

# La 1<sup>ère</sup> Conférence européenne sur les silicones : une initiative intéressante de Wacker

Gilbert Schorsch

## Le contexte

La découverte du silicium par le Suédois Berzelius, rapidement suivie de la première synthèse de composés halogénés – par les Allemands Scheele et Woehler –, puis celle de dérivés alkylés du silicium – par le Français Friedel et son élève Craft –, la formation ensuite des huiles de silicones observée par Ladenburg, allemand lui aussi, et enfin l'étude systématique de la réactivité du silicium comparée à celle du carbone, entreprise par l'Anglais Kipping... Autant de **faits scientifiques directement issus de laboratoires européens** et indispensables pour synthétiser des silicones.

Ce furent pourtant **deux sociétés américaines, Dow Corning et General Electric**, qui initièrent séparément le développement commercial et lan-



**Les « experts » mondiaux du silicium :** les dirigeants de Wacker (avec le Dr Peter Alexander Wacker, 3<sup>e</sup> à partir de la droite) et les récipiendaires des Prix Wacker (avec le Professeur Manfred Weidenbruch, 8<sup>e</sup> à partir de la gauche).

cèrent simultanément la production industrielle des silicones dans les années 1940. Elles surent profiter de la pénurie, et donc des besoins d'huiles

minérales et de caoutchoucs provoqués par le déclenchement de la seconde guerre mondiale...

Pour se préserver à l'avenir d'une telle déconvenue, et pour **permettre à l'industrie européenne des silicones de maintenir ses positions, et avant tout son indépendance** – *Bayer ne se retrouve-t-il pas, depuis deux ans, dans le giron de General Electric ?* – Wacker vient de proposer à ses confrères européens de tenir la première Conférence européenne des silicones.

Organisée conjointement avec la Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), elle est destinée à renforcer le dialogue entre universitaires et industriels européens, intéressés par la chimie du silicium et le développement des silicones.

Leader mondial incontesté pour les composés à base de silicium et premier fabricant européen de silicones (voir *L'Act. Chim.*, juillet-août 2001, p. 30), Wacker avait sans doute une longueur d'avance sur ses confrères. Depuis 1992, la société organisait déjà sa propre Conférence annuelle des silicones, à laquelle elle conviait tous ses partenaires universitaires.

Elle a donc accepté de faire profiter de son expérience ses confrères européens pour, avec eux, **engager le dialogue avec les laboratoires universitaires à la place où la compétition mondiale l'exige à présent, à savoir au niveau européen.**

## Le Wacker Silicone Award

### Objectif du Prix Wacker

C'est en 1987, à l'occasion du 40<sup>e</sup> anniversaire de la première production de silicones à l'usine de Burghausen, que Wacker décerna, pour la première fois, un prix à un universitaire dont les travaux méritaient considération aux yeux de la société. Annuel au départ, il est à présent décerné tous les deux ans depuis le lancement des premières Journées Silicones de Wacker en 1992. Ces deux événements traduisent bien **la volonté de Wacker de faire, périodiquement, le point des principaux résultats de recherche dans la chimie du silicium.**

Ces initiatives ont certainement contribué à la réussite actuelle de la société.

Au départ, les premiers récipiendaires étaient allemands. Mais par la suite, des lauréats de stature internationale ont accepté cette récompense, considérée comme l'équivalent de la médaille Kipping attribuée aux États-Unis à l'initiative de Dow Corning. En particulier, **le prix a été décerné en 1992 simultanément aux professeurs Eugène G. Rochov et Richard Müller, les deux inventeurs de la réaction de synthèse directe des chlorosilanes**, qui a réellement lancé le développement commercial des silicones. En 1998, ce prix avait été attribué au professeur Robert Corriu de l'université de Montpellier.

### Prix 2001 : professeur Manfred Weidenbruch de l'université d'Oldenburg

C'est à la veille des 1<sup>ères</sup> Journées européennes que le Dr Peter-Alexander Wacker a remis le prix au récipiendaire, en présence du Directoire de Wacker au grand complet et du Dr Otto Wiesheu, ministre de la Technologie de la Bavière. La cérémonie de remise des prix s'est faite au son de quelques extraits d'opéras de Mozart, exécutés par l'ensemble Amadeus, venu en voisin de Salzbourg.

### La conférence : dynamiser le dialogue université/industrie

Reconnaissons d'emblée que cette première tentative connut un franc succès, du moins si l'on en juge par la fréquentation. Près de 600 participants – *universitaires à 55 %, avec une forte participation allemande, et industriels à 45 %, fabricants de silicones essentiellement, mais aussi quelques gros consommateurs de silicones* – ont accepté de répondre à l'invitation des fabricants européens de silicones. Peu de manifestations peuvent revendiquer



Une utilisation du silicium ultrapur : les tranches de Si de 150 mm pour applications en microélectronique sont soumises à un contrôle qualité sévère après polissage. (Photo Wacker Siltronic).

une fréquentation aussi importante et aussi équilibrée ! Il est vrai que le programme préparé par le conseil scientifique, composé équitablement d'universitaires et d'industriels, était alléchant.

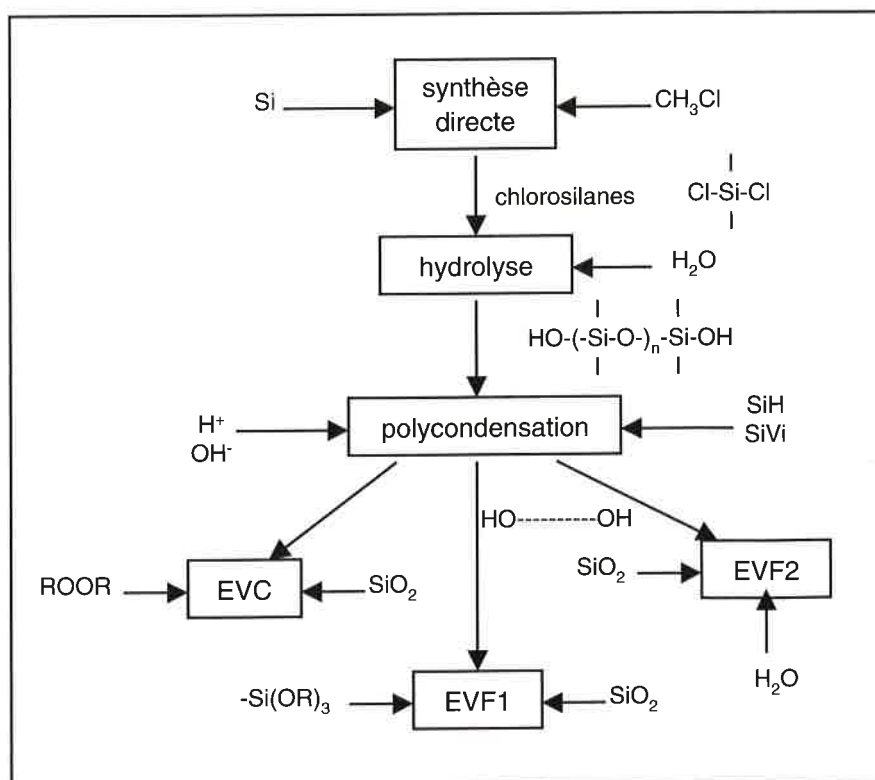
Sur le plan scientifique, deux grands domaines se dégagent :

- **L'étude de la réactivité intrinsèque de l'atome de Si et celle de molécules polysiliciées**, des silènes aux silynes, mais aussi de quelques molécules hétérosiliciées, contenant d'autres atomes, Al, Ge ou Hg par exemple. La double liaison Si=Si était particulièrement à l'honneur, compte tenu du Prix Wacker (voir encadré) attribué cette année au professeur Manfred Weidenbruch de l'université d'Oldenburg. Tantôt la réactivité et les propriétés physiques de ces molécules étaient comparées directement à celles des molécules correspondantes à base de carbone. Tantôt le silicium et le carbone étaient présents simultanément dans la même molécule. Il faut dire que **l'étude comparative C/Si est une mine pour les chimistes**. Car les double et triple liaisons, – si fréquentes dans la chimie du carbone –, n'étaient jusqu'à présent que de pures curiosités de laboratoire dans la chimie du silicium. Pas étonnant que les double et triple liaisons du silicium soulèvent à présent l'intérêt des chercheurs ! Mais les études tradition-

nelles des combinaisons penta- ou hexacoordinées du silicium et des formes transitoires de ces combinaisons n'ont pas été reléguées aux oubliettes pour autant. Les présentations furent

nombreuses et diverses ! C'est le domaine traditionnel des chimistes, ou plutôt des physico-chimistes qui utilisent des techniques physiques de plus en plus sophistiquées pour la caractérisation des espèces présentes. Ces avancées ont particulièrement été mises en lumière dans la conférence de Frank J. Feher de l'université d'Irvine. Une caractérisation fine de structures aussi complexes que des cubanes (ex. : *silsesquioxanes polyhédriques et sphérosilicates*) et leur réaction avec des substituants électrophiles ont permis d'y attacher des fragments de peptides et du glucose et de préparer ainsi des produits utilisables pour le relargage contrôlé de principes actifs !

- **L'étude des procédés sol/gel et de la précipitation et de la fabrication d'oxydes minéraux** de porosité et de granulométrie contrôlées – les nanoparticules sont très à la mode ! Il faut reconnaître que les **alkoxysilanes** – conférence de Robert Corriu de Montpellier – sont des matières premières de choix lorsqu'il s'agit d'élaborer des matériaux pour la fabrication de membranes ou de supports de catalyseurs. Dans ces applications, la **taille des pores ou la surface spécifique des particules** déterminent en effet les propriétés d'usage ! Mais les présentations ne se sont pas limitées aux seules possibilités des alkoxysilanes. Des exemples de précipitation d'oxydes de titane ou d'aluminium ont également



La « chaîne » silicone avec ses intermédiaires et produits principaux.

été présentés, soit à titre comparatif, soit dans des expériences de coprécipitation.

Des silicoaluminophosphates mésoporeux ont été proposés pour la conversion de méthanol en oléfines ou comme catalyseurs d'époxidation – conférence de T. Don Tilley de l'université de Berkeley. C'est strictement le domaine des physico-chimistes, plus particulièrement intéressés par les caractéristiques des matériaux préparés.

**Les présentations industrielles** ont essentiellement été consacrées aux silanes et aux silicones, les matières premières de base de l'industrie. Elles peuvent être regroupées sous trois thèmes principaux :

- **L'intérêt et le rôle des silanes** dans leurs utilisations les plus diverses : agents de couplage et primaires d'adhérence et dans toutes les applications qui exigent du renforcement ou de l'adhésion et silanes organofluorés utilisables comme hydrofugeants. Il est vrai que les silanes sont véritablement les molécules qui confèrent aux silicones leurs propriétés de base, tantôt pour la fonctionnalisation des huiles, tantôt pour la préparation et le traitement de surface.

- **Les nouvelles qualités de silicones liquides** (LIMS : liquid injection moulding systems ou LSR : liquid silicone rubbers), utilisées pour leurs propriétés

auto-adhésives présentées simultanément par Shin-Etsu et GE Bayer Silicones. Ces nouvelles présentations simplifient incontestablement la mise en œuvre des élastomères vulcanisables à chaud traditionnels, car ils s'injectent directement dans les moules.

- **La présentation de quelques propriétés et applications spécifiques des silicones.**

C'est ainsi que Wacker a présenté les propriétés autolubrifiantes des silicones liquides, Dow Corning les techniques de caractérisation de l'adhésion des silicones sur les films plastiques et Rhodia les utilisations des élastomères silicones dans les joints-moteurs et des huiles pour l'adoucissage textile.

Les fabricants de silicones européens se sont bien partagés les rôles pour donner une idée cohérente de leur industrie !

## Commentaires

### . État des lieux

#### Les laboratoires universitaires

Cette première rencontre au niveau européen a permis de dresser un état des lieux des forces en présence. La conférence a indiscutablement profité des nombreuses collaborations universitaires que Wacker avait engagées par

le passé. Et en qualité d'organisateur, Wacker a marqué la réunion de son empreinte.

La rencontre a ainsi permis de bien identifier les équipes universitaires, de langue allemande, compétentes dans le domaine. C'est incontestablement « l'école de Würzburg » qui donne le ton, avec les équipes des professeurs Malisch, Strohmman et Tacke de l'université pour l'étude de questions fondamentales de réactivité et de caractérisation des molécules siliciées et le Fraunhofer Institut, dirigé par le professeur Müller, pour les applications. D'autant qu'au fil des ans, nombre d'enseignants-chercheurs du Fraunhofer Institut ont quitté Würzburg et « essaimé » à Vienne (professeur U. Schubert) et à Saarebrück (professeur Schmitt). Preuve du renom des laboratoires de Würzburg !

Mais il faut citer aussi les équipes de l'**Institut de chimie minérale de l'université de Francfort** avec les professeurs H. Bock et N. Auner et le **pôle münchois**, c'est-à-dire l'Université Technique avec le professeur Schmittbauer, et l'université Ludwig-Maximilian avec le professeur Wiebert. Ce pôle profite incontestablement de la proximité des laboratoires de Wacker. Nous avons en effet noté sur les posters la diversité des problèmes abordés par les équipes münchoises, avec bien souvent la colla-

## La chimie et les applications des silicones

Le nom générique de silicones désigne l'ensemble de macromolécules à base de carbone, de silicium et d'oxygène. Ces macromolécules sont soit des chaînes linéaires, dont le **polydiméthylsiloxane (PDMS)** est le représentant le plus fabriqué, soit des réseaux tridimensionnels, appelés résines.

Les matières premières de base sont les organochlorosilanes, d'abord synthétisés par voie organomagnésienne, puis par synthèse directe :  $\text{ClCH}_3 + \text{Si}$ . L'hydrolyse des chlorosilanes conduit à des oligomères qui doivent ensuite être polymérisés ou polycondensés, en présence d'acides ou de bases, pour obtenir des masses moléculaires élevées.

La caractéristique principale et spécifique des PDMS est la **grande mobilité de la chaîne** – la température de transition vitreuse est de  $-125^\circ\text{C}$ . Les faibles viscosité et tension superficielle qui en résultent, expliquent la **bonne filmogénéité des huiles**. La mobilité explique aussi les **grandes**

**perméabilité et solubilité des gaz dans ces huiles.**

Les PDMS sont utilisés en l'état comme liquides caloporteurs, diélectriques et comme liquides amortisseurs. A l'état d'émulsions, et grâce à leur filmogénéité, ils sont utilisés pour le traitement hydrophobe des façades et des textiles ou comme fluides de démoulage ainsi qu'en cosmétiques, crèmes ou produits capillaires.

Pour utiliser les silicones comme matériaux, il faut essentiellement réduire la mobilité de cette chaîne. L'incorporation de silices sur lesquelles elles s'adsorbent, ou la réticulation chimique, qui les bloque sont les voies d'immobilisation pratiquées simultanément.

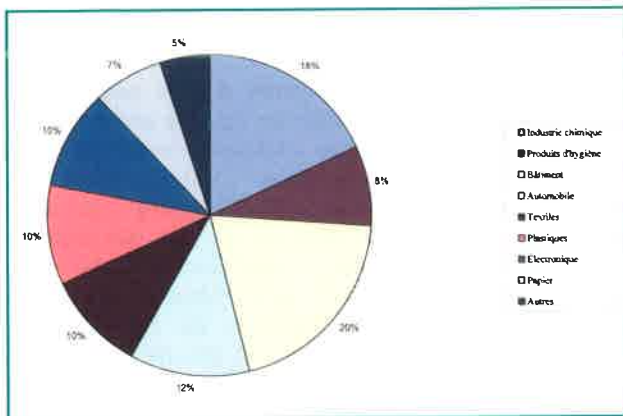
Selon le système de réticulation adopté, on distinguera les élastomères vulcanisables à chaud (EVC) des élastomères vulcanisables à froid (EVF).

**Les EVC, réticulés par peroxydes**, comme les caoutchoucs pour pneumatiques, sont couramment employés

pour le jointoiment, le câblage et dans les applications médicales (tuyaux de circulation extracorporelle...).

**Les EVF sont réticulés par de l'eau. Cette réticulation à froid est spécifique des silicones. Les EVF 1, des monocomposants**, réticulent sous l'action de la vapeur d'eau grâce à leur perméabilité. Ils sont utilisés comme mastics dans le bâtiment, pour les joints de carrelage, ou dans l'automobile.

**Les EVF 2, des bicomposants**, réticulent dès le mélange des deux parties, dont l'une contient l'eau parfaitement dosée. Les utilisations se situent dans le moulage. Les silicones servent à fabriquer les moules, grâce à leur bonne filmogénéité, soit de matière à mouler, grâce à leur facilité de démoulage.



Développement industriel des silicones. Marché mondial : 8 milliards d'euros.

boration des équipes de Wacker. Sans vouloir établir un palmarès, mentionnons aussi l'Université Technique de Freiberg, à proximité du site de Nünchritz, qui a présenté de nombreux posters, en particulier sur la synthèse directe des chlorosilanes. Cette réaction du chlorure de méthyle sur le silicium, en lit fluide et en présence de Cu, est directement à la base du développement industriel des silicones (voir encadré).

### L'industrie européenne des silicones

A l'inverse, les équipes allemandes travaillant sur le silicium ont pu se rendre compte du poids de l'industrie européenne du silicium.

**Le marché mondial des silicones est actuellement estimé à 8 milliards de dollars. Dow Corning et GE Bayer, grâce à GE, en sont les leaders mondiaux.** Les marchés les plus importants se situent en Amérique du Nord et du Sud avec 3 milliards de dollars, et en Asie avec 2,6 milliards de dollars, où Shin-Etsu est le producteur régional. La construction et les transports en général sont de gros consommateurs de silicones. **Le marché européen est estimé à 2,4 milliards de dollars.**

Wacker et Dow Corning, suivis de GE Bayer et Rhodia, en sont les principaux acteurs. L'Allemagne occupe une place de choix avec Wacker, bien sûr, mais également Degussa. Après la récente fusion de Hüls et de Degussa, le nouvel ensemble regroupe en effet les activités de Dynamit-Nobel et de Goldschmidt et

deviendra certainement un producteur de silanes et de silicones spéciaux reconnu (les tensioactifs siliconés de Goldschmidt). Nous ne mentionnons pas GE Bayer, car le nouvel ensemble risque de devenir la tête de pont de General Electric en Europe.

### . Expérience à poursuivre

Pour que cette conférence devienne réellement le carrefour de la chimie européenne du silicium et qu'un véritable dialogue s'engage, un nombre limité d'ajustements s'impose : **l'ensemble des fabricants doit s'engager, sans arrière-pensée.**

Pour le moment, seules les entreprises allemandes et dans une moindre mesure Dow Corning se sont engagés à fond. Il faut donc que les autres entreprises acceptent d'envoyer leurs propres équipes ainsi que les équipes universitaires avec lesquelles elles collaborent. Cela n'a pas été le cas pour cette première édition. En d'autres termes, il faut que les autres producteurs européens se « découvrent » aussi !

Ensuite, pour qu'un dialogue fructueux s'engage, **il faut que les industriels et les universitaires se côtoient et**

**assistent aux mêmes sessions.** Les futures sessions devront être davantage organisées autour de problèmes concrets à résoudre.

**Il faut aussi que les présentations des industriels se situent à un niveau qui intéresse leurs collègues universitaires.** Trop souvent, les présentateurs industriels n'ont pas pris conscience du public auquel ils s'adressaient. Ils donnaient l'impression de s'adresser à des clients pour leur vendre leurs produits. Alors que s'offrait à eux la possibilité de faire partager leurs difficultés !

Ces erreurs de jeunesse seront vite corrigées.

### Conclusion

En proposant et en s'investissant à fond dans l'organisation de cette première conférence, Wacker a pris au sérieux son rôle de premier fabricant européen de silicones et probablement de premier fabricant mondial de composés à base de silicium. On ne peut que féliciter Wacker pour son initiative et sa volonté de vouloir associer les laboratoires universitaires européens aux futurs développements des matériaux à base de silicium. Il faut espérer que leurs confrères joueront pleinement le jeu à l'avenir !

L'organisation d'une telle réunion par des industriels signifie aussi que ceux-ci trouvent de moins en moins, dans les conférences scientifiques classiques, les informations qui les aident dans le développement de leurs produits. Aux organisateurs des conférences scientifiques de réfléchir pour ne pas perdre à l'avenir les participants industriels !



Une utilisation du silicone : les conducteurs de Mercedes Classe C et E commandent à partir du volant poste radio, téléphone et système de guidage grâce à un dispositif multifonctionnel, réalisé en Elastil LR, le caoutchouc liquide de Wacker. (Photo Wacker).