégraissants (Viatick) où il a l'occasion de faire développer un produit de lavage très efficace pour les avions de l'armée, selon un cahier des charges qu'il a mis au point avec Dassault. Après une séparation difficile en 1990, et n'ayant aucune formation dans la chimie, il redémarre de zéro en attaquant le développement d'un produit de nettoyage à partir du « *Que sais-je* » sur les savons et détergents. Son objectif : réaliser un « nettoyant-dégraissant véritablement multi-usage ». Sans aucun moyen financier, les essais se font dans une kitchenette avec des pots de yaourt en verre en guise d'éprouvettes et des abaisse-langues en bois en guise d'agitateurs pour fabriquer des mélanges de produits dégraissants. Les tests sont faits sur le modèle automobile pendant un an et demi avant d'aboutir à une première formule en 1992.

Sa capacité à nettoyer des cas difficiles lui a offert l'opportunité de reportages sur son produit, notamment à *Télé Matin* sur France 2 en 1996 et 2017 (après l'envoi de son premier container de pulvérisateurs d'une gamme automobile à Shangaï pour le marché chinois). Il obtient ainsi un premier contrat significatif en fabriquant en full service pendant trois ans le *Vigor Surpuissant* du groupe Eau écarlate, qui finance une longue campagne de publicité télévisée.

La fabrication démarre dans un bidon de 200 litres en guise de mélangeur, avec une rame de bateau en guise d'agitateur, pour se poursuivre quelques mois après dans une cuve de 2 000 litres avec un mélangeur électrique fait maison dans un garage. Durant cette période, Yves Péretié vend en faisant du porte-à-porte.

La société Abnet est créée en 1990 avec trois personnes. Elle opte pour la stratégie de ne pas protéger ses formules par un brevet pour des raisons de coûts et de risque de copie – la discrétion sur les formules reste toujours la règle aujourd'hui. L'entreprise croît grâce à une diversification commerciale réussie, auprès de clients prestigieux, dans des domaines très variés (Michelin, Total, PSA, Renault, Facom (outillage), Servo, USHIP et Plastimo (bateau), Zéfal (vélo), SNCF et Deutsche Bahn (train)), avec une efficacité reconnue de ses produits.

Pour la petite histoire, les hélicoptères mis à la disposition de la Présidence de la République sont intégralement nettoyés avec de l'Abnet®.

Cette croissance s'accompagne d'investissements dans des installations plus adaptées à Vénéjan dans le Gard. Depuis 2010, la société s'est dotée des services d'un chimiste formateur à la retraite, issu de Solvay et d'IMCD, qui aide au développement de nouvelles formules, en particulier dans le domaine de la chimie du végétal pour avoir une gamme Écocert. En 2019, Abnet rejoint l'Association Chimie du Végétal (ACDV).

Le dernier contrat représentatif de la diversité et de l'efficacité du produit mis au point voilà bientôt trente ans est la décontamination radioactive pour le compte du CEA, d'Orano (ex-Areva), d'Onet Technologie et Nuvia. La société travaille actuellement sur la conception d'un décontaminant entièrement biosourcé.

Son prix lui sera remis lors du congrès SCF 2021 à Nantes.

* <https://abnet.fr>

• Créé en 2004, le prix Félix Trombe est décerné par la SCF avec le concours de la division Chimie industrielle et de ses groupes associés « Chimie & Écologie » et « Analyse en milieu industriel ». Il s'adresse à toute personne physique ayant réalisé un développement remarquable au service de la chimie. Ceci peut concerner une innovation technologique concrétisée par une réalisation industrielle, mais aussi un parcours exceptionnel. À ce titre, une attention particulière est portée sur les candidats ayant commencé leur carrière industrielle à un niveau bac + 2 ou avant.

Prix des divisions

Chimie de coordination

Prix de thèse 2020

Appel à candidatures

Chaque année, la division attribue un prix de thèse récompensant des travaux d'excellence réalisés par un-e doctorant-e dans le domaine de la chimie de coordination. Pour être éligible, le candidat doit être membre de la SCF, avec la division Chimie de coordination comme division principale, et avoir soutenu sa thèse au cours de l'année 2020.

Date limite d'envoi des candidatures : 31 décembre 2020.

• Pour en savoir plus : www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/ao_prixdethese_sedcc2020.pdf

Chimie physique

Prix d'instrumentation 2020

• David Talaga et Sébastien Bonhommeau



David Talaga (à droite sur la photo), ingénieur de recherche au CNRS, et Sébastien Bonhommeau, maître de conférences, à l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM, CNRS UMR 5255, Université de Bordeaux), ont

développé un instrument polyvalent qui permet de réaliser, de manière colocalisée, non seulement de l'imagerie topographique par microscopie à force atomique et de diffusion Raman exaltée de surface (SERS), mais aussi de l'imagerie de diffusion Rayleigh en champ sombre (DRCS) en réflexion totale interne (RTI).

Ceci a permis de caractériser le degré d'anisotropie de nanoparticules individuelles de métal noble et de le corrélérer à leur morphologie, leur orientation et l'intensité des signaux SERS associés aux molécules greffées à leur surface. L'instrument permet également de réaliser de l'imagerie morphologique, chimique et structurale avec une résolution spatiale latérale nanométrique par spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe (TERS) en RTI et de la détection moléculaire par SERS en RTI. Cette configuration expérimentale améliore notablement l'intensité des signaux TERS et SERS détectés par rapport à un éclairage direct. L'extension de la technique TERS en RTI à des mesures en milieu liquide d'intérêt en biologie est maintenant envisagée.

• Pour en savoir plus : D. Tagala *et al.*, Total internal reflection tip-enhanced Raman spectroscopy of cytochrome *c*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2020**, *11*, p. 3835-40, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c00579>

Interdivision Énergie

Prix de thèse Recherche 2020



• Philipp Gotico

Philipp Gotico a préparé sa thèse au Laboratoire des Mécanismes Fondamentaux de la Bioénergétique du CEA à Saclay sous la direction de Winfried Leibl et Ally Aukauloo (LCI ICMMO, Université Paris-Saclay). Il est à présent postdoctorant au Laboratoire Systèmes Moléculaires, Astrophysique et Environnement de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO).

Face au défi de la décarbonisation des sources d'énergie actuelles et afin de s'orienter vers une énergie solaire renouvelable tout en réduisant les émissions de dioxyde de carbone, Philipp Gotico s'est inspiré de la photosynthèse naturelle pour exploiter l'énergie solaire et l'utiliser pour transformer le CO₂ en un vecteur riche en énergie. Au cœur de ses travaux de doctorat, il a développé la synthèse de catalyseurs moléculaires bioinspirés en mimant les caractéristiques des première et deuxième sphères de coordination du site actif de la CO-déshydrogénase, une enzyme connue pour réduire efficacement le CO₂. Il a mis au point une approche synthétique qui consiste à modifier un catalyseur à base de porphyrine de fer en y introduisant des groupements donneurs de liaisons hydrogène ou des groupements cationiques. Les défis des nouveaux catalyseurs sont non seulement de réaliser la réduction du CO₂ avec un coût énergétique plus faible, mais aussi de maintenir une bonne efficacité catalytique. En s'inspirant là encore de l'enzyme, il a également développé une preuve de concept pour démontrer qu'en partant d'une simple source de lumière solaire et du CO₂, on pourrait synthétiser une grande variété de molécules pertinentes sur le plan pharmaceutique, ouvrant ainsi la voie à d'autres transformations potentielles pour la valorisation du CO₂.

Prix de thèse Innovation 2020



• Alexis Dubuis

Alexis Dubuis a préparé sa thèse au sein de la Direction Analyse d'IFP Énergies nouvelles à Solaize sous la direction de Nadège Charon, en collaboration avec l'Institut de Chimie Organique et Analytique (ICOA, Rouen). Il est à présent ingénieur de recherche en sciences analytiques chez L'Oréal.

Pierre Braunstein, Portugal-France Chemistry Bilateral Lectureship Award 2019



Le Prix franco-portugais, créé en 2018, est remis chaque année paire par la SCF à un chimiste portugais et chaque année impaire par la Sociedade Portuguesa de Química à un chimiste français.

Pierre Braunstein, directeur de recherche au CNRS à l'Institut de chimie de Strasbourg, membre de longue date de la SCF et dont il a reçu le Grand Prix Pierre Süe en 2013, est le premier chimiste français à recevoir ce prix binational, « en reconnaissance de son travail éminent ayant un impact sur la communauté scientifique, ainsi que pour sa contribution à la collaboration scientifique franco-portugaise ».

La biomasse lignocellulosique représente une ressource abondante et variée pour la production de biocarburants et molécules plateformes. Une connaissance moléculaire détaillée des matrices générées est nécessaire à chaque étape des procédés de conversion. Cependant, l'accès à ce niveau de caractérisation est limité par la diversité chimique des composés oxygénés qui les constituent et par les larges gammes de polarité et de masse moléculaire observées. La thèse d'Alexis Dubuis avait pour but de déformuler de manière complète et chimiquement organisée ces matrices complexes. Deux voies de fractionnement ont été explorées : fractionnement par partage à l'aide de l'extraction liquide-liquide (LLE) et de la chromatographie de partage centrifuge (CPC), et fractionnement par taille moléculaire à l'aide de la chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Les méthodes développées apportent une sélectivité chimique maîtrisée et une compréhension des mécanismes de séparation. La complémentarité de ces approches a été démontrée lors

Grégory Chatel, Médaille d'argent de l'European Young Chemists' Award



Grégory Chatel, maître de conférences HDR au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME, Université Savoie Mont Blanc), cofondateur et premier président (2014-2017) du Réseau des Jeunes chimistes de la SCF (RJ-SCF), a reçu la Médaille d'argent de l'European Young Chemists' Award (EYCA) pour l'excellence de ses recherches en début de carrière*.

Ce prix européen, sponsorisé par la Société chimique italienne (SCI), la Fédération nationale italienne des chimistes et physiciens (FNCF) et la Société de chimie européenne (EuChemS), récompense en particulier de jeunes chimistes dont les travaux ouvrent la voie à de futures réalisations prometteuses dans les domaines de recherche liés à la chimie. Les prix sont décernés tous les deux ans lors des congrès EuChemS**.

• www.euchems.eu/awards/european-young-chemists-award

* Voir le dossier « La sonochimie, ou comment les ultrasons font vibrer la chimie ! », G. Chatel (coord.), *L'Act. Chim.*, **2016**, *410*, p. 9-51 ; Le marc de café : nouvel or brun des chimistes ?, par A. Vandeponseele, M. Draye et G. Chatel, *L'Act. Chim.*, **2020**, *451*, p. 29-33 ; et son article sur l'économie circulaire, p. 8-10 de ce numéro.

** Le prochain (ECC8) se tiendra à Lisbonne du 28 août au 1^{er} septembre 2022, www.euchems2022.eu

des couplages hors ligne CPCxRPLC-UV/HRMS et SECxRPLC-UV/HRMS. Bénéficiant à la fois du haut pouvoir résolusif des cartographies 2D et d'une structuration connue, ces méthodes ont été déployées sur des échantillons issus d'expérimentations pilotes par des voies de transformation biochimique et thermochimique. Un guide de fractionnement est proposé pour orienter la déformulation de n'importe quel échantillon aqueux de biomasse prétraitée à partir de la mesure des descripteurs pertinents. En plus des comparaisons d'empreintes 2D, cette thèse apporte en perspectives des outils pour le fractionnement bioguidé et la déréplication afin d'identifier des composés porteurs d'activité.

Groupe français des polymères

Prix de thèse 2020

Ce prix est décerné par la Commission Enseignement du GFP.



• Jennifer Rodon Fores

Jennifer Rodon Fores a préparé sa thèse intitulée « Auto-assemblages localisés assistés par des enzymes : du mécanisme aux applications », sous la direction de Loïc Jierry, Pierre Schaaf et Fouzia Boulmedais à l'Institut Charles Sadron (Équipe Polyélectrolytes, Complexes et Matériaux (ICS PECMAT), Université de Strasbourg). Elle est actuellement postdoctorante au sein du laboratoire de Job Boekhoven à l'Université Technique de Munich.

Cette thèse s'inspire de l'organisation cellulaire pour la conception de systèmes chimiques artificiels basés sur l'auto-assemblage de peptides originaux. L'auto-assemblage de peptides adéquats peut conduire à la formation de nanofibres capables de soutenir la formation d'un hydrogel dit supramoléculaire. En générant ces hydrogélateurs *in situ* par l'action d'une enzyme en présence d'un composé précurseur, il est possible de contrôler précisément la localisation de l'hydrogel ainsi que sa cinétique de formation. Au cours de ses travaux, des aspects fondamentaux et appliqués de l'auto-assemblage de peptides ont été étudiés. Il a été démontré notamment la possibilité de déclencher le processus d'auto-assemblage *via* des protéines dépourvues d'activité catalytique et proposé un mécanisme permettant d'en rendre compte. Il a aussi été montré qu'il est possible d'engendrer la croissance spontanée d'hydrogel à partir d'une surface en enfouissant deux enzymes dans une multicouche de polyélectrolytes dont l'action combinée permet la génération d'un gradient de protons depuis la surface d'un matériau. En concevant un heptapeptide original, il a été découvert que de l'hydrogel résultant émergeait une activité catalytique de type estérase, particulièrement performante sur toutes les classes d'esters et capable de résolutions cinétiques. Les hydrogels supramoléculaires étant des matériaux particulièrement fragiles, ils ont été supportés à la surface de matériaux polymères poreux tels que des mousses. Ces matériaux

catalytiques hybrides se sont révélés utilisables dans des procédés de transformation en flux. Sur la base de ces travaux, un hydrogel capable d'entretenir sa propre formation en se basant sur une approche autocatalytique a été créé. Enfin, un hydrogel surfacique hybride a été conçu, *i.e.* constitué d'un peptide et d'un biopolymère, dont les propriétés mécaniques sont modulables en fonction de la proportion des deux composés. Ces revêtements présentent un intérêt pour la culture cellulaire. Ces travaux sont une première étape vers le développement de matériaux supramoléculaires plus avancés pouvant trouver des applications dans tous les domaines de la vie quotidienne.

Les deux prix qui suivent sont attribués tous les deux ans à de jeunes chercheurs (jusqu'à 40 ans) ayant présenté des résultats scientifiques ou techniques originaux et importants dans le domaine des polymères, et ayant une implication au GFP.

Prix GFP/SCF 2020



• Étienne Grau

Après sa thèse (2010) portant sur les polymérisations radicalaire et catalytique de l'éthylène, Étienne Grau a été nommé agrégé préparateur à l'ENS Lyon dans le groupe de Philippe Sautet. Il effectue ensuite deux stages postdoctoraux, à l'ETH Zurich (Suisse) dans l'équipe de Christophe Copéret, puis à Constance (Allemagne) dans le groupe de Stefan Mecking. Durant ces expériences, il se spécialise dans la catalyse organométallique homogène et hétérogène de polymérisation, et plus particulièrement sur l'utilisation d'outils tels que la DFT (Gaussian, VASP) en parallèle avec des techniques de spectroscopie (NMR, SS-NMR, *in operando* IR, EPR...). Il est recruté en 2013 comme maître de conférences au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) de l'Université de Bordeaux 1.

Sa recherche porte sur la valorisation de la biomasse en utilisant les méthodologies de la chimie verte (catalyse, solvants verts...) pour la synthèse de polymères d'intérêt. Le moteur de toutes ses thématiques de recherche est de développer la prochaine génération de polymères ayant de meilleures propriétés thermomécaniques tout en ayant l'impact le plus faible sur la Terre, en partant de ressources renouvelables et en prenant en compte leur fin de vie.

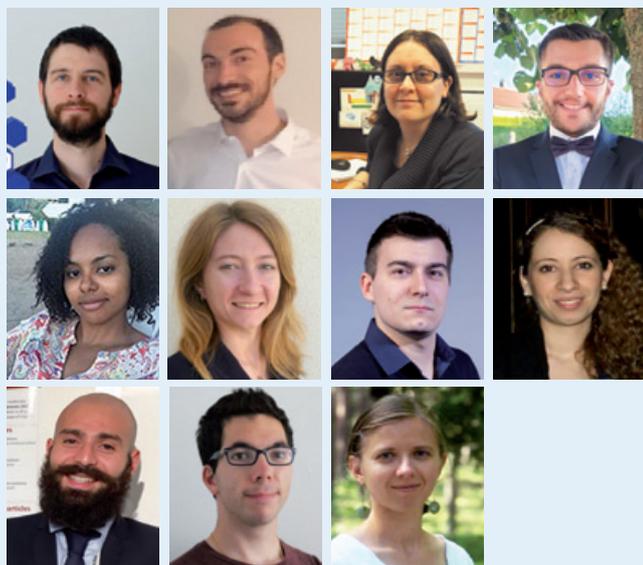
De nouvelles voies de synthèse d'amines primaires ont été développées à partir d'alcools pour la synthèse de polyuréthane par aminolyse de carbonate cyclique, qui permet d'éviter l'utilisation d'isocyanates. Une méthode d'évaluation de la réactivité des monomères synthétisés ainsi que des méthodes pour moduler cette réactivité ont été mises au point. Des carbonates ayant une réactivité aussi bonne qu'avec les isocyanates ont été obtenus. Plus récemment, l'impact des procédés de polymérisation (émulsion, extrusion réactive) pour l'obtention des poly(hydroxyuréthanes) a été étudié.



ChemVoices : une plateforme pour jeunes chimistes

ChemVoices est le résultat d'un partenariat entre l'IUPAC et l'YCN et a été créé pour mettre en valeur les talents et l'impact des scientifiques en début de carrière dans le monde entier. Il s'agit d'une plateforme pour discuter de questions pertinentes et d'intérêt immédiat pour les scientifiques en début de carrière.

• <https://chemvoices.org>



De gauche à droite et de haut en bas : M. Rossato, J. Dhainaut, S. Halbert, R. Pointecouteau, D. Chery, R. Jeanne-Brou, S. Cassegrain, N. Griffete, A. Palazzolo, B. Poggi et L. Dzene.

Nouveau Bureau du RJ-SCF

Le Bureau du Réseau des jeunes chimistes de la SCF (RJ-SCF) a été renouvelé le 31 août dernier par élection en ligne de tous les présidents des régions du RJ.

Sont élus pour 2020/2023 :

Présidence : Maxime Rossato

Vice-présidence : Jérémy Dhainaut

Secrétariat : Stéphanie Halbert

Responsable académique et relation entités SCF : Rémy Pointecouteau

Responsable communication : Déborah Chery

Responsable réseaux et emploi : Roselyne Jeanne-Brou

Responsable budget/montage de projet : Simon Cassegrain

Responsable relation SCF/AC : Nébéwia Griffete

Responsable conférences scientifiques : Alberto Palazzolo

Responsable secteur privé et sponsoring : Benjamin Poggi

Délégués EYCN : Liva Dzene et Maxime Rossato

Contact : rj-scf@societechimiquedefrance.fr

La synthèse de polymères biosourcés à l'architecture contrôlée représente aussi une part importante de ses travaux. Ainsi, des polymères di- ou multiblocs mais aussi hyper-ramifiés ont été obtenus. Dans le cas des hyper-ramifiés, des techniques de caractérisation avancées ont permis de déterminer avec précision leur microstructure.

En partant de la lignine, une plateforme de polymères basés sur la dimérisation de la vanilline est développée au sein du LCPO. La divanilline est un précurseur d'un monomère équivalent au DGEBA. Les réseaux obtenus possèdent des propriétés similaires voire supérieures (en particulier la tenue au feu) par rapport à ceux à base de DGEBA.

Enfin, il étudie la ROMP de terpènes cycliques donnant l'accès à des polymères complètement aliphatiques aux propriétés proches des EPDM et permettant donc l'obtention d'élastomères. De tels polymères ouvrent la voie à de nombreuses autres applications qui sont actuellement à l'étude.

Prix GFP/SFP 2020



• Guillaume Miquelard-Garnier

Guillaume Miquelard-Garnier a obtenu son doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie en 2007 au Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères et Milieux Dispersés de l'ESPCI, sous la co-direction de Costantino Creton et Dominique Hourdet. Son travail portait sur la synthèse et l'étude des propriétés mécaniques d'hydrogels modifiés par des groupements hydrophobes. Après un postdoctorat (2008-2010) à l'Université du Massachusetts dans le groupe d'Alfred J. Crosby où il a travaillé sur les instabilités de surface d'origine mécanique, et six mois au Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay dans le groupe de Liliane Léger et Frédéric Restagno, il a été recruté en 2010 au Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM) en tant que maître de conférences. Depuis 2012, il effectue sa recherche au Laboratoire PIMM (Procédé et Ingénierie en Mécanique et Matériaux) hébergé par l'École Nationale Supérieure des Arts et Métiers (ENSAM Paris). Il a obtenu son habilitation à diriger des recherches en 2017.

Ses travaux ont pour objectif de mieux comprendre et maîtriser les mécanismes aux interfaces en lien avec les propriétés macroscopiques dans les matériaux polymères multiphasés (mélanges de polymères, composites à matrice thermoplastique...), notamment en prenant en compte l'effet de la mise en œuvre. Il a notamment travaillé avec Cyrille Sollogoub, Alain Guinault et des physiciens de la matière molle (Thomas Salez, Joshua D. McGraw, Liliane Léger, Frédéric Restagno, Paco Chinesta) à la compréhension des mécanismes interfaciaux en jeu lors d'un procédé de mise en œuvre innovant, la coextrusion multicouches, permettant la nanostructuration de polymères thermoplastiques. Récemment, il a étendu ses travaux aux composites et nanocomposites.

Le Colloque national des 50 ans du GFP à Lyon ayant été reporté en novembre 2021 en raison des circonstances sanitaires, les lauréats des prix ont présenté leurs travaux lors d'un mini-symposium en distanciel le 19 novembre dernier, au cours duquel le **Prix d'Honneur Spécial 50 ans du GFP** a été décerné à **Jean-Pierre Pascault**, disparu cette année, ainsi qu'à **Jean-Pierre Vairon**, professeur émérite à l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire, qui ont marqué durablement la communauté des polyméristes par leur engagement en science macromoléculaire comme au sein du GFP.

Prix des sections régionales

Ile-de-France

Prix de thèse 2020

La section a remis six prix d'excellence et les lauréat-es ont présenté leurs travaux lors d'une matinée virtuelle le 4 décembre dernier.

- « Chimie inorganique, minérale et des matériaux » : **Miléna Lama** (LCMCP, Sorbonne Université) et **Gaëlle Mellot** (IPCM, Sorbonne Université).

- « Chimie organique » : **Guillaume Levitre** (ICNS, Université Paris Saclay) et **Ayman Selmani** (Chimie ParisTech, PSL Université).

- « Chimie théorique, physique ou analytique » : **Étienne Boutin** (Université de Paris) et **Benoit Grosjean** (ENS, PSL Université).

• Pour en savoir plus sur leurs travaux :

www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/flyer_journe_e_virtuelle.pdf

Occitanie-Méditerranée

Prix de thèse 2020



• Charles Signoret

Charles Signoret a réalisé sa thèse intitulée « Valorisation de matières premières secondaires thermoplastiques issues de tri optique en ligne » au C2MA (Centre des Matériaux des Mines d'Alès) à l'IMT Mines Alès, en partenariat

avec les entreprises Suez et Pellenc ST.

Ses recherches portaient sur la recyclabilité de plastiques et le tri préalable nécessaire à leur valorisation. Une première partie des travaux s'est intéressée à l'identification en moyen-infrarouge de plus de vingt polymères malgré des natures proches, des alliages, leur formulation et leur vieillissement en vue d'une transposition à un tri industriel. Il a également étudié

la recyclabilité en tant que telle de polymères styréniques malgré le vieillissement ou la présence d'impuretés résiduelles post-tri, en ayant les propriétés mécaniques, notamment au choc, comme principal critère décisif.

Manifestations

27 janvier 2021

Journée SCF-Rhône-Alpes

Webinaire

L'objectif de cette journée est de maintenir le lien entre nos communautés régionales de chimistes et de donner l'opportunité aux jeunes de pouvoir présenter leurs travaux.

Au programme : une conférence plénière d'Aude Demessence (IRCELYON) intitulée « Verres transparents et luminescents de polymères de coordination de thiolates d'or », des présentations orales de 15 minutes et des communications type flash de 5 minutes.

Un prix de la meilleure présentation sera organisé.

Journée gratuite, ouverte à toutes et tous, sur inscription.

<https://scfrhonealp2021.sciencesconf.org>

Témoignages de chimistes, trois nouvelles vidéos !



Des étudiants, doctorants et stagiaire DUT, décrivent leurs recherches en **chimie des nanomatériaux au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux*** (ICMCB, Université de Bordeaux), sous la direction de la professeure Mona Tréguer-Delapierre. Ce domaine de recherche en plein essor ouvre la voie à des applications variées : photovoltaïque, smartphones, médecine, automobile, etc.

• <https://youtu.be/chAexjhlb18>

* www.icmcb-bordeaux.cnrs.fr



L'Institut des Sciences de la Vigne et du Vin* (ISVV, Université de Bordeaux) est un pôle pluridisciplinaire de recherche, de la chimie aux sciences humaines en passant par la microbiologie, qui s'intéresse à tous les maillons de la chaîne, du vignoble jusqu'au consommateur.

Au sein de l'Unité de recherche Œnologie, des chimistes décrivent leurs recherches, axées en grande partie sur l'analyse des molécules en vue d'améliorer les propriétés organoleptiques des vins et des spiritueux.

• <https://youtu.be/dkrRqOrvY44>

* www.isvv.u-bordeaux.fr/fr



En complément à cette vidéo, Vincent Bousseau, vigneron au Château de L'Hurbe* à Saint-Laurent d'Arce (Gironde), nous explique **la chimie autour de la production du vin**, de l'analyse des cépages à la vinification.

La viticulture fait face à plusieurs enjeux, gustatifs et environnementaux (réduction des intrants chimiques, changements climatiques), qui font l'objet de continuelles recherches en chimie et en œnologie à l'ISVV afin d'aider les vignerons à adapter leurs pratiques et assurer la continuité de la qualité de leurs vins.

Ces témoignages montrent la nécessaire complémentarité entre les vignerons et les chimistes.

• <https://youtu.be/dcRKwTL0YUM>

* www.chateaudelhurbe.com

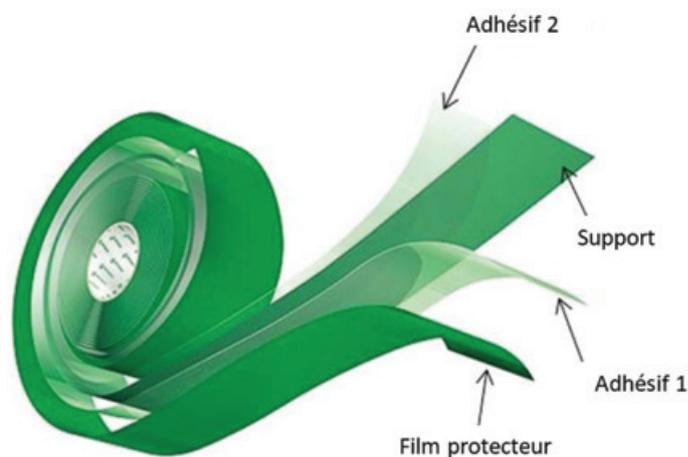
Retrouvez l'ensemble des vidéos sur la chaîne YouTube de la SCF :
www.youtube.com/user/SocChimFrance

Les talents méconnus des bandes adhésives

De manière générale, les bandes adhésives semblent se résumer à ces rouleaux de films collants bon marché utilisés quotidiennement pour des applications d'appoint, ne réclamant pas de performances particulièrement spéciales. Néanmoins, elles sont dorénavant présentes à tous les niveaux, dans les automobiles et les moyens de transport en général, dans les produits électroménagers, les matériaux de construction, et le domaine médical évidemment, puisque ce fut leur première véritable application. La multiplication et la miniaturisation des systèmes électroniques en particulier demandent des performances spécifiques, tant du point de vue de l'adhésion que des fonctionnalités.

Les bandes adhésives comprennent généralement un support, pouvant être par exemple un film plastique ou une mousse polymère (polyéthylène, polypropylène, polyuréthane, pour les plus courants), une couche de substance collante (l'adhésif lui-même) et parfois un film protecteur. Ce support peut posséder une couche adhésive sur chacune de ses deux faces, la nature des deux adhésifs appliqués pouvant alors être différente selon l'application finale de la bande adhésive (voir figure). Dans la plupart des applications, la substance adhésive de choix est ce qui est communément appelé un adhésif sensible à la pression, ou PSA pour sa signification anglaise « pressure-sensitive adhesive » [1]. On pourra remarquer que cette terminologie peut être trompeuse car la pression à exercer pour obtenir un bon contact entre l'objet à fixer et la surface réceptrice n'est pas nécessairement forte, typiquement de l'ordre de la force exercée par la pression d'un doigt humain. La nature chimique des adhésifs utilisés pour faire des films est variable, les plus courants pouvant être à base caoutchouteuse, des polyacrylates, des polyuréthanes, voire des hybrides. Une grande partie de ces adhésifs sont encore préparés à base de solvants, mais du fait des contraintes environnementales grandissantes, de plus en plus d'adhésifs sont préparés en dispersion en milieu aqueux, ou bien en tant que systèmes dits 100 % solides (par exemple les colles thermofusibles ou « hot-melts »). Ainsi en 2018, pour la première fois, la plus grande partie des PSA produits étaient à base aqueuse, et en 2026, il est prévu que leur proportion atteigne 40 % contre 36 % de PSA préparés à partir de solvants [2].

Afin d'illustrer l'intérêt grandissant pour les bandes adhésives, il faut savoir que la prévision de la demande mondiale annuelle a été évaluée à plus de 105 milliards de dollars à l'horizon 2027 (contre environ 54 milliards en 2018), ce qui correspond à une surface globale d'environ 50 milliards de mètres carrés de films adhésifs [3]. Cette popularité croissante est due à leurs nombreux avantages par rapport aux fixations mécaniques (rivets, boulons, agrafes...), aux soudures ou aux glues liquides. Par exemple, le perçage d'un trou à travers une surface afin d'insérer un rivet entraîne un grand risque de fragilisation de la structure du matériau, risque réduit à néant avec l'utilisation d'une bande adhésive. Un autre avantage généralement mentionné est le gain de poids par rapport aux boulons et vis métalliques, mais nous pouvons également citer le gain d'étanchéité à l'humidité, la possibilité d'adhésion sur des matériaux difficiles comme le verre, ou encore l'élimination du besoin de finition de surface dans le cas de soudure. La construction même des bandes adhésives possédant un support en mousse polymère permet de réduire les vibrations, sources en particulier de nuisances sonores et de vieillissement accéléré, mais aussi une adaptation plus facile aux défauts de surface des éléments à joindre. Un bénéfice essentiel qu'apportent les bandes adhésives double-face par rapport aux glues liquides est le principe du 2-en-1 : deux adhésifs différents (un sur chaque face) pour un seul produit ! Il est ainsi possible d'assembler deux matériaux très dissemblables qu'il aurait été impossible de joindre avec une glue liquide efficace pour un matériau, mais pas pour l'autre (comme par exemple pour coller du bois à du plastique



Exemple de rouleau adhésif double-face et ses principaux composants. Selon les applications, l'épaisseur du support varie entre quelques dizaines de micromètres et quelques millimètres alors que les couches d'adhésifs dépassent rarement 250 μm . Le film protecteur a une épaisseur généralement comprise entre 50 et 100 μm (© Lohmann GmbH & Co. KG).

ou des métaux). Enfin, un aspect parfois oublié mais pourtant capital est la discrétion esthétique indéniable des bandes adhésives par rapport aux joints mécaniques et aux soudures, du fait de la possibilité d'adapter exactement la forme de l'adhésif aux dimensions des surfaces à assembler, mais aussi par rapport aux glues liquides pour lesquelles il existe toujours un risque de débordement.

Définitions

selon la définition donnée par l'association nord-américaine des fabricants de bandes adhésives sensibles à la pression (PSTC, Pressure-Sensitive Tape Council) et par ses homologues européens (AFERA, Association des fabricants européens de rubans auto-adhésifs), un PSA est caractérisé par les propriétés suivantes : un « tack » agressif et permanent, une adhérence avec simplement la pression d'un doigt, l'habilité à se maintenir sur un adhérent, et une force de cohésion suffisante pour pouvoir être retiré d'un adhérent sans résidus. Le tack, ou pégosité, en particulier est une propriété essentielle : une manière simple de le définir est de l'associer à la force que l'on doit exercer pour retirer son doigt d'une surface collante [4]. La force des adhésifs obtenus est très variable, pouvant atteindre quelques dizaines de newtons en force de pelage sur des matériaux classiques (acier, verre, polycarbonate...), mais également des matériaux à faible tension de surface comme certains plastiques (polyéthylène, polypropylène...) ou les peintures automobiles de nouvelle génération. On notera qu'il existe des films adhésifs ne présentant aucun tack (films pour collage structural), mais dont le pouvoir adhérent est décuplé sous l'effet de la chaleur et de la pression. Outre des propriétés adhésives finales remarquables (plusieurs gigapascals de résistance au cisaillement), un avantage indéniable de ce type d'adhésif est la possibilité de repositionner les éléments à joindre sans dommage avant la fixation définitive. Leurs applications se retrouvent essentiellement dans le domaine textile, mais également pour l'assemblage des objets de type cartes magnétiques et cartes à puces. Les adhésifs sans tack se retrouvent aussi dans les aéroports au moment de l'enregistrement des bagages, avec des étiquettes autocollantes dont les extrémités ne collent pas au doigt ou à tout autre support, mais forment un lien très fort lorsqu'elles sont assemblées l'une à l'autre [5].

À l'origine des PSA

Le concept de PSA est à l'origine lié au domaine médical. Au milieu du XIX^e siècle, Horace H. Day développe le précurseur des pansements adhésifs en appliquant un mélange caoutchouteux sur un tissu [6]. Il faudra cependant attendre trois quarts de siècle pour voir apparaître dans les années 1920 les premières applications industrielles pour le grand public, avec tout d'abord la création des premiers véritables pansements par Johnson & Johnson (J&J) avec la fameuse marque Band-Aid®, puis avec l'invention du célèbre ruban adhésif transparent Scotch® de l'entreprise Minnesota Mining and Manufacturing (3M) qui, quelques années plus tard, développera fortuitement l'application la plus populaire des PSA, une petite feuille de papier autoadhésive amovible. Spencer Silver travaillait alors à développer un adhésif ultra fort, mais malheureusement, ses résultats étaient très loin du but. Un de ses collègues, Art Fry, cherchant un système de marquage adhésif pour son recueil de cantiques qui puisse se détacher du papier sans le déchirer, appliqua l'adhésif de Silver sur un petit bout de papier, et le résultat fut exactement ce qu'il souhaitait : le Post-it® était né [7] !

Applications

Le rôle des bandes adhésives va bien au-delà du simple fait de joindre et de maintenir en contact deux objets. D'une part, ces adhésifs doivent en effet être suffisamment forts pour permettre une bonne adhésion, mais ils doivent également pouvoir offrir des capacités supplémentaires. Par exemple, afin de connecter les différents composants électroniques, il est indispensable de ne pas réduire la conductivité électrique entre eux, et le film adhésif doit donc être lui-même conducteur électrique. De même, la miniaturisation des systèmes implique une forte concentration en puces électroniques, et donc la nécessité de pouvoir dissiper la chaleur dégagée. À ces deux propriétés, il convient également d'ajouter le besoin d'un blindage des interférences électromagnétiques (EMI). La méthode de choix pour obtenir des adhésifs ayant les propriétés adéquates est d'insérer des molécules ou des particules à certaines concentrations. Ainsi, dans le cas de la conduction électrique, les matériaux de choix sont à base de métaux conducteurs comme l'argent ou le nickel, permettant d'obtenir des résistivités très faibles, en-deçà du milliohm. Pour la conduction thermique, des matériaux à base de céramiques ou de minéraux sont avantageux. Certains matériaux carbonés tels que le graphène ou les nanotubes de carbone sont connus pour présenter individuellement de hautes performances de conduction, tant électrique que thermique. Cependant, leur utilisation est relativement limitée car les deux propriétés, aussi intéressantes puissent-elles être, ne sont pas toujours souhaitées simultanément !

D'autres propriétés deviennent de plus en plus essentielles, en conséquence plus ou moins directe de cette multiplication des applications électroniques, en particulier le phénomène de retard de flamme, dont le principe est utilisé depuis des décennies mais qui est sujet à polémique du fait de nouvelles contraintes environnementales. Par exemple, les retardateurs de flamme bromés ou chlorés sont largement bannis, même s'ils sont toujours utilisés du fait de leur faible coût et leur efficacité éprouvée. Néanmoins, l'utilisation des bandes adhésives dans les dispositifs électroniques, propices aux surchauffes et départs de feu, nécessite de nouvelles stratégies, une des plus prometteuses étant l'utilisation de retardateurs de flamme directement intégrés à la structure du polymère constituant l'adhésif, comme par exemple le DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-phosphaphénanthène-10-oxide) qui peut être greffé à la structure d'une résine époxy de type DGEBA (diglycidyl éther de bisphénol A) et ainsi résister à des températures de plusieurs centaines de degrés Celsius [8].

À venir

Parmi les propriétés les plus intéressantes, nous pouvons citer celles qui sont déjà utilisées dans le domaine des matériaux mais toujours balbutiantes dans le domaine des adhésifs, et surtout des bandes adhésives, en particulier les polymères à mémoire de forme, avec en perspective un détachement à la demande par simple application d'un stimulus externe, ou encore les polymères aux propriétés autocalcatrisantes qui présentent bien évidemment un grand intérêt en termes de durabilité, voire une combinaison des deux, en utilisant par exemple la réaction thermoréversible Diels-Alder entre un polyuréthane fonctionnalisé avec une fonction furane et un dérivé de maléimide. Le recouvrement de forme alors obtenu est supérieur à 99 % et l'autocalcatrisation permet de retrouver des résistances au cisaillement de plus de 65 % par rapport au matériau initial [9]. Enfin, concernant la conductivité électrique, de grands espoirs sont fondés sur les polymères intrinsèquement conducteurs, tels la polyaniline (PANI) ou le polypyrrole (PPy), avec comme principal défi de pouvoir appliquer ces polymères sous forme de films, par exemple en les alliant avec d'autres polymères comme des résines époxy, et de maintenir des propriétés mécaniques et d'adhésion satisfaisantes [10].

De fait, les possibilités d'applications nouvelles pour les bandes adhésives semblent illimitées du fait de leur versatilité, en particulier dans le domaine médical, comme le montre une étude récente de chercheurs du Massachusetts Institute of Technology (MIT) qui ont développé un pansement adhésif double-face applicable sur n'importe quel tissu humain, et se retirant tout aussi facilement, en combinant un biopolymère tel que la chitosane ou la gélatine avec un poly(acide acrylique) modifié par un ester de *N*-hydroxysuccinimide [11].

Cet intérêt pour les adhésifs, et en particulier les bandes adhésives, se traduit par le succès grandissant des Journées d'étude sur l'adhésion (JADH), manifestation biennale organisée par la Société Française de l'Adhésion (sous l'égide de la Société Française du Vide) dont la 20^e édition a eu lieu en décembre 2019 à Annecy [12].

- [1] C. Creton, Pressure-sensitive adhesives: an introductory course, *MRS Bull.*, **2003**, 28, p. 434-439.
- [2] K. Pulidindi, S. Chakraborty, *Pressure Sensitive Adhesives Market Size by Technology, by Product, by Application, by Sector, Industry Analysis Report, Regional Outlook, Growth Potential, Price Trends, Competitive Market Share & Forecast, 2019-2026*, **2020**, www.gminsights.com/industry-analysis/pressure-sensitive-adhesives-market
- [3] *Adhesive Tapes - Global Market Outlook (2018-2027)*, Statistics Market Research Consulting, **2018**, www.strategymrc.com/report/adhesive-tapes-market
- [4] C. Gay, L. Leibler, Theory of tackiness, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 82, p. 936-939.
- [5] V. Leon *et al.* (Henkel), *Dry bonding acrylate adhesive layers*, Brevet EP 2607438 B1, **2014**.
- [6] W.H. Shecut, H.H. Day, *Improvement in adhesive plasters*, Brevet US 3965, **1845**.
- [7] S.F. Silver (3M), *Acrylate copolymer microspheres*, Brevet US 3691140 A, **1972** ; A.L. Fry (3M), *Repositionable pressure-sensitive adhesive sheet material*, Brevet US 5194299 A, **1993** ; www.3mfrance.fr/3M/fr_FR/post-it-notes/contact-us/about-us
- [8] Z. Li *et al.*, Simultaneously improving the thermal, flame-retardant and mechanical properties of epoxy resins modified by a novel multi-element synergistic flame retardant, *Macromol. Mater. Eng.*, **2019**, 304, art. 1800619 ; A.B. Morgan, The future of flame retardant polymers: unmet needs and likely new approaches, *Polym. Rev.*, **2019**, 59, p. 25-54.
- [9] K. Zheng *et al.*, Recyclable, shape-memory, and self-healing soy oil-based polyurethane crosslinked by a thermoreversible Diels-Alder reaction, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2018**, 135, art. 46049 ; W. Liu *et al.*, Reversible adhesive based on self-repair behaviour, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2020**, sous presse, <https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1792616> ; C.C. Hornat, M.W. Urban, Shape memory effects in self-healing polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **2020**, 102, art. 101208.
- [10] H. Derakhshankhah *et al.*, Conducting polymer-based electrically conductive adhesive materials: design, fabrication, properties, and applications, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **2020**, 31, p. 10947-10961.
- [11] H. Yuk *et al.*, Dry double-sided tape for adhesion of wet tissues and devices, *Nature*, **2019**, 575, p. 169-174.
- [12] www.jadh-sfa.fr

Cette fiche a été réalisée par **Vincent LEON**, R & D Advanced Adhesives, Lohmann GmbH & Co. KG (Vincent.Leon@lohmann-tapes.com). Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.

Abonnez-vous pour un an (numéros spéciaux inclus)

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

	Abonnement papier + électronique*			Abonnement électronique seul*	
	France métropolitaine	DROM-COM / Zone 1**	Zone 2**	France / Étranger	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 105 €	<input type="checkbox"/> 145 €	<input type="checkbox"/> 160 €	Particuliers	<input type="checkbox"/> 55 €
Lycées	<input type="checkbox"/> 120 €	<input type="checkbox"/> 160 €	<input type="checkbox"/> 175 €	Lycées	<input type="checkbox"/> 70 €
Institutions	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 245 €	<input type="checkbox"/> 260 €	Institutions	<input type="checkbox"/> 155 €

* Courriel obligatoire ** Zone 1 : Union européenne et Suisse ; Zone 2 : reste du monde.

Complétez votre collection

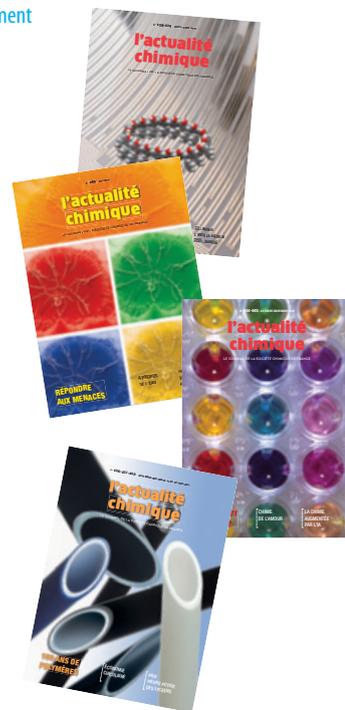
Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site www.lactualitechimique.org

Tous les articles et numéros de plus de cinq ans sont téléchargeables gratuitement

Numéros spéciaux également disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

Dernières parutions :

- Le jubilé du Groupe Français d'Études & d'Applications des Polymères (nov.-déc.-janv. 2020-2021) : 32 €
- Pigments et colorants (oct.-nov. 2019) : 32 €
- La montée en puissance de la RPE (sept. 2019) : 20 €
- Les applications actuelles de la calorimétrie (juin 2019) : 20 €
- Quelles réponses aux menaces chimiques, biologiques et radiobiologiques ? (mai 2019) : 20 €
- Les startups de la chimie (mars-avril 2019) : 32 €
- La chimie supramoléculaire (juin-juil.-août 2018) : 32 €
- Chimie et développement durable (mars-avril 2018) : 32 €
- Polymères de demain, boosters d'innovations (oct.-nov. 2017) : 32 €
- Chimie et miniaturisation (mai-juin 2017) : 32 €
- La sonochimie, ou comment les ultrasons font vibrer la chimie ! (sept. 2016) : 20 €
- Chimie et transition énergétique (juin-juil.-août 2016) : 32 €
- L'électrochimie au cœur des sciences (oct.-nov. 2015) : 32 €
- La chimie fête la lumière (juin-juil. 2015) : 32 €
- Chimie organique et moléculaire : les défis du XXI^e siècle (fév.-mars 2015) : 32 €
- La chimie et la ville de demain. Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (nov. 2014) : 24 €
- 2014, Année internationale de la cristallographie (juil.-août-sept.-oct. 2014) : 32 €
- Modéliser et simuler la chimie (fév.-mars 2014) : 32 €



Collection "Chimie et...", co-éditée et diffusée par EDP Sciences

Dernières parutions :

- Chimie et nouvelles thérapies (sept. 2020) : 25 €
- Chimie et Alexandrie dans l'Antiquité (janv. 2020) : 25 €
- Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies (sept. 2019) : 25 €
- Chimie et biologie de synthèse - Les applications (janv. 2019) : 25 €
- Chimie, aéronautique et espace (sept. 2018) : 25 €
- La chimie et les sens (janv. 2018) : 25 €
- La chimie et les grandes villes (sept. 2017) : 25 €
- Chimie, dermo-cosmétique et beauté (janv. 2017) : 25 €
- Chimie et changement climatique (sept. 2016) : 25 €
- Chimie et expertise : santé et environnement (janv. 2016) : 25 €
- Chimie et cerveau (sept. 2015) : 25 €



À commander
chez votre libraire
ou directement sur
laboutique.edpsciences.fr

Bon de commande

Nom Prénom

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle)

Code postal Ville Pays

Tél Courriel

Adresse IP (pour l'abonnement multiple).....

Montant total de la commande (frais de port inclus) :

Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal
France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90
Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp
- par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité
Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

SCF, Service Abonnement, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris - Tél. : 01 40 46 71 66/60.

abonnement@lactualitechimique.org - www.lactualitechimique.org

Congrès SCF2021



28 – 30 juin 2021

**Cité des Congrès
de Nantes**

Chimie, Lumière, Couleur

**Week-end Grand Public
au Muséum de Nantes :
26-27 juin 2021**

www.scf2021.fr | contact@scf2021.fr

Inscriptions/Soumissions : ouverture début octobre 2020