

L'oléochimie rencontre la chimie supramoléculaire

Le caoutchouc autoréparant

Damien Montarnal, François Tournilhac, Manuel Hidalgo et Ludwik Leibler

Résumé

La chimie supramoléculaire nous apprend à contrôler les interactions non covalentes entre molécules organiques, notamment *via* l'utilisation de synthons optimisés, capables d'établir plusieurs liaisons hydrogène en parallèle comme dans l'ADN. Cette discipline s'impose aujourd'hui comme un outil puissant dans le design de nouveaux matériaux *via* le concept de polymère supramoléculaire ; cependant, l'un des défis reste leur fabrication à l'échelle industrielle. Dans cet article, nous montrons comment nous avons utilisé cette nouvelle chimie pour concevoir, à partir de petites molécules, un matériau présentant une combinaison de propriétés inhabituelles : l'élasticité caoutchoutique et la faculté de s'autoréparer après endommagement. Quant à la fabrication, c'est en combinant cette nouvelle chimie avec la chimie beaucoup plus ancienne des corps gras, des dérivés azotés et des polycondensations que nous avons pu relever le défi.

Mots-clés

Réseau polymère supramoléculaire, acides gras, autocatrisant, caoutchouc, urée.

Abstract

Oleochemistry meets supramolecular chemistry: the self-healing elastomer

Supramolecular chemistry teaches us to control non-covalent interactions between organic molecules, particularly through the use of optimized building blocks able to establish several hydrogen bonds in parallel as in DNA. This discipline is emerging as a powerful tool in the design of new materials through the concept of supramolecular polymers. However, the synthesis of such polymers on an industrial scale still remains a challenge. In this paper, we show how we used this new chemistry to design from small molecules a material having an unusual combination of properties: rubber elasticity and ability to repair itself after damage. Concerning the synthesis of the material, it is by combining this new chemistry with the much older chemistries of fatty acids, nitrogen derivatives and polycondensation that we could meet the challenge.

Keywords

Supramolecular polymer network, fatty acids, self-healing, rubber, urea.

Prenez un gobelet en plastique transparent, généralement fabriqué à partir de polystyrène ; chauffé au-delà de 100 °C, il fond et coule comme un liquide très visqueux. En revanche, si vous en faisiez une boule dans cet état fondu, la boule tombant par terre rebondirait (*figure 1*). Ce comportement étonnant, élastique quand la sollicitation est rapide et liquide quand la sollicitation est lente, est une propriété caractéristique des polymères de grandes masses dans lesquels les chaînes s'enchevêtrent.

Ce phénomène de passage d'un comportement solide élastique à un comportement liquide est désormais relativement bien connu, notamment grâce aux travaux

d'Edwards et de Gennes [1-2]. Les enchevêtrements empêchent la diffusion latérale des chaînes et le système a un comportement solide (*figure 2a*). Les chaînes peuvent toujours diffuser par un mouvement de reptation⁽¹⁾, mais sur des échelles de temps longues. Plus les chaînes polymères sont longues, plus le temps caractéristique associé à cette reptation est long et plus le comportement élastique sera visible pendant longtemps.

Pour supprimer totalement la reptation, et donc l'écoulement aux temps longs, on peut réticuler les chaînes polymères par des liaisons covalentes et former un



Figure 1 - Un liquide viscoélastique tel que cet échantillon de poly(diméthylsiloxane) (silicone) de grande masse moléculaire se comporte comme un solide aux temps courts et comme un liquide aux temps longs.

Les clichés a), b) et c) sont respectivement pris 5 s, 100 s et 1 000 s après avoir déposé la boule de polymère.

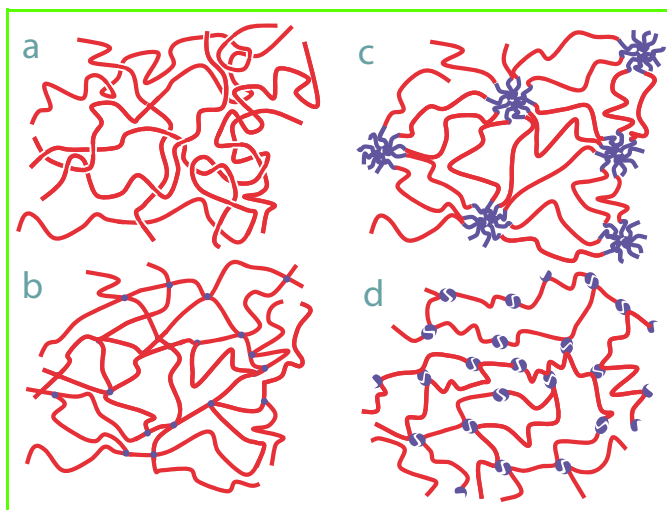


Figure 2 - Quatre systèmes polymères capables de présenter un comportement élastique.

a) Polymères de grandes masses enchevêtrés ; b) polymères réticulés ; c) copolymères triblocs ; d) polymères supramoléculaires.

élastomère (figure 2b). Le réseau tridimensionnel ainsi obtenu, soumis à une contrainte, peut être déformé plusieurs fois sa longueur, être maintenu ainsi très longtemps, et toujours reprendre ses dimensions initiales une fois relâché. Ce comportement contraste avec celui des solides habituels qui ne supportent que des déformations réversibles de quelques pourcents. Cette propriété extraordinaire, appelée élasticité caoutchoutique, est la conséquence du fait que les chaînes polymères du réseau, pour une agitation thermique donnée, cherchent à retrouver la distance bout à bout la plus probable. L'élasticité caoutchoutique est donc un effet entropique : le système revient toujours à l'état le plus désordonné.

Notons également que tous les polymères, qu'ils soient réticulés ou non, une fois refroidis en dessous de leur température de transition vitreuse, deviennent des solides habituels : fragiles et élastiques seulement pour de faibles déformations, tout comme notre gobelet en polystyrène transparent. Les élastomères qui présentent une élasticité caoutchoutique à température ambiante ont donc, par définition, une température de transition vitreuse inférieure à l'ambiante.

La réticulation chimique n'est pas la seule façon d'obtenir un matériau élastique ; depuis les années 1950, la polymérisation anionique vivante permet d'obtenir de manière contrôlée des copolymères triblocs. En choisissant de manière judicieuse une séquence de blocs non miscibles ABA, on peut structurer le copolymère à une échelle de la dizaine de nanomètres. Si A est un bloc capable de former des domaines rigides (vitreux ou semi-cristallins) et B un bloc souple pontant les domaines rigides, on obtient alors un élastomère thermoplastique ayant les propriétés d'un élastomère à température ambiante et celles d'un liquide à haute température (figure 2c).

Grâce à leur facilité de mise en œuvre par simple injection, ces matériaux ont trouvé de très nombreux débouchés dans des objets de la vie courante, comme par exemple dans des semelles de chaussures. L'utilisation de copolymères pouvant facilement former des matériaux structurés à petite échelle a ainsi provoqué une véritable révolution industrielle (figure 2d). Au niveau de la recherche

fondamentale, les phénomènes de séparation de phases et d'auto-assemblage des copolymères à blocs restent également depuis trente ans l'un des domaines les plus féconds de la chimie et de la physique macromoléculaires.

Pour aller vers des mises en œuvre encore plus faciles, il faut diminuer la taille des polymères constituant le matériau. La séparation de phase, essentielle au fonctionnement des élastomères thermoplastiques, ne fonctionne cependant pas aussi bien avec des blocs courts. Il faut alors s'appuyer non plus sur l'immiscibilité des blocs polymères, mais sur des interactions spécifiques entre molécules comme les liaisons hydrogène (figure 2d). Ces dernières sont connues depuis longtemps, en particulier pour leurs implications dans les mécanismes biologiques. En revanche, l'utilisation dans les polymères de groupes fonctionnels optimisés, capables de s'associer fortement et de créer des points de réticulation physiques, n'est apparue que vers la fin des années 1980 grâce aux travaux de R. Stadler [3].

Par la suite, l'utilisation de ces groupes associatifs (ou « stickers ») a été appliquée à de nombreux cas où l'auto-assemblage par interaction non covalente est plus efficace et plus intéressant que la synthèse covalente traditionnelle. L'équipe de J.-M. Lehn, se basant sur le concept de « polymère supramoléculaire », a synthétisé des molécules capables de s'associer selon des interactions « clé-serrure » en prenant exemple sur les bases azotées de l'ADN. Il a ainsi étendu le concept de la supramolécularité de la chimie organique vers la chimie des polymères [4]. Les polymères ainsi obtenus peuvent être dissociés de manière réversible en petites molécules (par l'action d'un solvant dissociant, de la température, etc.), ce qui leur confère des avantages en termes de « processabilité » et de « recyclabilité », ainsi que la possibilité de se structurer à une échelle nanométrique difficilement accessible avec des copolymères à blocs classiques.

L'élaboration ultérieure de synthons supramoléculaires et l'optimisation de leurs synthèses aboutit aujourd'hui à une « boîte à outils » permettant de fonctionnaliser facilement des polymères avec des extrémités capables de s'associer efficacement par liaisons hydrogène. On peut notamment citer la mise au point du groupe uréidopyrimidinone (Upy) par l'équipe de E.W. Meijer [5]. Ce sticker est capable de s'auto-associer par la mise en parallèle de quatre liaisons hydrogène, ce qui confère à l'association une excellente stabilité. Des molécules ditopiques (portant deux stickers Upy) s'auto-assemblent en solution et ont les propriétés viscosifiantes caractéristiques des polymères enchevêtrés précédemment mentionnés. De manière encore plus intéressante, l'ajout de molécules monotopiques (portant une seule unité Upy) fait brutalement diminuer la viscosité des solutions. Les chaînes supramoléculaires se coupent donc pour intégrer les molécules monotopiques qui agissent comme terminaisons de chaînes. Les associations supramoléculaires sont dynamiques : perpétuellement en formation et en rupture.

Il se dégage à ce point deux grandeurs caractérisant les associations supramoléculaires : la constante d'association, déterminant les proportions relatives des groupes associés et libres, et le temps de vie déterminant le temps moyen de l'association. Une constante d'association élevée à basse température est nécessaire pour obtenir des chaînes supramoléculaires longues, mais les temps de vie trop courts des associations sont le réel facteur limitant pour

obtenir des propriétés élastiques. M.E. Cates a en effet calculé que dans le cas de la polymérisation en équilibre (un système très analogue aux polymères supramoléculaires), le temps de reptation de la chaîne dynamique est la moyenne géométrique du temps de reptation de la chaîne statique équivalente et du temps de vie des associations [6].

En augmentant le nombre de stickers par molécule, on conçoit intuitivement que les temps de reptation vont augmenter : les molécules doivent se défaire de plusieurs liaisons hydrogène pour se mouvoir. Ce concept, illustré par la théorie de la reptation collante [7], nous a menés à concevoir un système composé de molécules de taille moyenne, portant un grand nombre de groupes fonctionnels. Le caractère dynamique des liaisons supramoléculaires laisse également prédire un comportement « autoréparant » du système : lors d'une rupture du matériau, les liaisons supramoléculaires, de moindre énergie, sont plus susceptibles de se rompre plus facilement que les liaisons covalentes constitutives des polymères. Si on remet en contact les parties fracturées, on peut ainsi prévoir que les surfaces de contact se réorganisent pour recréer les liaisons supramoléculaires et restaurer l'intégrité du matériau (figure 3).

Deux problèmes se posent pour obtenir un élastomère à partir d'un tel système supramoléculaire. D'un point de vue pratique, les groupes fonctionnels employés en chimie supramoléculaire sont généralement coûteux à synthétiser et nécessitent d'importantes étapes de purification. D'autre part, les groupes fonctionnels capables de s'associer fortement par des liaisons hydrogène multiples ont souvent aussi tendance à s'agréger latéralement, avec comme conséquence ultime la formation de cristaux. La cristallisation est certes très intéressante pour concevoir des matériaux thermoplastiques tels que décrits précédemment, mais les matériaux obtenus ne présenteront pas les propriétés dynamiques des polymères supramoléculaires.

Pour éviter ces deux complications, on peut remarquer qu'une molécule pure est à la fois plus chère à obtenir et plus encline à cristalliser qu'un mélange de molécules. C'est pourquoi notre stratégie a été de privilégier un certain désordre moléculaire (au demeurant parfaitement contrôlable) via des réactions de polycondensation [8-9]. C'est ainsi que nous avons mis au point une synthèse de groupes fonctionnels à partir de quelques-unes des nombreuses réactions possibles entre amines et urée. De la même façon, plutôt que d'utiliser comme briques de base des acides dicarboxyliques linéaires, qui auraient une très forte tendance à cristalliser, nous nous sommes tournés vers des dimères d'acides gras, sous-produits de l'industrie papetière et réputés souples et non cristallisables. En effet, ces blocs obtenus par réaction de Diels-Alder sont constitués d'un mélange de très nombreux isomères. Qui plus est, ils sont disponibles commercialement selon différents grades plus ou moins riches en molécules mono-, di-, ou trifonctionnelles, permettant ainsi de bien contrôler l'architecture des molécules synthétisées.

La synthèse du matériau est conduite en deux étapes : tout d'abord, les dimères d'acides sont condensés avec une polyamine : la diéthylènetriamine (DETA). Un excès d'amine permet de contrôler la taille des oligomères formés, selon les lois classiques de la polycondensation, et est ensuite éliminé par des opérations de lavages. Les fonctions amines primaires et secondaires apportées par la DETA et non encore réagies sont ensuite fonctionnalisées par réaction avec l'urée. Les multiples réactions qui en résultent conduisent à la formation simultanée de trois différents groupes fonctionnels tous capables de s'associer les uns aux autres (figure 4).

Au terme de ce processus, si l'analyse chimique montre que l'on a bien synthétisé un mélange de petites molécules, conformément à ce que l'on attend par simulation, les propriétés mécaniques, quant à elles, sont caractéristiques

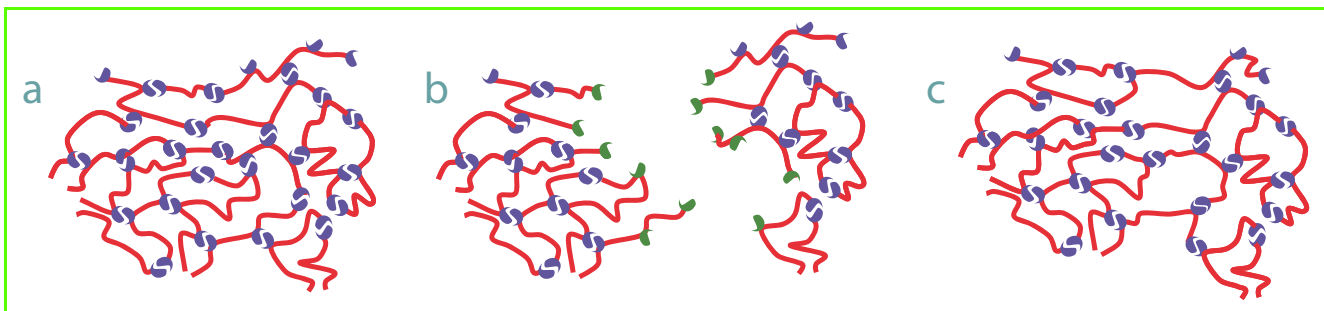


Figure 3 - Schéma conceptuel de l'autoréparation. a) Le réseau est maintenu par des liaisons supramoléculaires ; b) ces liaisons sont coupées lors de la rupture (en vert) ; c) lors de la remise en contact des surfaces, des liaisons sont recréées (pas forcément à l'identique).

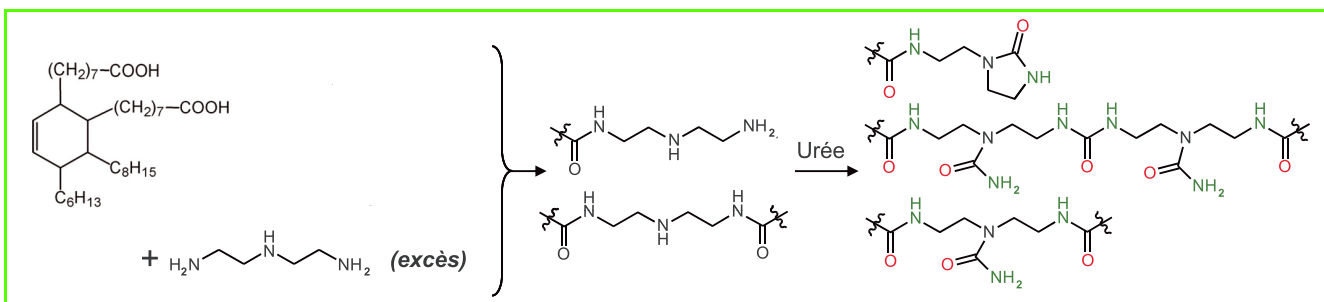


Figure 4 - Schéma de synthèse de l'élastomère en deux étapes : condensation des dimères d'acide et de DETA, puis réaction avec l'urée. Sur le produit final, les atomes accepteurs et donneurs de liaisons hydrogène sont représentés en rouge et vert respectivement.

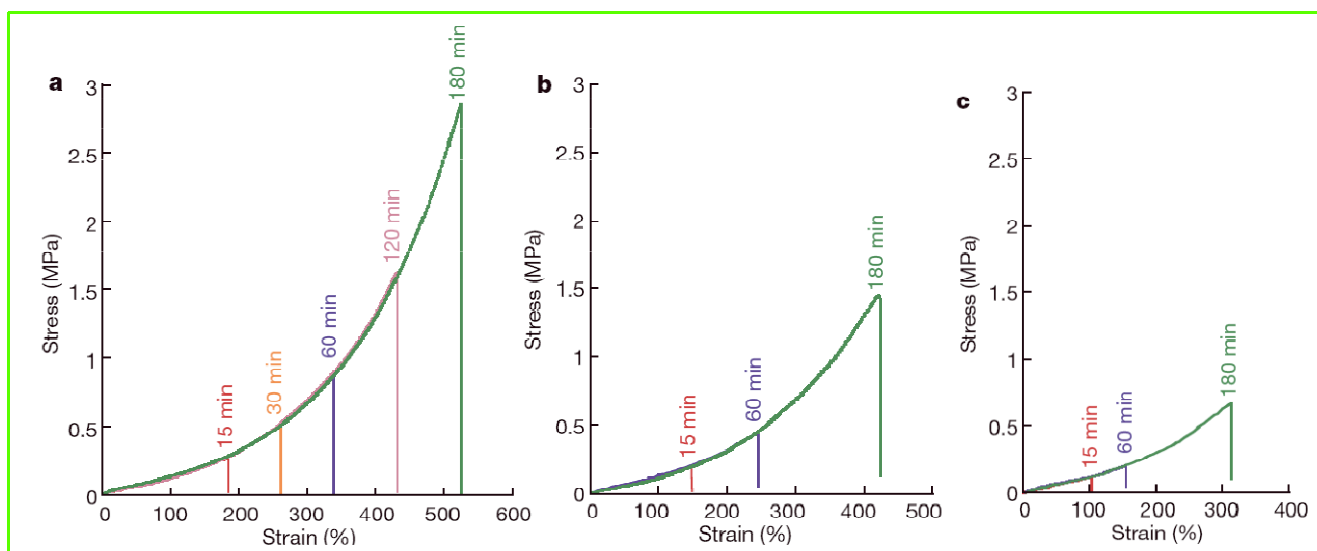


Figure 5 - Propriétés d'auto-réparation de l'élastomère supramoléculaire : les courbes de traction sont réalisées après différents temps de mise en contact.

Le contact est réalisé : a) immédiatement après la coupure ; b) 6 h après ; c) 18 h après. Figure reproduite d'après [9].

d'un polymère de masse considérable. Les réponses aux petites déformations mesurées par rhéologie montrent un plateau élastique d'environ 20 kPa, caractéristique d'un élastomère faiblement réticulé. La température de transition vitreuse est assez élevée (26 °C), mais l'adjonction de plastifiants permet d'abaisser cette température au-dessous de l'ambiante. Des essais de traction pour de grandes déformations montrent des élongations à la rupture d'environ 600 %, ainsi qu'une recouvrance complète des dimensions originales. Et pourtant, malgré ces propriétés typiques d'un élastomère réticulé, le matériau peut être mis en forme à l'état fondu (135 °C) ou par voie solvant, à l'instar des élastomères thermoplastiques obtenus avec des copolymères triblocs. Les temps de relaxation du matériau, mesurés par des expériences de fluage, sont (pour des échantillons plastifiés) supérieurs à une semaine à 25 °C.

De manière encore plus intéressante, le matériau présente les propriétés d'autocicatrisation prévues : quand le matériau est coupé, une simple remise en contact des surfaces coupées durant quelques minutes suffit à le réparer. L'efficacité de la réparation augmente avec le temps de mise en contact (figure 5). Cet effet ne doit pas être confondu avec de l'auto-adhésion : en effet, il est important de noter que seules les surfaces de rupture sont susceptibles d'être réparées par simple remise en contact.

Les surfaces fraîchement coupées se désactivent en l'espace de quelques jours à température ambiante et la réparation n'est alors plus possible. Le mécanisme retenu pour expliquer ce phénomène met en jeu une restructuration très lente des surfaces. On peut ainsi maintenir longtemps un état hors équilibre où les stickers restent en surface et sont disponibles pour recréer des interactions avec les groupes de la surface opposée.

Cette propriété inédite fait immédiatement penser à de nombreuses applications dans la vie quotidienne. Le développement industriel de la synthèse se heurte cependant à des difficultés pratiques : la polycondensation est contrôlée par un excès d'amines qu'il faut éliminer par lavages. Cette opération, au demeurant tout à fait faisable pour de petites quantités, n'est pas envisageable pour une production à

l'échelle industrielle. Le recours à une stratégie alternative a été possible grâce au développement industriel parallèle d'un autre synthon issu de la chimie supramoléculaire : la 2-aminoéthylimidazolidone (UDETA). Ce sticker thermiquement très stable, sous-produit de la réaction entre la diéthylènetriamine et l'urée, se trouve être le précurseur de l'un des groupes fonctionnels dont nous avons besoin.

La nouvelle stratégie consiste à limiter la croissance des chaînes lors de la condensation, non par excès de réactifs, mais en greffant d'emblée les groupes terminaux par la réaction avec l'UDETA. Lors d'une seconde étape, les groupes COOH résiduels sont connectés deux à deux par condensation avec la DETA ; on obtient ainsi des polymères terminés par des groupes UDETA. Une troisième et dernière étape avec l'ajout d'urée permet de transformer les fonctions amines secondaires de la DETA en dialkylurées, également susceptibles de s'associer par liaisons hydrogène multiples (figure 6) [10].

Cette nouvelle stratégie a ainsi permis à Arkema de débuter la synthèse de l'élastomère supramoléculaire à une échelle préindustrielle. Le développement d'une large gamme de matériaux supramoléculaires est également en cours de pré-commercialisation sous la marque Reverlink™. On peut notamment citer la mise au point de composites époxydes avec les mêmes facultés d'auto-réparation [11]. Dans les domaines

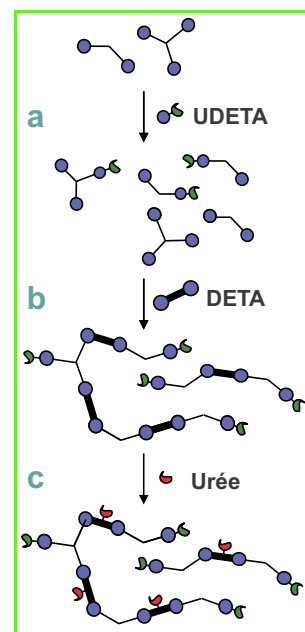


Figure 6 - Nouvelle synthèse en trois étapes : a) greffage d'UDETA sur une partie des dimères et trimères d'acides ; b) réaction des acides restants avec DETA ; c) réaction de l'urée avec les amines secondaires de DETA.

d'applications possibles de ces matériaux, on peut citer tous les cas où l'on souhaite améliorer l'étanchéité, l'asepsie, la résistance au déchirement ou à la fatigue, avec une préférence évidente pour tous les cas où le matériau fonctionne la majeure partie du temps en compression, l'étape limitante dans la réparation étant le plus souvent la remise en contact des surfaces déchirées ou endommagées.

Parallèlement au développement de produits industriels, la mise au point d'élastomères supramoléculaires ouvre également de nombreuses perspectives pour des recherches plus fondamentales. Des résultats récents montrent que les élastomères supramoléculaires se structurent à l'échelle de quelques nanomètres (à comparer avec 20-50 nm pour les copolymères à blocs). Il serait intéressant de mieux comprendre de quelle manière des interactions spécifiques fortes peuvent induire une structuration à si petite échelle et dans quelles mesures on peut transposer cette structuration à d'autres systèmes polymères. Il reste aussi à comprendre quel est le rôle de la structuration des élastomères supramoléculaires dans le mécanisme d'autoréparation, notamment en expliquant la différence des échelles de temps entre l'autoréparation du matériau après fracture (1 h) et la désactivation de l'autoréparation (3-4 jours).

Remerciements

Nos travaux sur les caoutchoucs supramoléculaires ont été menés en collaboration étroite avec la société Arkema. Nous tenons tout particulièrement à remercier nos collègues Jean-Luc Couturier et Bruno Van Hemelryck avec qui nous avons travaillé sur beaucoup d'aspects de ce projet, ainsi que Christian Collette, Michel Glotin et Dominique Jousset pour leur confiance et soutien pendant de longues années. Nous sommes aussi très reconnaissants envers nos thésards et collègues de laboratoire qui ont contribué grandement à notre projet de matériaux à partir de la chimie supramoléculaire : Philippe Cordier, Nicolas Dufaure, France Chabert, Corinne Soulié-Ziakovic et Sylvie Tencé-Girault.

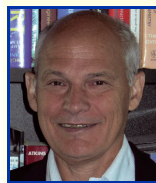
Note et références

(1) La *reptation* est le mouvement de diffusion des chaînes polymères, contraint par la présence des autres chaînes, qui est similaire à celui d'un serpent se faulant dans un nid peuplé d'autres serpents.

- [1] Doi M., Edwards S.F., *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford Press, **1986**.
- [2] de Gennes P.-G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, **1979**.
- [3] Stadler R., Freitas L.D., Thermoplastic elastomers by hydrogen-bonding. IR-spectroscopic characterization of the hydrogen bonding, *Polym. Bull.*, **1986**, 15, p. 173.
- [4] Lehn J.-M., *La Chimie supramoléculaire. Concepts et Perspectives*, De Boeck Université, **1997**.
- [5] Sijbesma R.P., Beijer F.H., Brunsveld L., Folmer B.J.B., Hirschberg J.H.K.K., Lange R.F.M., Lowe K.L.K., Meijer E.W., Reversible polymers formed from self-complementary monomers using quadruple hydrogen bonding, *Science*, **1997**, 278, p. 1601.
- [6] Cates M.E., Reptation of living polymers: dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions, *Macromolecules*, **1987**, 20, p. 2289.
- [7] Leibler L., Rubinstein M., Colby R.H., Dynamics of reversible networks, *Macromolecules*, **1991**, 24, p. 4701.
- [8] Cordier P., Polymères et élastomères auto-cicatrisants supramoléculaires à fonctions imidazolone, *Thèse de doctorat*, Paris 6, **2007**.
- [9] Cordier P., Tournilhac F., Soulié-Ziakovic C., Leibler L., Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly, *Nature*, **2008**, 451, p. 977.
- [10] Montarnal D., Tournilhac F., Hidalgo M., Couturier J.-L., Leibler L., Versatile one-pot synthesis of supramolecular plastics and self-healing rubbers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, p. 7966.
- [11] Montarnal D., Tournilhac F., Hidalgo M., Leibler L., Epoxy-based networks combining chemical and supramolecular hydrogen-bonding crosslinks, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **2010**, 48, p. 1133.



D. Montarnal



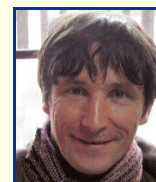
L. Leibler

Damien Montarnal est docteur, **François Tournilhac** et **Ludwik Leibler** sont directeurs de recherche au CNRS, au Laboratoire Matière Molle et Chimie à l'ESPCI-ParisTech*, dirigé par Ludwik Leibler.

Manuel Hidalgo est chef de projet « chimie supramoléculaire » au Centre de Recherche Rhône-Alpes d'Arkema**.

* Laboratoire Matière Molle et Chimie, ESPCI-ParisTech, 10 rue Vauquelin, F-75005 Paris.
Courriel : ludwik.leibler@espci.fr

** Arkema, Centre de Recherche Rhône-Alpes, BP 63, F-69493 Pierre-Bénite Cedex.



F. Tournilhac



M. Hidalgo

La chimie prépare notre avenir
Une sélection des recherches de nos laboratoires

Volume 2 - La recherche en chimie
en réponse aux demandes de la société
L'Actualité Chimique 353-354 à paraître en juin-juillet-août 2011