



Synthèse macromoléculaire et matériaux polymères

Défis et enjeux de demain

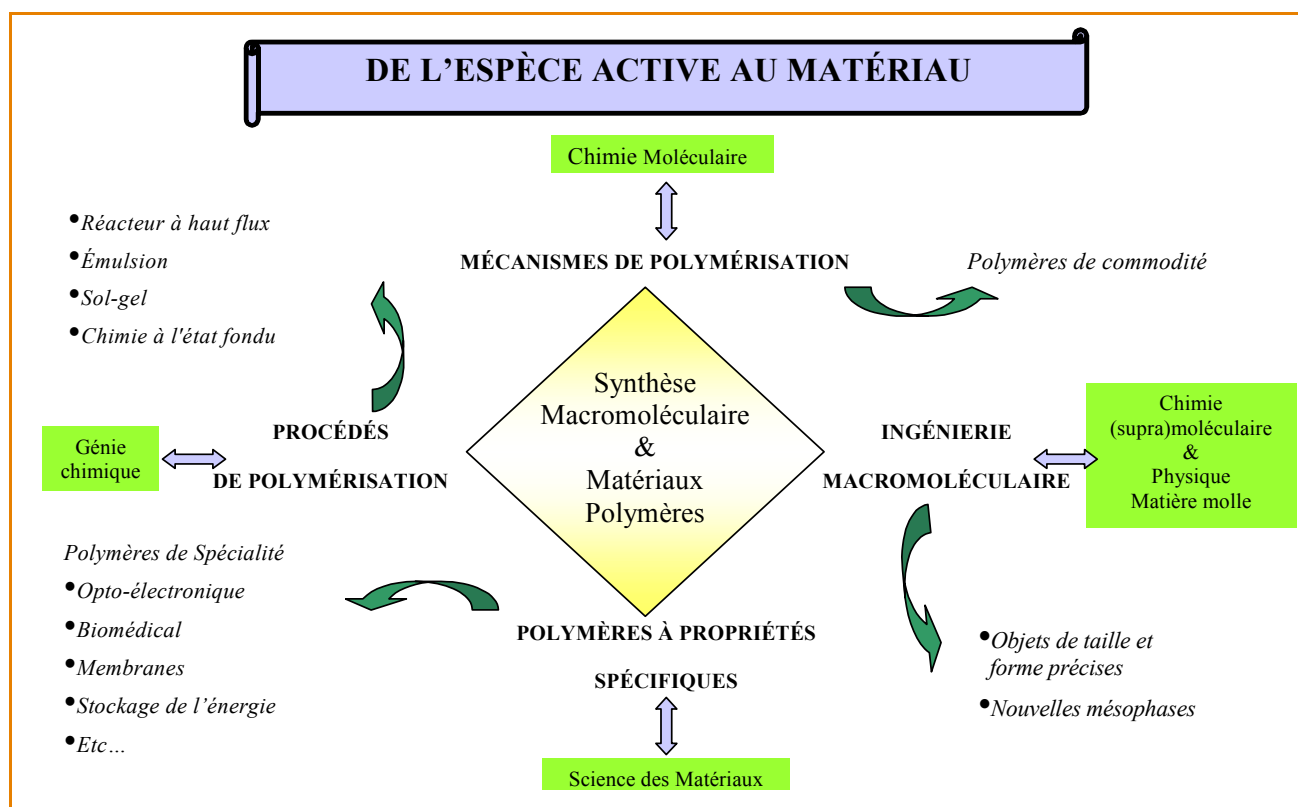
Yves Gnanou*, directeur du LCPO

Quels sont les défis scientifiques et les enjeux technologiques auxquels est confrontée la communauté des polyméristes ? Quelles sont les forces et les faiblesses du dispositif de recherche national face à ces enjeux ? Telles sont quelques-unes des questions auxquelles va tenter de répondre cet article. Mon propos ici n'est nullement de dresser un état des lieux objectif et exhaustif, mais plutôt de partager avec le lectorat de *L'Actualité Chimique* une opinion et des convictions forcément subjectives, acquises au cours des vingt années passées dans différents laboratoires académiques (d'abord comme thésard, puis comme chercheur et enfin comme responsable d'unité). Je m'appuierai donc moins sur des statistiques ou des graphiques que sur ma propre expérience de

chercheur et mes rencontres pour étayer mon analyse et formuler quelques recommandations. Tout l'inverse d'un rapport fouillé, écrit à plusieurs mains et forcément « lissé ».

Ainsi que le montre la *figure* ci-dessous, l'activité des polyméristes – en particulier celle des chimistes – s'inscrit dans quatre grands thèmes qui sont respectivement l'étude des mécanismes de polymérisation, l'ingénierie macromoléculaire, l'élaboration des polymères de fonction et les procédés de polymérisation.

Au-delà de leur forte interpénétration dont témoigne le dynamisme du GFP, ces thèmes se doivent d'interagir avec d'autres champs disciplinaires pour se développer. Sans les nommer de façon exhaustive, ces champs disciplinaires ont



* Laboratoire de chimie des polymères organiques, ENSCPB-CNRS, Université Bordeaux I, 16 avenue Pey-Berland, 33607 Pessac Cedex. Tél. : 05 56 84 69 87. Fax : 05 56 84 84 87. E-mail : gnanou@enscpb.u-bordeaux.fr <http://www.enscpb.u-bordeaux.fr/lcpo>



RECHERCHE

pour nom chimie moléculaire, chimie supramoléculaire, physique de la matière molle, science des matériaux, génie chimique, etc.

Examinons tour à tour les préoccupations et les sujets porteurs qui animent les chercheurs intervenant sur chacun de ces thèmes.

Mécanismes de polymérisation

Au début des années 80 – j'étais alors en thèse à l'Institut Charles Sadron – une idée fausse courait avec insistance dans les laboratoires : la découverte de la catalyse « monosite » à partir des métallocènes avait, par un curieux détour, contribué à propager le sentiment que les polymères majeurs avaient tous été déjà inventés. De là à conclure que toute recherche sur de nouveaux mécanismes de polymérisation et sur l'amélioration de la sélectivité des réactions était vaine et sans intérêt, il y avait là un pas que d'aucuns avaient franchi sans grand discernement. Toute proportion gardée, j'aurais tendance rétrospectivement à rapprocher cet épisode de la thèse de l'historien américain F. Fukuyama qui, sur un registre différent, avait décrété la fin de l'Histoire à la suite de la chute du rideau de fer.

Fort heureusement, l'histoire de la chimie des polymères ne s'est pas arrêtée après la découverte de la catalyse « monosite » par les métallocènes ; au contraire, tous les mécanismes de polymérisation ont connu un formidable développement au cours de ces quinze dernières années grâce, en particulier, aux apports de champs disciplinaires connexes à la chimie macromoléculaire, à savoir les chimies organométallique, théorique ou radicalaire, etc.

Les progrès spectaculaires accomplis dans la catalyse de polymérisation des oléfines offrent une excellente illustration de la dynamique de production des connaissances et de la nécessité de réaliser un continuum entre la chimie moléculaire au sens large et celle des polymères. Cette dernière a en effet pleinement bénéficié des avancées conceptuelles de la chimie organométallique des métaux de transition et du tournant moléculaire pris par la catalyse. La découverte de la catalyse « monosite » par les métallocènes du groupe IV – dont une des retombées est l'accès à des polyoléfines de grande homogénéité – a bien entendu induit de nombreux développements, telle la synthèse de copolymères à stéréoblocs à partir de métallocènes « oscillants » ou l'obtention de copolymères à blocs – dont l'un polaire – grâce aux lanthanocènes. La meilleure compréhension des facteurs responsables de la stabilisation de centres actifs – concept de liaisons agostiques – et donc de

l'accroissement de leur sélectivité, est à l'origine des remarquables percées réalisées à partir des métaux de la gauche du tableau périodique. Le terrain était dès lors prêt pour que la catalyse par les métaux dits « mous » (Ni, Pd, Fe) connaisse à son tour des avancées tout aussi spectaculaires. Réputés peu stables par leur propension à donner des réactions de β -élimination, mais intéressants pour leur tolérance vis-à-vis des fonctions polaires, ces métaux se sont avérés d'excellents catalyseurs de polymérisation des oléfines, une fois « habillés » des ligands appropriés. Selon le ligand utilisé, des polyoléfines plus ou moins ramifiées ont été obtenues. Contrairement aux métaux très oxophiles du groupes IV, ceux du groupe VIII présentent l'avantage de permettre une copolymérisation avec des comonomères polaires – et même des copolymères alternés avec CO – ainsi qu'une utilisation dans l'eau.

La polymérisation des cyclooléfines procédant par métathèse a connu une évolution similaire ; des amorces à base de ruthénium capables d'induire des processus « vivants », et cela même dans l'eau, sont maintenant disponibles. Les gains réalisés en matière de sélectivité du processus de propagation sont tels que la tendance aujourd'hui est de produire des complexes dotés de sites capables d'amorcer des polymérisations en tandem (deux mécanismes différents à partir d'un même complexe).

Quelle est la place et l'impact de la recherche française dans le concert international ? Compte tenu du faible potentiel engagé (à peine plus de cinq ou six équipes), on ne peut être qu'impressionné devant le ratio retour/investissement, car à l'évidence la contribution française est significative. Le fort soutien que reçoivent ces quelques équipes de la part de l'industrie explique en partie leur succès, mais il ne fait guère de doute que ce thème de recherche gagnerait beaucoup à la mise en place d'une politique scientifique au plan national. Comment en effet ne pas mettre en regard les faibles moyens humains intervenant en catalyse de polymérisation et ceux consacrés au thème général de la catalyse (240 chercheurs et enseignants-chercheurs en section 18 du CNRS) et de la chimie de coordination (250 chercheurs et enseignants-chercheurs). L'école française de la catalyse est reconnue et occupe une place de choix dans le concert international. Quand on discute avec ses représentants les plus éminents sur les défis scientifiques qui les préoccupent, la plupart mettent en avant des sujets tels les catalyseurs pour piles à combustible, la quantité de soufre dans le gazole, la dépollution, mais trop rares sont ceux qui se disent intéressés par la problématique de la catalyse de polymérisation.



C'est dire tout le travail de pédagogie et de décloisonnement qui reste à entreprendre pour établir de fortes collaborations entre organométalliciens et polyméristes, car elles sont la clé des percées scientifiques de demain.

La perception par les organométalliciens des défis scientifiques et des opportunités qu'offre la catalyse de polymérisation est tout autre dans d'autres pays (États-Unis, Grande-Bretagne, Allemagne) ; nombreux sont ceux qui délaissent la catalyse traditionnelle pour s'impliquer dans celle de la polymérisation. Le CNRS a tenté, à travers son programme « catalyse », de rapprocher les communautés, mais cet effort louable n'a guère dépassé le stade du symbole. C'est clairement dans cette direction qu'il faut aller de manière plus volontariste.

Quant à la catalyse dans les polymérisations par étapes ou encore la biocatalyse appliquée à la synthèse des polymères, elles souffrent toutes deux d'un certain isolement et ont, de ce fait, du mal à franchir un seuil critique malgré les efforts méritoires des chercheurs concernés.

La « polymérisation radicalaire contrôlée » (PRC) offre l'exemple des bénéfiques qui peuvent être escomptés des rapprochements et du décloisonnement des communautés. Pour avoir compris assez tôt la nécessité de favoriser les collaborations entre chimistes polyméristes (section 15 du CNRS) et ceux des réactions radicalaires (section 16 du CNRS), le CNRS et l'industrie ont permis aux équipes françaises impliquées sur ce thème d'obtenir de remarquables réussites. Ces équipes ont en effet contribué au développement de deux des systèmes de PRC qui apparaissent aujourd'hui comme les plus performants (polymérisation radicalaire contrôlée par de nouveaux nitroxydes d'une part et par des agents d'addition-fragmentation-transfert du type dithiocarbonate d'autre part), permettant aux compagnies françaises concernées d'occuper une position privilégiée. On sait aujourd'hui polymériser de façon contrôlée une très grande variété de monomères et même ceux réputés difficiles, tel l'acétate de vinyle, qui entrent dans la catégorie des systèmes contrôlés. Le temps n'est pas très loin où le pas de la mise sur le marché de produits issus de la PRC sera franchi par ces entreprises.

Quant aux autres processus de polymérisation en chaîne, sans connaître des évolutions aussi visibles que celles évoquées précédemment, ils ont également connu des progrès marquants. Qu'il s'agisse de la polymérisation cationique des éthers vinyliques ou de l'isobutène, de la polymérisation anionique des méthacrylates d'alkyle ou du styrène à très haute température, les polyméristes ont su

concevoir des espèces réactives de très grande sélectivité, capables d'induire des processus vivants.

Ingénierie macromoléculaire

C'est par tradition un domaine de recherche où la contribution française est forte et reconnue, même si elle n'est pas exempte de toute critique. Elle concerne principalement la synthèse d'objets à faible entropie conformationnelle (donc à persistance de forme) et celle de matériaux nanostructurés (copolymères à blocs, hybrides organiques/minéraux).

S'agissant des objets de persistance de forme, les chercheurs français ont apporté un concours significatif non seulement au renouvellement des méthodologies de synthèse, mais aussi à la conception d'architectures totalement nouvelles (dendrimères, écouvillons, rotaxanes). Cette activité dépasse largement les contours de la communauté des polyméristes pour embrasser plus largement certaines équipes de chimistes organiciens (section 16 du CNRS) et d'organométalliciens (section 18 du CNRS) au grand bénéfice de ce thème de recherche. En revanche, on ne peut que regretter le peu d'écho qu'ont trouvé les concepts d'auto-assemblage auprès de ceux des polyméristes intéressés à l'ingénierie macromoléculaire.

Le cloisonnement entre chapelles étanches ne saurait à lui seul expliquer le faible engouement des polyméristes pour la synthèse de superstructures par une approche fondée sur l'auto-assemblage. Il faut dire que les polyméristes pratiquent la synthèse de matériaux supramoléculaires depuis longtemps, bien avant que le terme de « supramoléculaire » ne soit de mode. Après tout, les cristaux liquides utilisés dans les écrans, le contrôle de la cristallisation dans les polymères ou encore celui des mésophases dans les copolymères à blocs, sont autant d'exemples de matériaux supramoléculaires issus de la manipulation d'interactions non-covalentes. Ce que l'on peut regretter de la part de la communauté des polyméristes français, c'est qu'elle n'ait pas perçu l'apport spécifique du concept d'auto-assemblage en ingénierie macromoléculaire par rapport à celui d'auto-organisation avec laquelle elle est depuis longtemps familière ainsi que le montrent les exemples précédents. Il y a, à l'évidence, une confusion dans les esprits entre les notions d'auto-assemblage et d'auto-organisation, qui sont toutes deux fondées sur l'établissement d'interactions non-covalentes. A l'inverse de celles intervenant dans l'auto-organisation, celles responsables du phénomène d'auto-assemblage –



RECHERCHE

typiquement les liaisons hydrogène – sont plus directionnelles et plus spécifiques. Certes, on peut obtenir des objets de taille et de forme précise par auto-organisation, mais il est clair que l'auto-assemblage offre un potentiel si ce n'est pas supérieur, en tout cas différent de celui de l'auto-organisation, avec en particulier la possibilité de préparer des structures de connectivité bien définie. Ce sont aujourd'hui de jeunes chercheurs qui démontrent avec talent l'intérêt de l'auto-assemblage en ingénierie macromoléculaire, à partir des brillantes réalisations émanant de laboratoires étrangers.

Au plan des matériaux nanostructurés aussi se mêlent des motifs de grande satisfaction et quelques semi-réussites.

Parmi les succès à mettre au crédit de la recherche française, on trouve les travaux sur les brosses et les couches monomoléculaires ou sur la synthèse de matériaux hybrides organiques/inorganiques. Lancées sur l'instigation des physiciens de la matière molle pour le premier thème et des chimistes inorganiciens pour le second, ces études ont été couronnées de succès grâce au concours appréciable des polyméristes, démontrant là encore que le dialogue entre champs disciplinaires est facteur de progrès.

Le thème des nanostructures issues des copolymères à blocs connaît, en revanche, une situation plus contrastée. C'est l'exemple même du thème de recherche qui requiert la participation aussi bien de théoriciens (prédiction des mésophases), d'expérimentateurs (caractérisation et imagerie) que de chimistes (synthèse) ou de spécialistes de matériaux (relation structure-propriétés macroscopiques). Même si elle est dotée des meilleurs spécialistes dans chacun des domaines, la recherche française n'a pas su les réunir au-delà de quelques travaux. A part quelques brillantes exceptions comme celui du renforcement des propriétés mécaniques des thermoplastiques par nanostructuration de copolymères à blocs et d'autres exemples encore, force est de constater que le potentiel est mal exploité ; on peut espérer que la mise en place d'une prochaine ACI permettra d'y porter remède.

Matériaux polymères à propriétés spécifiques

Après l'ère des polymères de commodité qui n'ont malheureusement pas contribué à valoriser l'image des matériaux polymères aux yeux du grand public – même si leur considérable impact sur la vie quotidienne est largement reconnue –, l'avènement des polymères à fonctions nobles – ou polymères de

spécialité – dans des applications biomédicales, électroniques, etc. apparaît comme une chance de redorer l'emblème des polymères. Certes, beaucoup reste à faire car, aussi bien en volume qu'en valeur marchande, les polymères de spécialité ou à propriétés spécifiques ne représentent que de petits nombres, mais la marge de progression est importante. Ce domaine des matériaux polymères à propriétés spécifiques présente au plan national une situation contrastée avec des pôles d'excellence mais aussi sa part d'ombre. Plus que pour les thèmes relevant des mécanismes de polymérisation ou de l'ingénierie macromoléculaire, les collaborations entre différents champs disciplinaires sont ici essentielles. Il ne saurait être question, dans cet article, de passer en revue ce domaine de recherche tant il est divers ; je vais plus prosaïquement tenter de comprendre, à travers quelques exemples, les raisons de certains brillants succès ou de semi-échecs.

Sur les thèmes de l'adhésion et des matériaux pour l'optoélectronique (prix Nobel de chimie en 2000), la recherche française peut se targuer de posséder des théoriciens et des expérimentateurs physiciens de premier plan. On perçoit moins bien, en revanche, la contribution des chimistes (polyméristes) français pourtant essentielle au développement de nouveaux matériaux.

Est-ce un problème organisationnel ou plus fondamentalement le sentiment diffus chez les chimistes que les défis et les enjeux propres à ces thèmes ne relèvent pas de la chimie macromoléculaire et qu'ils ne sont dès lors que des pourvoyeurs de molécules ? Dans ce contexte, il n'est pas rare de voir dans la littérature des publications (par exemple sur les polymères électroluminescents) résultant de collaborations entre physiciens français et chimistes à l'étranger.

Par comparaison, on peut citer les brillants succès obtenus sur les thèmes des supports polymères pour la fixation de macromolécules biologiques (anticorps, oligonucléotides, protéines recombinantes), grâce à l'étroite collaboration entre chimistes de synthèse, physico-chimistes et spécialistes de l'immunologie et de la biologie moléculaire. Certes, les équipes concernées ont pu compter sur le soutien sans faille de l'industrie et des autorités de tutelle ; elles ont ainsi pu démontrer tout le bénéfice qu'apporte une fédération des forces autour d'objectifs communs. Mis en perspective, cet exemple souligne la nécessité de renforcer dans ce pays, le domaine trop longtemps négligé et pourtant stratégique des **matériaux à propriétés spécifiques**.

Quant au thème des polymères thermostables, il avait connu une situation semblable à celui des



supports polymères dans un passé récent. En revanche, il est certain que l'activité de recherche sur les membranes gagnerait beaucoup à une fédération des forces disponibles. Avec l'arrivée des piles à combustible sous les feux de l'actualité, la question des substituts au NAFION va se poser de façon accrue.

Pour finir sur ce domaine de recherche des matériaux à propriétés spécifiques, je ne résiste pas au plaisir de relater la lecture récente d'une note parue dans *Nature*, traitant d'un remède à la propagation de fissures dans des thermodurcissables. Voilà un sujet qui relève typiquement du travail de mécaniciens et de physiciens : or la solution est venue de la collaboration entre mécaniciens et chimistes qui ont démontré que la dispersion de particules de dicyclopentadiène dans une matrice thermodurcissable contenant des grains d'un catalyseur au ruthénium est un moyen efficace de bloquer la propagation des fissures et d'éviter des ruptures catastrophiques. Cet exemple de matériaux qui « s'autoréparent » montre que les collaborations les plus fertiles concernent des champs disciplinaires *a priori* très éloignés.

Procédés de polymérisation

La polymérisation en milieu dispersé est traditionnellement un point fort de la recherche française. Grâce à une forte interaction avec l'industrie, de nombreuses applications ont pu être développées, en particulier par polymérisation radicalaire en émulsion. Outre des chimistes, elle implique des physico-chimistes et des spécialistes du génie chimique.

L'émergence de nouveaux systèmes de polymérisation a été rapidement mise à profit et transposée en milieu dispersé : les équipes françaises maîtrisent aussi bien la polymérisation radicalaire contrôlée en mini émulsion – synthèse de copolymères à blocs hydrophobes dans l'eau – que la catalyse de polymérisation de l'éthylène en émulsion dans l'eau, ou encore les polymérisations procédant par métathèse dans ce même milieu.

Parmi les autres motifs de satisfaction, on peut également saluer l'effort de longue haleine qu'a exigé la chimie à l'état fondu qui atteint l'excellence grâce à la prise en compte des aspects rhéologiques et machines.

En revanche, on ne peut qu'être préoccupé devant la relative inertie de la communauté des polyméristes face à l'émergence des techniques de la chimie combinatoire et de « data mining ». On ne parle plus, comme dans la phase initiale, de réacteurs à puits multiples, mais aussi maintenant d'outils de caractérisation à haut débit. Il est certain que ces techniques révolutionnent les méthodologies de

synthèse des catalyseurs et de nouveaux matériaux et sont aussi très utiles à l'optimisation des procédés de polymérisation. On conçoit aisément que l'implantation de telles techniques dépasse largement les contours d'un laboratoire : il est encore temps de conduire une réflexion au sein de la communauté des polyméristes sur l'acquisition d'un tel outil qui devrait modifier à terme toute activité de synthèse.

Conclusions et perspectives

Cloisonnement, compartimentation des cultures, ces maux qui ont été largement évoqués précédemment n'affectent pas seulement la chimie macromoléculaire et les matériaux polymères ; ils frappent également bien d'autres domaines telle la catalyse au sens large, les chimies organométallique et moléculaire, etc. Il faut dire que le découpage de la chimie en six sections au Comité national, sections épousant *grosso modo* les contours de quelques grands laboratoires, ne favorisent pas le croisement des cultures et l'ensemencement des idées. Le mode de contractualisation actuel des laboratoires – examen de l'activité écoulee et pas de véritables discussions sur les projets à venir – n'incite pas non plus à leur évolution dans le sens des thèmes porteurs.

Peut-on compter sur le seul charisme de quelques collègues brillants pour « désenclaver » notre discipline et mieux l'ouvrir aux autres ? Je ne le crois pas. Pourquoi ne pas contractualiser sur des périodes données – et donc financer – des réseaux de laboratoires qui seraient fédérés autour de projets et d'objectifs communs (à l'instar des réseaux européens ou de l'excellent « Interdisciplinary Research Centre in Polymer Science and Technology » regroupant Leeds, Bradford et Durham en Grande Bretagne, etc.) : cela aurait l'avantage de ne pas « déraciner » les chercheurs de leur culture initiale et les ouvrirait en même temps aux problématiques qui ne leur sont pas traditionnelles mais auxquelles ils pourraient beaucoup apporter. Cette organisation en réseaux de laboratoires ferait également de l'industrie un partenaire moins imposant et impérieux pour nombre de petites équipes et aurait aussi l'avantage de neutraliser une concurrence inutile entre laboratoires. Elle peut, en revanche, aider à l'établissement de véritables alliances stratégiques entre la Recherche académique et l'Industrie.

Enfin, il est certain que le Groupe Français des Polymères (GFP) a un rôle moteur à jouer dans le déclioisonnement des disciplines, en prenant toute sa place aux côtés de sociétés comme la Société Française de Chimie (SFC) et la Société Française de Physique (SFP).