

Apports de la chimie supramoléculaire dans le domaine des matériaux

Laurent Bouteiller

Résumé Cet article illustre par deux exemples complémentaires la versatilité d'une approche supramoléculaire dans le domaine des matériaux. Dans le cas des adhésifs repositionnables, il est intéressant d'utiliser des interactions supramoléculaires dynamiques, qui peuvent se rompre et se reformer à la température d'utilisation. Au contraire, dans le cas des additifs pour bitume, il est préférable d'introduire des interactions suffisamment coopératives qui rendent le système non dynamique et renforcent le matériau en dessous d'une température critique.

Mots-clés Chimie supramoléculaire, auto-assemblage, liaison hydrogène, adhésion, fibre.

Abstract Supramolecular chemistry in material science

This paper illustrates through two complementary examples how supramolecular chemistry can be used to improve materials. In the case of pressure sensitive adhesives, dynamic supramolecular interactions are beneficial because they can break and recombine at room temperature. On the other hand, in the case of bitumen additives, it is of interest to use highly cooperative systems which are not dynamic and can induce a significant reinforcement below a critical temperature.

Keywords Supramolecular chemistry, self-assembly, hydrogen bond, adhesion, fibre.

L'un des objectifs majeurs de la chimie supramoléculaire est d'apprendre à maîtriser les interactions de faible énergie entre molécules [1]. En effet, contrairement à la plupart des liaisons covalentes qui sont très stables, les interactions de faible énergie (électrostatique, liaison hydrogène, van der Waals...) donnent accès à des assemblages qui peuvent être réversibles. Cette réversibilité joue un rôle essentiel en permettant la correction spontanée des erreurs d'assemblage. De nombreux exemples issus de la Nature (comme l'assemblage spontané des virus) attestent qu'il est ainsi possible de réaliser des structures fonctionnelles d'une très grande complexité, inenvisageables si l'on se limite aux outils de la chimie covalente classique. Par conséquent, la chimie supramoléculaire a trouvé de nombreuses applications dans des domaines tels que la catalyse, les membranes, l'optoélectronique ou la biologie. Dans le domaine des matériaux, où la tenue mécanique joue un rôle prépondérant, on peut se demander si la chimie supramoléculaire et les interactions de faible énergie peuvent apporter une contribution significative. Dans cet article, nous présentons deux exemples qui montrent clairement que la réponse à cette question est positive.

La chimie supramoléculaire pour améliorer les propriétés mécaniques des bitumes

Les bitumes sont couramment employés comme liant des granulats dans les revêtements routiers. Ce sont des solides mous dont les propriétés mécaniques à la température d'utilisation peuvent être améliorées par l'ajout d'additifs. Du fait de leur forte masse molaire, les additifs polymères classiques présentent l'inconvénient d'augmenter également la viscosité à chaud du bitume, ce qui peut poser des problèmes de mise en œuvre. Une approche supramoléculaire, où l'additif serait assemblé

(et donc efficace) à la température d'usage ($T \leq 80^\circ\text{C}$) mais pas à la température de mise en œuvre ($T \geq 140^\circ\text{C}$), paraît séduisante. La difficulté consiste alors à identifier un système supramoléculaire dont l'assemblage (non covalent) permette d'améliorer les propriétés mécaniques du bitume à température ambiante, qui sont déjà très bonnes.

En collaboration avec la société Total, l'approche que nous avons retenue est d'utiliser un additif de faible masse molaire formant des fibres cristallines enchevêtrées au sein de la matrice de bitume. Un renfort mécanique substantiel peut être attendu car la rupture d'une fibre implique en fait la rupture simultanée d'un grand nombre de liaisons non covalentes. Un screening a été mené, en se limitant aux composés non toxiques, de faible coût, de point de fusion supérieur à 80°C et possédant des groupements susceptibles de former des liaisons hydrogène dans une direction privilégiée, favorisant ainsi la formation de fibres (figure 1). Plusieurs familles de composés ont été identifiées [2-3]. Par exemple, les diacides carboxyliques comportant entre 6 et 14 atomes de carbone (figure 2) permettent d'augmenter :

- la température à laquelle le bitume s'écoule de 50 à 110°C ,
- le module élastique du bitume à température ambiante d'un facteur 10,
- la dureté du bitume à température ambiante d'un facteur 2, et tout cela sans augmenter la viscosité à chaud (140°C).

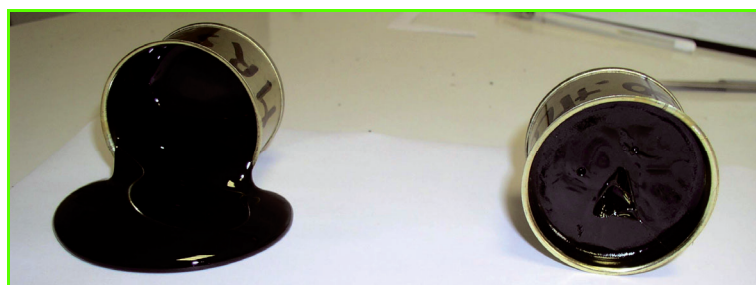


Figure 1 - Bitume additivé (à droite) et référence (à gauche).

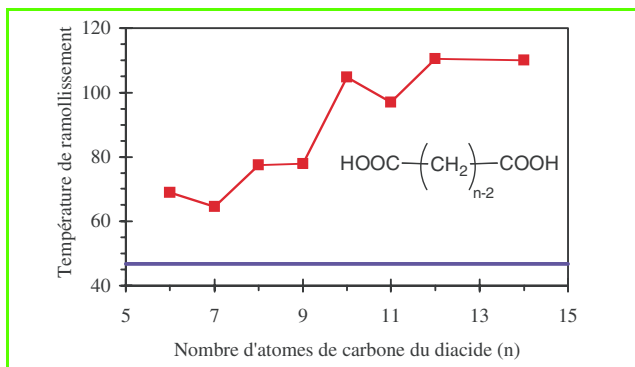


Figure 2 - Température de ramollissement d'un bitume contenant 3 % de diacide (en rouge) et du bitume de référence (en bleu) [2].

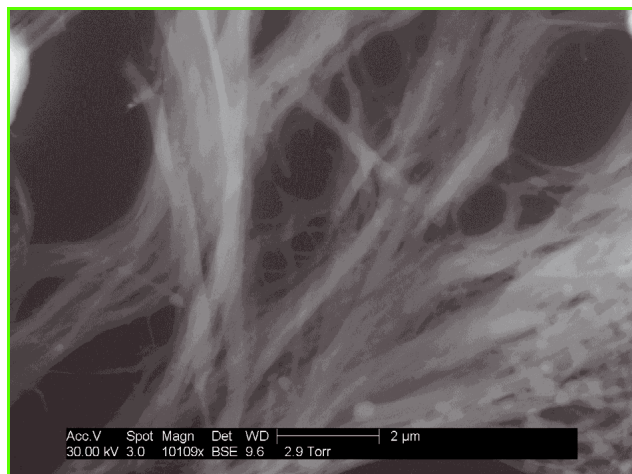


Figure 3 - Cliché de microscopie électronique d'un bitume additivé par l'acide dodécanedioïque, après dissolution sélective du bitume [2].

Les caractérisations par microscopie électronique (figure 3) et spectroscopie infrarouge prouvent que ces effets spectaculaires sont effectivement dus à la formation d'un réseau de fibres stabilisées par liaisons hydrogène. En dessous de leur température de fusion, les fibres cristallines améliorent la dureté et la rigidité du bitume. Au-dessus de leur température de fusion, l'additif est dissous dans le bitume et il n'affecte plus les propriétés de ce dernier. Le caractère supramoléculaire de l'additif permet donc une réversibilité en température, mais n'est pas incompatible avec un renfort mécanique à température ambiante.

Chimie supramoléculaire et adhésion

Les adhésifs repositionnables sont utilisés pour un grand nombre d'applications allant du simple « Post-It »

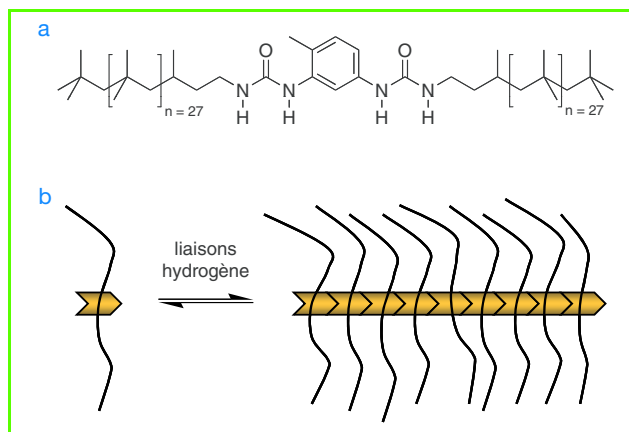


Figure 4 - Structure de PIBUT (a) et schéma de l'association par liaison hydrogène (b) [4].

à l'assemblage de composants électroniques (téléphones portables...), en passant par le domaine biomédical. Pour être efficaces, ces adhésifs doivent posséder des propriétés mécaniques antagonistes : idéalement, ils doivent d'une part se comporter comme un liquide peu visqueux pour permettre un bon contact des deux pièces à coller, mais ils doivent également dissiper beaucoup d'énergie et se comporter comme un solide lors du décollement, pour avoir une forte énergie d'adhérence et résister au fluage.

Un compromis satisfaisant est obtenu dans les produits actuels en mélangeant intimement une résine relativement fluide et un polymère réticulé. Les leviers permettant de formuler un bon adhésif repositionnable sont donc la distribution de masse molaire et le taux de réticulation d'un polymère de faible température de transition vitreuse.

En collaboration avec Costantino Creton (ESPCI, Paris), nous proposons d'utiliser une interaction supramoléculaire comme levier supplémentaire : la présence de liaisons faibles au sein du film d'adhésif doit permettre d'une part une lente réorganisation du film par rupture réversible des interactions supramoléculaires (en plus de la diffusion habituelle des chaînes), et d'autre part des mécanismes de dissipation additionnels actifs lors du décollement effectué rapidement et ainsi une augmentation de la résistance mécanique de l'adhésif. Ce levier supplémentaire doit permettre d'atteindre un compromis plus favorable et donc de meilleures propriétés.

Pour tester ce nouveau concept, nous avons synthétisé un poly(isobutène) de faible masse molaire (4 000 g/mol) comportant deux fonctions urée (PIBUT, figure 4), qui sont connues pour former des liaisons hydrogène [4]. L'adhésion d'un film de ce polymère a été testée en mesurant la force nécessaire pour décoller un poinçon préalablement mis en contact avec le film. La figure 5 montre le déplacement du piston en fonction de la force appliquée. L'aire sous cette

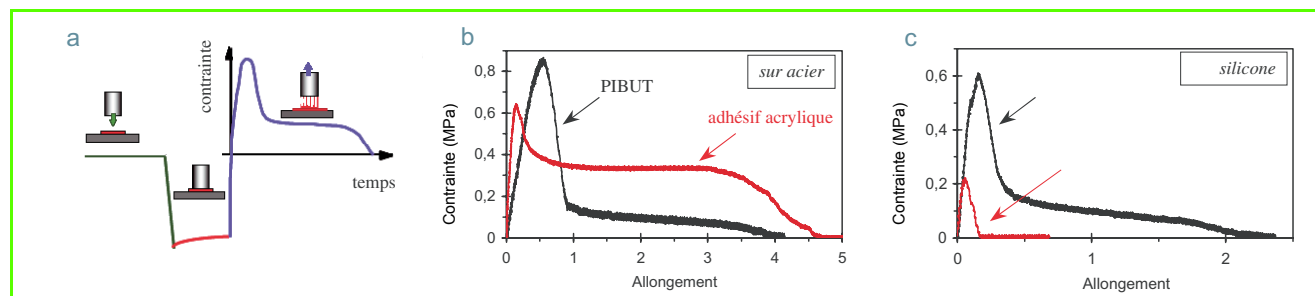


Figure 5 - Schéma de l'expérience de mesure d'adhésion (a) et résultat des mesures d'adhésion sur acier (b) et silicone (c) [5].

courbe représente l'énergie nécessaire au décollement. Sur une surface d'acier, on voit que le PIBUT présente une adhésion inférieure, mais proche de celle d'un adhésif acrylique commercial. Ce résultat est déjà intéressant en soi. En effet, un polymère non réticulé et d'aussi faible masse molaire que le PIBUT présente en général une adhésion médiocre : cela montre clairement l'influence bénéfique des liaisons hydrogène.

De façon encore plus remarquable, lorsque l'on s'intéresse à une surface de silicone, qui est notoirement difficile à coller (du fait de sa faible énergie de surface et de sa souplesse), on voit que le PIBUT adhère beaucoup mieux que l'adhésif commercial !

Ces deux exemples complémentaires illustrent la versatilité d'une approche supramoléculaire dans le domaine des matériaux. Le deuxième exemple montre l'intérêt d'introduire des interactions dynamiques (qui peuvent se rompre et se reformer à la température d'utilisation). Au contraire, dans le premier exemple, la présence d'interactions suffisamment coopératives rend le système non dynamique et renforce le matériau en dessous d'une température critique.

Références

- [1] Lehn J.-M., *Science*, **2002**, 295, p. 2400.
- [2] Isare B., Petit L., Bugnet E., Vincent R., Lapalu L., Sautet P., Bouteiller L., *Langmuir*, **2009**, 25, p. 8400.
- [3] Lapalu L., Vincent R., Bouteiller L., Isare B., Organic gelling agents for bituminous composition with thermoreversible properties for pavement applications, WO 2008107551, **2008**.
- [4] Pensec S., Nouvel N., Guillemain A., Creton C., Boué F., Bouteiller L., *Macromolecules*, **2010**, 43, p. 2529.
- [5] Courtois J., Baroudi I., Nouvel N., Degrandi E., Pensec S., Ducouret G., Chanéac C., Bouteiller L., Creton C., *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, 20, p. 1803.



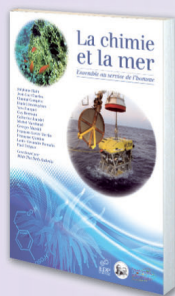
Laurent Bouteiller

est directeur de recherche CNRS à l'UMR 7610 « Chimie des polymères », Université Paris 6*.

* UMR CNRS 7610, Université Paris 6, 4 place Jussieu, case 185, tour 44, 1^{er} étage, F-75252 Paris Cedex 05.
Courriel : laurent.bouteiller@upmc.fr

Collection L'Actualité Chimique-Livres

À paraître prochainement :
La chimie et l'habitat



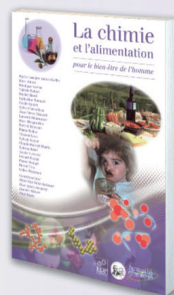
Août 2009
978-2-7598-0426-9
208 pages - 24 €



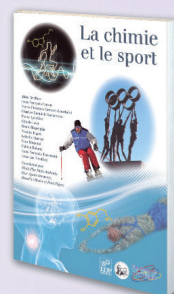
Janvier 2010
978-2-7598-0488-7
182 pages - 19 €



Juin 2010
978-2-7598-0527-3
228 pages - 24 €



Octobre 2010
978-2-7598-0562-4
244 pages - 24 €



Janvier 2011
978-2-7598-0596-9
264 pages - 24 €

OFFRE SPÉCIALE : Frais de port offerts + 5 % de réduction

Titre (s)	Prix - 5 %	Quantité	Total
La chimie et le sport	22,80 €	X	= €
La chimie et l'alimentation	22,80 €	X	= €
La chimie et l'art	22,80 €	X	= €
La chimie et la santé	18,05 €	X	= €
La chimie et la mer	22,80 €	X	= €
TOTAL GENERAL			= €

BON DE COMMANDE

à renvoyer à :

EDP Sciences
17, avenue du Hoggar - BP 112
91944 Les Ulis Cedex A
www.edition-sciences.com



Nom / Prénom :
Adresse :
.....
.....
Code Postal : Ville : Pays :

Paiement au choix : par chèque à l'ordre d'EDP Sciences (à joindre à la commande)
 par carte bancaire : Visa Eurocard American Express
N° de carte :
Date d'expiration : / / CCV (3 derniers chiffres au dos de la carte) :

Date : / /
Signature :