

Journées Matériaux polymères aromatiques et hétérocycliques. Présent et futur

Compte rendu de ces journées organisées par le CNRS et le GFP

Paris, 13-15 novembre 2000

Bernard Sillion, V2P*/GFP et SFC

Objectifs

Organisées à l'initiative de Régis Mercier du Laboratoire des matériaux organiques à propriétés spécifiques, ces journées, qui réunissaient une centaine de participants, avaient plusieurs objectifs :

- apprécier les avancées scientifiques, en chimie, en physico-chimie, et en physique dans le domaine de ces polymères,
- recenser les applications actuelles et potentielles dans différents secteurs industriels,
- mettre en contact les laboratoires universitaires et industriels impliqués afin d'envisager des coopérations,
- enfin, identifier les verrous scientifiques, technologiques ou industriels qu'il conviendrait de faire sauter afin de favoriser le développement des matériaux issus de ces polymères.

Interventions et débats

La conférence inaugurale présentée par le Prof. J. Mc Grath (Virginia Technology University) était une revue de l'activité aux États-Unis dans le secteur des polymères aromatiques et hétérocycliques.

Il est clair que l'effort américain est très supérieur, au moins en moyens et en budget, à celui de l'Europe (où la

* Veille technologique et prospective dans le domaine des polymères.

France occupe une position de leader). On observe aux États-Unis un travail sur les méthodes de synthèse, efficace, mais sans doute moins innovant (au moins en apparence) à ce qui se fait au Japon. Les applications qui « tirent » ces recherches sont actuellement les piles à combustibles (les membranes), l'électronique (les diélectriques, etc.), la perméation gazeuse et les adhésifs et matrices pour composites (dans une perspective de lancement d'un avion supersonique civil entre 2010 et 2020).

Le colloque était ensuite articulé autour de 6 conférences qui avaient pour but de montrer les résultats acquis et les tendances de recherche dans les 6 principaux domaines d'application des polymères aromatiques et hétérocycliques.

Un certain nombre d'interventions, à caractère plus général, faisant état de recherches effectuées en France, ont aussi été retenues et seront évoquées ci-dessous dans la rubrique « interventions hors thèmes ».

Matériaux pour l'optoélectronique (Prof. J. Zyss, ENS Cachan)

Plusieurs raisons militent en faveur de l'utilisation des matériaux polymères en optoélectronique à la place des matériaux inorganiques. D'abord des raisons techniques, liées au fait que, dans le cas des télécommunications optiques à larges bandes, les matériaux inorganiques ont des difficultés vers les très

hautes fréquences. Par ailleurs, les mises en œuvre peuvent être simplifiées dans le cas des produits organiques qui pourront être introduits dans les procédés d'une manière progressive, sans modification profonde des installations.

Deux applications importantes sont actuellement envisagées avec les polymères aromatiques : les matériaux pour électroluminescence et les matériaux pour l'optique non linéaire. Dans les deux cas, on tire profit de la rigidité moléculaire associée à de très nombreuses possibilités de fonctionnalisation et d'orientation des chaînes de polymère.

- Deux exposés, l'un du Prof. A.J. Attias sur les structures dérivées des bipyridines utilisables en optoélectronique, et l'autre du Dr Toussaere sur des exemples de mises en œuvre de polymères électrooptiques ont illustré les travaux dans le domaine.

Les besoins et les orientations des recherches

A terme, il semble souhaitable d'aller vers des matériaux permettant une convergence entre luminescence et optique non linéaire. Les travaux sur des squelettes de polymères aromatiques rigides, contenant des phases cristal liquides orientées permettant d'augmenter le coefficient d'hyperpolarisabilité, trouveront des applications pour les modulateurs électrooptiques ou les diodes laser. D'une manière générale, l'accent est mis sur l'importance de

mieux comprendre les relations entre ces structures rigides et l'ensemble des relaxations de la chaîne, et sur la recherche d'une très grande stabilité des orientations que l'on confère par une méthode physique aux substituants fixés sur le squelette.

Matériaux pour l'électronique (Prof. J.-C. Dubois, UPMC)

La conférence traitait des propriétés et des applications des polyimides en électronique. Ces polymères sont déjà utilisés comme film support de circuits intégrés et entrent de plus en plus dans la fabrication du circuit imprimé sous forme de film diélectrique intermétallique.

On commercialise des polyimides photosensibles qui simplifient les procédés de mise en place de la couche diélectrique. Les polyimides sont aussi employés dans les afficheurs à cristaux liquides. Déposés sur l'électrode de commande, ils permettent l'orientation des cristaux liquides.

Les besoins et les orientations des recherches

Dans ces applications, la stabilité thermique des polymères est un facteur important pour les étapes de fabrication. En effet, ces produits doivent supporter des traitements à température élevée pendant les métallisations en phase vapeur ou les soudures par exemple.

L'une des préoccupations actuelles est la recherche de polyimides photosensibles pour des définitions de réseaux submicroniques. En ce qui concerne les propriétés diélectriques, l'évolution vers des systèmes travaillant dans les hautes fréquences implique l'emploi d'isolants avec une constante diélectrique inférieure à 2. Cet objectif semble accessible avec des systèmes polymères possédant des nanoporosités soigneusement contrôlées.

Enfin, un domaine pour lequel la compétition est encore très ouverte est celui des couches d'alignement des cristaux liquides.

Le problème est complexe : il s'agit de comprendre la nature des interactions à la surface entre polyimide et cristal liquide et d'imaginer la substitu-

tion sur la chaîne polyimide permettant de gérer la propriété interfaciale.

Matériaux pour l'électrotechnique (Dr J. Fournier, Alcatel/Nexans)

Le marché des vernis d'émaillage des conducteurs électriques est désormais bien établi.

Les volumes de polymères consommés sont importants. Nexans, dans son usine de Meyzieu, produit 25 000 t/an de vernis.

Environ 45 % du marché européen est constitué de polyester-imides (PEI) et de polyamide-imides (PAI). Ces vernis sont utilisés en solution à des concentrations comprises entre 15 % et 45 % dans le crésol pour les PEI et N-méthyl-pyrrolidone pour les PAI. Vu les volumes, il ne s'agit pas de « marchés de niche » et le prix est une barrière importante pour l'introduction d'un nouveau polymère.

Les besoins et les orientations des recherches

Le coût des solvants qui sont éliminés par évaporation dans les tours d'émaillage et l'éventuel impact sur l'environnement sont des facteurs qui peuvent motiver des travaux en vue de la mise au point de formulations ne présentant pas ces inconvénients. En ce qui concerne les propriétés, une meilleure résistance aux décharges et effet corona pourrait être obtenue avec des charges minérales. De meilleures propriétés de glissement sont recherchées. Enfin, des travaux récents semblent montrer que des matériaux hybrides tels que PEI modifiés par des silanes ou siloxanes pourraient permettre d'atteindre une classe thermique supérieure à 220 °C qui est celle des PAI.

Matrices organiques pour composites utilisables à haute température (Dr B. Sillion, SFC)

Les matrices utilisables à haute température sont conçues pour répondre à trois applications principales : les composites pour engins militaires (le temps d'utilisation est de quelques minutes, mais la température de fonctionnement est supérieure à 400 °C), les composites pour avions militaires (le temps de

fonctionnement est de l'ordre de 5 000 h et la température de 300 °C) ; enfin, les composites pour transports civils supersoniques (la durée de vie du matériau sera de 60 000 h, avec un bon comportement mécanique requis jusqu'à 180 °C). Depuis les années 70, un énorme travail a été effectué sur ce thème aux États-Unis, en Russie, au Japon et en France. Mais, actuellement, aucune solution satisfaisante n'est proposée. Les axes de recherche ont évolué vers les oligomères téléchéliques, de masses molaires comprises entre 1 000 et 2 000 Da, terminés par des fonctions phénylacétylène, qui assurent une large fenêtre de mise en œuvre et une stabilité thermique jusqu'à 371 °C des réseaux réticulés. Les travaux conduits à la NASA et dans l'organisme correspondant japonais, permettent de penser qu'une solution pour les supersoniques civils est en vue, avec possibilité de production industrielle.

Au cours du colloque, plusieurs travaux de laboratoires français ont été présentés :

- Le Dr **Buvat** (CEA) a montré des résultats obtenus avec des oligomères contenant des motifs phénylènes, silanes et acétylène. La faible viscosité des oligomères et la T_v élevée des réseaux obtenus après réaction sont des atouts pour ces produits.

- Le Prof. **J. Verdu** (ENSAM) a présenté une modélisation cinétique permettant une prédiction de la stabilité thermooxydative des réseaux thermostables.

- Enfin, le Dr **G. Boiteux** (université Claude Bernard) a discuté l'intérêt de la spectroscopie électrique pour le suivi cinétique de la formation des réseaux et l'étude de leurs propriétés.

Les besoins et les orientations des recherches

La nécessité de disposer d'un produit pouvant satisfaire les trois applications militaires et civiles pouvant être mis en œuvre par « réaction transfert moulage » (RTM) et, enfin, pouvant être formulé en adhésif est clairement reconnue. Pour cela, la synthèse devra sans doute explorer de nouvelles voies, par exemple celle des polymères hyperbranchés dont on sait que, à masse molaire équivalente, ils présentent des

viscosités bien inférieures à celles des polymères linéaires. La bonne solution consisterait à disposer de trois ou quatre réactifs dont différentes combinaisons pourraient offrir les propriétés recherchées.

Le suivi des réactions en masse pourrait être amélioré par l'utilisation de technique Raman. L'amélioration de la ductilité des réseaux à T_v élevées par mélange avec des polymères linéaires (eux-mêmes avec T_v élevées) a été observée, mais le mécanisme est inconnu. D'autres travaux seraient nécessaires en physique et en mécanique pour mieux comprendre les phénomènes de cisaillement interlaminaires et plus généralement les mécanismes d'endommagement de ces matériaux.

Enfin, pour un futur plus lointain, d'autres structures (hybrides organiques-inorganiques ?) peuvent-elles être envisagées pour l'amélioration de la thermostabilité ?

Matériaux pour membranes conductrices ioniques (Dr M. Pineri, CEA)

Il n'y a que quelques années que les polymères aromatiques et hétérocycliques sont entrés dans le domaine des conducteurs ioniques, mais ce secteur a mobilisé de nombreuses et fortes équipes dans le monde. La motivation principale est la mise au point de membranes de séparation des compartiments anodique et cathodique des piles à combustibles. L'objectif est de remplacer le Nafion afin de pouvoir faire travailler les piles à plus haute température (T supérieure à 80 °C) et avec le méthanol. Les marchés seront très importants et, en outre, d'autres applications telles que l'électrodialyse, sont envisagées. Trois démarches principales ont été effectuées pour la préparation de ces polymères : la sulfonation directe de polymères préformés, la complexation de polymères hétérocycliques basiques par des acides forts et, enfin, la synthèse des polymères par polycondensation de réactifs sulfonés. Pour les travaux de recherche, cette dernière voie est intéressante car elle permet la comparaison entre copolymères statistiques et copolymères à blocs. Les résultats sont très prometteurs, à la fois en ce qui concerne les

propriétés électrochimiques et la durabilité.

Sur ce thème, le Dr C. Vallois (IEM-CNRS) a discuté les applications en électrodialyse, en électrolyse à membrane et oxydation par médiateur électrogénéré, puis a présenté des résultats obtenus avec un polymère préparé au LMOPS dont les performances dans les applications évoquées ci-dessus sont équivalentes à celles du Nafion.

Les besoins et les orientations des recherches

Sous l'angle technologique, il faudra prendre en considération un ensemble de propriétés requises pour élaborer une membrane de qualité : propriétés électrochimiques, propriétés mécaniques, et propriétés barrières. Cela devrait conduire à des membranes composites ou multicouches. D'autre part, une évolution est prévisible vers des systèmes comprenant un assemblage compact membrane-électrodes.

Sous l'angle fondamental, les problèmes de formation du film à partir de la solution, l'influence de l'organisation des blocs hydrophiles et hydrophobes sur les propriétés électrochimiques, l'influence d'espaceurs entre la chaîne aromatique et le groupe acide sont sans doute des points à explorer.

Matériaux pour membranes de perméation gazeuse et pervaporation (Dr D. Langevin, CNRS)

D'une manière générale, les procédés de séparation membranaire sont intéressants sous l'angle de la gestion de l'énergie et les polymères aromatiques et hétérocycliques ont connu ces dernières années des développements importants dans ce domaine. Cela tient essentiellement à de bonnes sélectivités associées à la rigidité moléculaire et aux excellentes propriétés mécaniques des films et fibres que l'on peut préparer à partir des solutions. Les industries pétrolières, de traitements des gaz, etc. représentent des marchés importants pour ces matériaux. Les très grandes possibilités de modifications structurales des chaînes (introduction de substituants volumineux ou polaires) ont permis d'ébaucher les relations entre la structure et le couple perméabi-

lité/sélectivité de deux produits à séparer.

Trois communications complétaient cette session :

- Le Dr A. Jonquière (ENSIC) a montré l'intérêt de l'introduction de blocs imides dans des polyuréthanes pour la séparation de l'éthanol dans le procédé de préparation du méthyltertio-butyléther.

- Le Dr É. Espuche (LMPB-CNRS) a expliqué l'importance du procédé de préparation de la membrane sur les propriétés de transport.

- Enfin, le Dr D. Le Cerf (CNRS-Rouen) a présenté un exemple de polyimide fluoré pour la perméation gazeuse.

Les besoins et les orientations des recherches

La question la plus pertinente en matière de physico-chimie est le contrôle de la formation de la couche mince, d'environ 100 nm, qui est la partie active de la membrane asymétrique. En ce qui concerne la nanostructure de cette couche active, une modélisation de la répartition des volumes libres en fonction des structures chimiques serait sans doute un outil intéressant pour la prédiction de la perméabilité et de la sélectivité.

Interventions « hors thèmes »

• Le Prof. B. Boutevin (ENSC, Montpellier) a présenté les travaux de son équipe sur la chimie des élastomères thermoplastiques préparés avec des phases rigides polyimides et des phases souples siloxanes.

• Le Prof. J.-P. Pascault (INSA, Lyon) a montré que les polyimides linéaires, dont on connaît les difficultés de transformation en masse, pouvaient être mis en œuvre en utilisant une technique de solvant réactif.

Le polymère est dissous dans un époxyde, le traitement thermique provoque une séparation de phase qui, si elle est bien contrôlée, conduit à un mélange qui conserve l'essentiel des propriétés du polyimide linéaire.

• Le Prof. M. Abadie (université de Montpellier) a présenté les possibilités de réticulation des structures hétérocycliques.

cliques par rayonnements UV et électrons accélérés.

• Le Dr **M. Bartholin** (LMOPS, Lyon) a discuté et illustré, par des exemples, les possibilités de concilier T_v élevée et solubilité.

• Le Dr **R. Mercier** (LMPOS, Lyon) a montré, avec des exemples tirés de son laboratoire, la méthodologie de création de polymères à fonctionnalité contrôlée pour applications en optique et dans le domaine des piles à combustibles.

• Le Dr **C. Bas** (LMOPS, Chambéry) a abordé le problème de l'adsorption d'eau dans les polyimides et montré que les techniques de dynamique moléculaire permettaient de modéliser ces phénomènes avec une excellente corrélation avec l'expérience.

• Enfin, les Dr **M. Piotto** (Brucker SA), **B. Beccard** (Nicolet), **B. Millot** (Mettler-Toledo), et **B. Lenain** (Kaiser Optical Systems) ont présenté les dernières réalisations dans leurs domaines pour l'analyse et la caractérisation des polymères.

Conclusions générales

Une table ronde clôturait ces journées.

• Une partie de la discussion a été consacrée à une réflexion sur les besoins en approfondissements des connaissances de base sur ces polymères.

- En ce qui concerne la chimie, les réactions de polymérisation « non conventionnelles » en phase solide, les nouveaux solvants, moins associés que ceux actuellement utilisés, ont été évoqués. L'importance croissante de la catalyse homogène pour les réactions de couplages entre motifs aromatiques a été soulignée.

Diverses idées ont été émises sur de nouvelles structures telles que les polymères hyperbranchés (avantages : viscosité des fondus et fonctions utilisables pour la réticulation), et sur des réactions anciennes qu'il conviendrait peut-être de revisiter (Dr **S. Boileau** : chimie de dérivés nitrés, chimie des cyanhydrines, chimie du glyoxal associé à la benzylamine), ou encore sur l'utilisation des squelettes aromatiques et hétérocycliques pour une chimie supportée (Dr **Vidal**).

- En ce qui concerne la physico-chimie, le mécanisme de formation de la couche mince à partir de la solution de polymère et le contrôle de la morphologie du film méritent une approche fondamentale. Les études concernant les mélanges de polymères linéaires et d'oligomères thermodurcissables devraient être développées pour faciliter la mise en œuvre, mais aussi pour contrôler la ductilité des réseaux.

Le contrôle de l'isotropie ou de l'anisotropie des couches minces de ces polymères rigides est aussi un axe important par l'impact sur les propriétés optiques et diélectriques.

Enfin, des techniques analytiques, telles que Maldi-Tof et surtout l'annihilation des positrons, ne sont pas assez développées en France sur ces polymères.

• Les grands domaines d'application ont fait l'objet d'une analyse en termes de besoins et d'orientation en matière de recherche et de développement dont les conclusions sont rapportées ci-dessus. Nous mentionnerons ici quelques réflexions communes à tous les sujets abordés :

- **Des moyens de production capables de préparer de façon fiable des échantillons de nouveaux produits font cruellement défaut en France.**

- **Les faibles volumes de certains marchés et les risques encourus (évolution rapide des technologies) ne poussent pas les grands chimistes producteurs de polymères à se lancer à développer de nouveaux produits pour des applications qu'ils connaissent ou contrôlent mal.**

- **Il ne semble pas que les industriels français utilisateurs potentiels de polymères très techniques aient, comme par exemple IBM aux États-Unis, la volonté ou la capacité de développer eux-mêmes des structures R & D et de production pour ce type de produits.**

- **Le domaine des polymères aromatiques et hétérocycliques constitue en France une thématique intéressante de nombreux laboratoires universitaires et industriels qui l'abordent sous des aspects variés et souvent complémentaires. Une véritable communauté pourrait naître avec un laboratoire de synthèse qui irrigue déjà la plupart des partenaires, comme point central.**

- **Une meilleure coordination serait souhaitable. Cette coordination pourrait aider à définir et mettre en place une plate-forme de production d'échantillons adaptée aux besoins et, sans doute, faciliterait des investissements en matériel de caractérisation.**

- **Pour ce qui concerne le problème de la production d'échantillons, il semble bien que 2 niveaux soient à considérer :**

- **la préparation de faibles volumes de produits pour valider une idée ne nécessiterait qu'une structure très légère, mais dotée de matériel adapté et apte à fournir de premières informations sur les perspectives d'extrapolation et sur les aspects économiques. Cette opération ne serait pas la simple reproduction de la synthèse du laboratoire, mais une première démarche pilote avec une vision de développement industriel.**

- **la fabrication de produits en vue de la qualification du matériau. Les coûts très élevés de qualification imposent de proposer des matériaux dont le développement est achevé. Dans ce cas, les produits doivent donc être issus d'une unité de production de type industriel.**

- **Un facteur clé de la réussite industrielle semble bien être la mise en place de partenariats équilibrés entre utilisateurs et producteurs de polymères. La valeur ajoutée se situant en aval, ceci n'est possible que si le producteur de polymère retire une part de sa rétribution au niveau du produit fini.**

- **Pour certains polymères, les marchés sont très étroits, même à l'échelle de l'Europe, et il faut sans doute songer à des coopérations plus larges. C'est sans doute le cas pour les matrices de composites pour l'aéronautique qui justifieraient une coopération avec les États-Unis et le Japon. Une telle perspective ne peut que renforcer la nécessité d'approfondir la réflexion sur une meilleure coordination des efforts sur le plan national et sur la mise en place de moyens de production pertinents.**