

BASF/ISIS

Une cohabitation originale dans les nanomatériaux

Gilbert Schorsch

Un symposium pour une année de cohabitation

C'est par un colloque scientifique sur les matériaux polymères nanostructurés (Strasbourg, 29-30 mars 2004) que la **division Polymères de la BASF** et l'**Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires (ISIS) de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg** ont tenu à marquer le 1^{er} anniversaire de leur cohabitation.

Quelles sont les règles de cette cohabitation ? Il s'agit d'une mise à disposition par l'ISIS, et donc d'une location par la BASF, de laboratoires au sein du tout nouvel Institut construit par la région Alsace, le département du Bas-Rhin et la Communauté urbaine de Strasbourg, à l'ombre de la tour de l'ancienne École de Chimie et de l'Institut de Chimie Le Bel. De fait, l'ISIS (*encadré 1*) est la reconnaissance de l'Alsace à **Jean-Marie Lehn**, prix Nobel de chimie 1987.

Fort de l'expérience de ses pérégrinations post-Nobel, celui-ci a imaginé un montage inédit. Il a d'abord proposé de réunir dans ce nouvel Institut plusieurs équipes de recherche multidisciplinaires, dirigées côte à côte par des chercheurs confirmés et de jeunes chercheurs prometteurs. **Cohabitation d'abord de l'expérience et de la fraîcheur pour faire naître les idées !** Il a aussi réservé quelques laboratoires pour accueillir des chercheurs d'entreprises, issus de « start-up » et de grandes entreprises. **Cohabitation ensuite des connaissances et des besoins du marché pour concrétiser rapidement les idées en innovations.**

A l'inverse de certains de ses collègues universitaires, J.-M. Lehn ne craint pas d'affirmer publiquement que les recherches sont aussi faites pour aboutir concrètement, pour créer de la croissance et des emplois ! Parmi les grandes entreprises contactées, la BASF – *leader de la chimie européenne* – n'a pas hésité à donner rapidement son accord (*encadré 2*). L'entreprise a détaché cinq chercheurs confirmés pour engager des travaux prospectifs sur les polymères. Rappelons que l'Institut Charles Sadron, le plus gros laboratoire du CNRS sur les polymères, se trouve aussi à proximité. Bel exemple de vision stratégique de la part des responsables de la BASF !

Habituellement, la mise en place de telles collaborations donne lieu tout de suite à des cérémonies d'inauguration où les discours regorgent d'intentions louables, rapidement contredites par la réalité. Les deux partenaires ont préféré attendre un an pour faire un premier bilan de l'opération. Le Dr Stefan Marcinowski – *membre du Directoire, responsable de la R & D du groupe* – et le professeur Franz Brandstetter – *directeur R & D de sa division Polymères* – avaient spécialement fait le déplacement de Ludwigshafen pour marquer et dire l'intérêt que la BASF portait à cette initiative. J.-M. Lehn, à l'ouverture, s'est déclaré heureux « *de pouvoir participer à l'effort d'innovation d'une grande entreprise chimique européenne* – la BASF « The Chemical Company »

qui ose encore afficher clairement son métier – et l'aider à défendre sa place dans la compétition mondiale ».

Originaires à part égale des laboratoires de la BASF et des laboratoires universitaires partenaires de la BASF, 130 invités s'étaient déplacés ; parmi eux, une vingtaine de représentants de la presse technique européenne. Cette dernière initiative mérite d'être saluée, car les sociétés chimiques européennes – à quelques exceptions près – font de moins en moins d'effort pour organiser des réunions techniques, et encore moins pour y convier la presse professionnelle.

Encadré 1

L'Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires de Strasbourg en bref...

Une surface utile de 4 250 m² de laboratoires sur sept niveaux avec terrasse et une belle vue sur la cathédrale de Strasbourg.

Le plan a été conçu par les architectes C. Vasconi de Paris (originaire de Rosheim comme J.-M. Lehn) et J.-P. Gilch de Strasbourg. Le Conseil général du Bas-Rhin a réalisé la maîtrise d'ouvrage, pour un coût total de 14 millions d'euros.

Jean-Pierre Kintzinger, un spécialiste de la RMN, est le directeur exécutif de cet institut.

L'Institut accueille, dès à présent, quatre laboratoires seniors spécialisés respectivement dans :

- la chimie supramoléculaire (directeur : Jean-Marie Lehn) ;
- les nanostructures (directeur : Thomas W. Ebbesen, de nationalité norvégienne), à l'interface de la physique, la chimie et la biologie ;
- la chimie biophysique (directeur : Martin Karplus, précédemment professeur à Harvard) pour l'étude théorique des macromolécules biologiques et de leur rôle fonctionnel ;
- la chimie organique et bioorganique (directeur : Nicolas Winssinger, belge d'origine) qui vise à développer de nouvelles méthodes et stratégies de synthèse pour accéder à des molécules intéressantes au point de vue de leurs fonctions et de leurs propriétés biologiques.

La mise en place d'un cinquième laboratoire, de biologie chimique, est prévue pour le 1^{er} janvier 2005. La direction a été proposée à un directeur venant de Cambridge.

D'autre part, un labo junior de nanochimie fonctionne sous la direction du Dr Paolo Samoni.

En dehors de la BASF, l'ISIS accueille du personnel Brucker, ainsi que des start-up dans le domaine de la biochimie/pharmacie (AC Immune, Prestwick...).

A terme, en occupation de croisière, l'Institut devrait atteindre 150 personnes, dont 120 universitaires et 30 industriels.

Belle concrétisation d'une volonté de coopération entre recherche fondamentale et industrielle. Elle fait exception au constat que les laboratoires français sont incapables d'attirer de bons chercheurs étrangers. Il suffit qu'un labo de prestige leur donne les moyens de faire de la recherche de haut niveau ! Il n'y a pas d'autre recette.

• <http://www-isis.u-strasbg.fr/>

Les matériaux polymères nano-structurés

Cette rencontre a permis de répondre aux questions que chacun se pose généralement à l'évocation des sésames

Encadré 2

Les promoteurs et les acteurs de la cohabitation BASF/ISIS

Ce sont trois anciens thésards de Jean-Marie Lehn, embauchés par la BASF – photographiés sur la terrasse de l'ISIS (figure A) – qui, les premiers, eurent l'idée de l'installation d'un laboratoire de la BASF à l'ISIS. Avec beaucoup de persuasion, ils ont réussi à rallier les responsables de la R & D de BASF à leur proposition.



Figure A - De gauche à droite : Volker Berl, Marcos Gomez et Mubarak Chowdry.

L'équipe mise en place – photographiée en face de l'entrée de l'Institut (figure B) – est dirigée par le Dr Volker Schädler, qui après une thèse a travaillé à la BASF, en particulier dans les latex pour le couchage du papier. Les sujets travaillés, à savoir les nano-latex, utilisés à la fois comme liants respectueux de l'environnement et comme intermédiaires pour la fabrication de matériaux microporeux, ont été présentés lors du colloque. Ils étaient parfaitement dans le thème des deux journées.

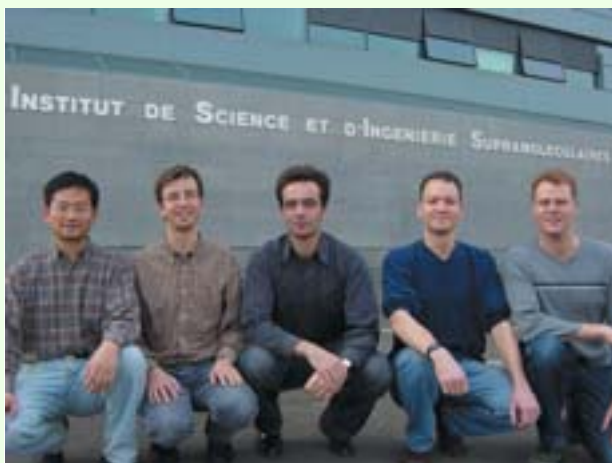


Figure B - De gauche à droite : Xinyuan Zhu, Esteban Aramendia, Volker Schädler, Daniel Schmidt et Cédric du Fresne.

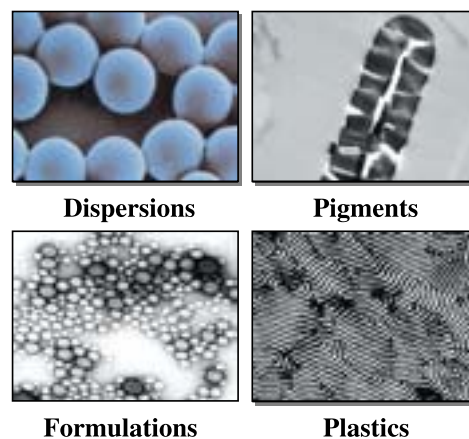
L'origine des promoteurs et des acteurs de la BASF, présents à Strasbourg, traduit bien les ambitions mondiales du leader de la chimie européenne.

actuels des chimistes : chimie supramoléculaire et nanotechnologie. Nous en avons retenu trois :

Chimie supramoléculaire, pour faire quoi ?

Pour ceux qui connaissent bien l'histoire des polymères, l'association d'un des leaders industriels des polymères et d'un expert de la chimie supramoléculaire paraît à contre-courant. Prix Nobel de chimie 1953 – pour ses travaux effectués entre 1920 et 1925 à Fribourg, à une soixantaine de kilomètres de Strasbourg, et qui avait d'ailleurs passé son habilitation à l'Université de Strasbourg – Herman Staudinger ne s'est-il pas battu toute sa vie contre les tenants des associations moléculaires justement, pour faire admettre le concept de macromolécules à liaisons covalentes fortes ? C'est à ce prix qu'il a fini par s'imposer comme le père fondateur de la chimie macromoléculaire, comme discipline, et des polymères, comme activité industrielle.

Mais le pari des deux partenaires n'est pas aussi paradoxal qu'il ne paraît. **La maîtrise des associations moléculaires et des interactions faibles** est précisément la compétence qui permettra de faire des progrès dans **l'ingénierie moléculaire**, surtout lorsqu'il s'agit de contrôler des structures de plus en plus petites, comme c'est le cas dans les **nanoparticules**. Chimie supramoléculaire et nanostructures sont donc intimement liées. Les présentations du symposium l'ont bien mis en évidence. Comme elles ont d'ailleurs montré aussi que le titre du symposium était trop réducteur. La BASF peut attendre des innovations aussi bien dans les spécialités et la chimie fine que dans les polymères. Les exemples présentés pendant les deux jours l'ont bien mis en évidence. Extraite de la présentation du Dr Marcinowski, la *figure 1* donne une bonne idée de l'intérêt et des ambitions de la BASF dans les nanotechnologies. Il faut faire des particules (pigments ou liants) de plus en plus petites. La structure intime des *formulations* et des *matériaux* doit aussi être contrôlée à des échelles de taille de plus en plus réduites.



- Established technology
- Established products
- Approx. 2 bn. € sales
- Key area of research
- Focus on nanoparticles, composites and surfaces

Figure 1 - Les nanotechnologies chez BASF. Extrait de la conférence de Stefan Marcinowski. BASF DR.

Comment préparer et où utiliser les nanomatériaux ?

« **Nano is in** », comme disent les Anglo-saxons, sans que des précisions soient toujours apportées sur le domaine de taille exacte des objets concernés. Pour les industriels, ce sont en général des **objets sub-microniques**, une frontière toute artificielle d'ailleurs, sans justification scientifique. Pour les universitaires, il s'agit au contraire d'assemblages de quelques dizaines de nanomètres, basés sur des associations moléculaires ou des complexes, parfaitement bien caractérisées par les techniques physico-chimiques à leur disposition.

A l'écoute des exposés, et à première vue, deux stratégies sont adoptées pour fabriquer des nanoparticules ou des nanostructures :

La voie « bottom-up »

Plutôt pratiquée par les universitaires, elle consiste à faire **des associations moléculaires** judicieuses. Quelques exemples bien connus sont représentés dans la *figure 2* : tensioactifs, silicates/silanes, complexes métal/organiques constituent les systèmes les plus souvent utilisés. Parfois utilisées en tant que telles, plus souvent après traitement thermique, ces associations moléculaires, dont les caractéristiques moléculaires sont en général bien établies, se

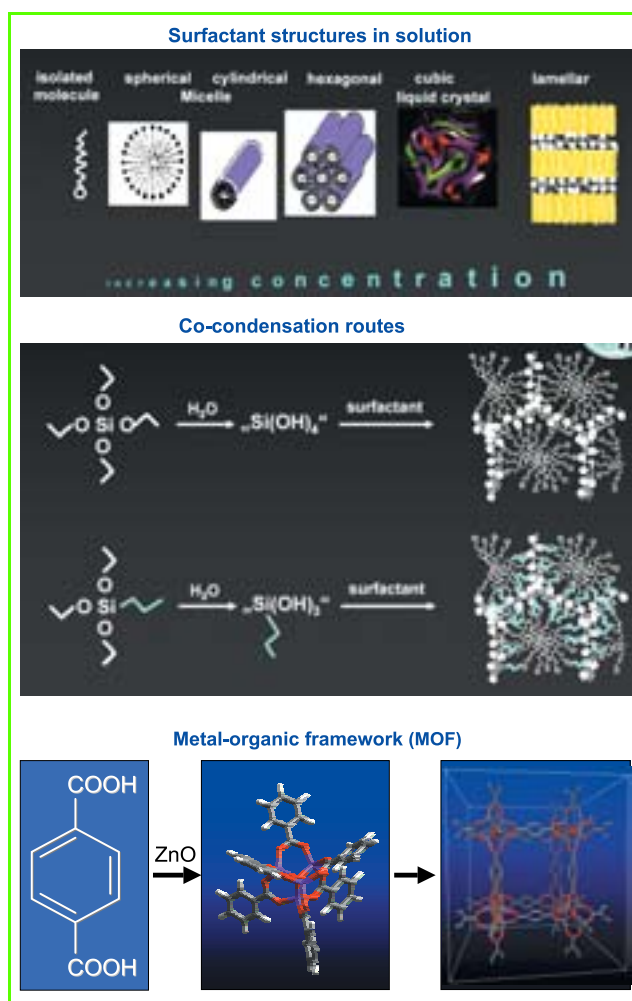


Figure 2 - Quelques exemples de structures supramoléculaires par la voie « bottom-up » (extraits des conférences de Ulrich Müller et de Ferdi Schüth). BASF DR.

signalent par **d'extraordinaires porosité ou surface spécifique** (plusieurs milliers de m^2/g). De ce fait, leurs applications privilégiées se situent dans la **catalyse** – *comme catalyseurs ou comme supports de catalyseurs* – et dans le **stockage de gaz** – *particulièrement intéressants pour l'hydrogène, en prévision de son application dans les piles à combustible*. L'exposé du Dr Ulrich Müller de la BASF sur les nanocubes ou cages à base d'acides dicarboxyliques (acide téréphtalique) et d'oxydes métalliques (ZnO) – *les MOF, « Metal Organic Framework », en cours de développement par la BASF et disponibles à l'état de poudres* – a bien illustré cette voie. Plus récents et par extension – *il est fait appel à des liaisons covalentes* –, les dendrimères procèdent de la même stratégie.

Ces constructions moléculaires se révèlent particulièrement intéressantes lorsqu'il s'agit d'élaborer des **structures mixtes**, des multimatériaux inorganiques/organiques ou des **matériaux à nanoporosité strictement contrôlée**, après destruction de l'une des phases. Dans son exposé, le professeur Ferdi Schüth du Max Planck à Mülheim a montré la richesse de cette voie. En associant structures de tensioactifs préformées avec des silanes et/ou des silicates, il accède à des matériaux mixtes C/Si dont les applications se situent aussi dans la catalyse.

La voie « top-down »

Au contraire, cette voie, plutôt décrite dans les exposés industriels, est intellectuellement moins séduisante mais industriellement plus intéressante. Elle utilise à première vue des procédés classiques que les industriels maîtrisent déjà, mais qu'il s'agit d'adapter pour fabriquer des objets nettement plus petits. C'est typiquement le cas des **particules minérales** pour fabriquer des pigments ou des charges – *silice ou TiO_2 par la voie sol-gel, carbonates par nucléation/croissance* – ou des **dispersions de polymères** – *latex par polymérisation en émulsion ou en micro-émulsion* – utilisés respectivement comme charges et liants dans les **revêtements de surface**. Des exemples concrets de cette démarche ont été présentés par la BASF. La conférence du Dr Andreas Poppe portait sur **l'introduction de silice nanométrique pour améliorer la résistance à la rayure de la couche de finition des peintures pour automobiles**, tout en conservant la transparence du « top-coat » (la couche de finition).

La fabrication de micro-latex contenant de la silice nanométrique, par polymérisation en émulsion d'ester acrylique en présence d'un sol de silice, a été décrite par le Dr Harm Wiese. Ces latex mixtes se révèlent particulièrement intéressants pour la formulation de peintures aqueuses, dans la mesure où le latex apporte le pouvoir liant et la silice la résistance à l'indentation. Ces deux exemples montrent l'application des nanoparticules dans le **domaine des revêtements**. Mais ce n'est pas le seul domaine où des avancées sont attendues de l'échelle nanométrique. Une session a été consacrée spécialement aux problèmes **du renforcement des matières plastiques**. Dans sa conférence, le professeur Giannelis, de Cornell, a montré par exemple que l'introduction **de charges nanométriques** – *des nanoparticules de silices qu'il a préparées sous une forme fluide et brevetées* – dans des polymères perfluorés de type PVDF, révélaient un **effet plastifiant**. Elles permettaient en particulier de **déplacer le compromis rigidité/résistance au choc de composites**, à l'origine de la limitation actuelle de l'introduction des charges de renforcement dans

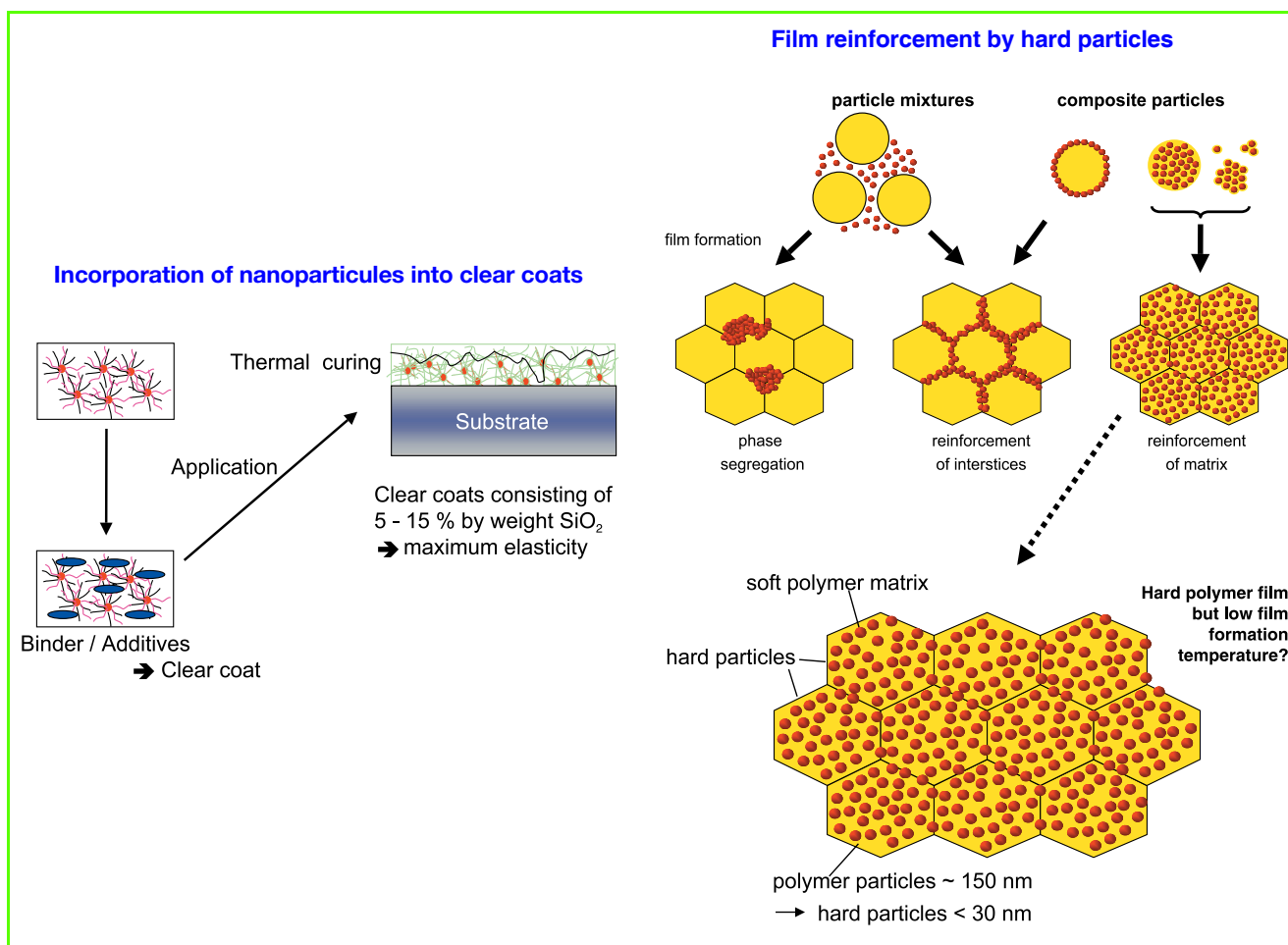


Figure 3 - Deux exemples de « top-down » ou de renforcement de microlatex par des nanoparticules de silice. Extraits des conférences de Andreas Poppe et de Harm Wiese. BASF DR.

les polymères thermoplastiques. Pour le moment, aucune explication technique validée n'est avancée sur le mode d'action réel de charges nanométriques. Comme l'a suggéré le Dr Pellegatti de Basell à Ferrare, des modifications des structures intercalées ou exfoliées par l'incorporation de diverses charges nanométriques synthétiques ou naturelles – carbonates, silices, alumines... wollastonite, boehmite, talc... respectivement – dans des polypropylènes pourraient avoir des applications intéressantes. Le PP, fabriqué par Basell, est d'ailleurs un bon cas d'école de formulation de polymères. La dispersion de nodules de polymère mou pour améliorer le choc des thermoplastiques semi-cristallin ne procède-t-il pas de la même problématique ?

Spécificité des nanotechnologies ?

Compte tenu de tout le « tapage médiatique » fait actuellement autour des nanotechnologies, on est en droit de se poser la question : **Quelle nouveauté pour le chimiste ?** Répondons-y clairement : **Aucune !** C'est à l'échelle nanométrique que se forment les associations moléculaires ou ioniques qui déterminent la taille des particules ou qui orientent la structure des formulations ou des matériaux qu'élaborent journalièrement les chimistes – chercheurs dans leurs laboratoires et industriels dans leurs usines. Reconnaissons que la distinction introduite

précédemment – *bottom-up et top-down* – est toute arbitraire. La réduction de la taille des particules et des « structures » n'oblige-t-elle pas le chimiste à comprendre les conditions initiales de formation de ces particules et de ces structures ? On est donc bien ramené aux **conditions d'élaboration des particules** – lorsque celles-ci précipitent dans le milieu – ou à celles des structures au sens large – lorsque celles-ci s'organisent dans une formulation ou dans un matériau. **Par conséquent, la chimie est le passage obligé, et le chimiste l'artisan incontournable, du développement futur des nanosciences.**

Nul n'était mieux placé que le professeur Rolf Mülhaupt – de l'Université de Fribourg mais qui, au préalable, avait effectué un intéressant parcours industriel – pour montrer toute la richesse et la diversité que les chimistes peuvent apporter aux nanotechnologies. Émaillée de mots nouveaux qui se répandront vite – « nanocomposés », « tectons », « nanocomposites vrais »... – sa présentation, très prospective, se résume difficilement. A titre d'exemple, il fait appel à des oligomères organiques et à des minéraux naturels, éventuellement modifiés, pour élaborer des structures mixtes à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres pour faire des « nanocomposites et du nanorenforcement vrais » qui permettent de contourner le dilemme rigidité/résistance au choc déjà évoqué par le professeur Giannelis.

C'est donc plutôt du côté des propriétés physiques des nano-objets qu'il faut rechercher les apports réels des nanosciences, comme l'ont montré deux des intervenants. La nature use couramment de ces propriétés, comme l'a rappelé le professeur Calvert de l'Université du Massachusetts à Dartmouth. La structuration hiérarchique des os et des dents – déjà commentée lors de la récente conférence de l'ECIS (*L'Act. Chim.*, 271, janvier 2004, p. 19) – a été évoquée une nouvelle fois. Mais le conférencier a surtout explicité les problèmes d'étalement des nanogouttes d'encre – lors de l'impression par jet d'encre. N'y a-t-il pas une physique nouvelle des nano-objets ? La contribution du professeur Thomas Ebbesen l'a clairement laissé entendre pour les propriétés optiques des nanoparticules. La taille et la forme de ces dernières modifient leur couleur. Une telle observation est d'un intérêt évident pour les fabricants de pigments. Ils n'auront plus qu'à choisir un solide – *garantissant toute sécurité pour l'Homme et l'environnement* – et la couleur dépendra essentiellement de la forme et des dimensions nanométriques des particules. Certes, cette observation n'est pas nouvelle. La deuxième partie de sa présentation fut plus inédite : **en contrôlant la taille nanométrique des trous, dans un film métallique entouré de structures périodiques, la transmission optique excédait plus de mille fois les prédictions théoriques !**

Remarquons simplement que la physique quantique permet à présent d'aborder les effets de « taille » des objets nouveaux préparés, notamment à travers l'étude des mécanismes de confinement optique ou électronique dans des nanostructures (boîtes quantiques, nanotubes de carbone...), et de découvrir de nouvelles propriétés mécaniques ou optoélectroniques. C'est le domaine de la nanophysique. Des applications en imagerie font déjà partie de la réalité.

Comme cet article a tenté de le montrer, c'est la chimie qui rendra possible ce type d'avancées.

Conclusion : cohabitation à surveiller

C'est au hasard d'une discussion que j'ai eue à Belvès avec un concurrent bien classé à l'arrivée de la course à pied des 100 km du Périgord Noir que l'intérêt de la cohabitation m'est apparu encore plus clairement.

Je l'interrogeais sur les recettes d'un bon classement dans une course d'endurance. Il m'a répondu sans hésitation « **la préparation, c'est-à-dire l'entraînement quotidien, et la stratégie le jour de l'épreuve** », fonction de la météo du jour, de la configuration du terrain et de la liste des participants. La réponse n'est-elle pas directement transposable à la compétition économique ?

Durant sa longue carrière, J.-M. Lehn a eu l'occasion d'expérimenter diverses formes de coopération entre recherche universitaire et industrielle. Celle mise en place par l'ISIS et la BASF conduit à **une confrontation journalière entre les avancées des connaissances et les besoins du marché**. Elle favorise ainsi l'émergence d'idées et d'inventions, dont le nombre et la qualité seront les indicateurs de la « forme » des protagonistes. A la BASF ensuite de transformer ces inventions en innovations, selon la conjoncture économique du moment et sa stratégie vis-à-vis de ses concurrents. C'est pourquoi il sera intéressant de suivre les résultats concrets de cette initiative franco-allemande.

Belvès, le 24 avril 2004



Gilbert Schorsch

est chargé de la rubrique « Industrie » de *L'Actualité Chimique**.

* 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
Courriel : cgschorsch@aol.com



Une comparaison extraite de la conférence d'Otilia Saxl au 3^e European Business Summit (cf. *L'Act. Chim.*, 2004, 276, p. 39). DR.