

Les (co)polymères fluorés

Propriétés exceptionnelles pour des matériaux de haute valeur ajoutée

Bruno Améduri

Résumé	Cet article aborde la synthèse, les propriétés et applications des polymères fluorés. La plupart de ces polymères de spécialité sont synthétisés par (co)polymérisation radicalaire d'oléfines fluorées. Les aspects de ces macromolécules peuvent varier de thermoplastiques à élastomères et élastomères thermoplastiques. Ces matériaux de niche indispensables dans la vie quotidienne possèdent des propriétés remarquables (inertie chimique et au rayonnement UV, thermostabilité, hydrophobie, oléophobie...) et trouvent de nombreuses applications dans des domaines high-tech. Leur production est en croissante augmentation. Plus d'informations sont données sur les applications liées à l'énergie : membranes de piles à combustible, batteries lithium-ion, systèmes électroactifs et cellules photovoltaïques.
Mots-clés	Amorçage radicalaire, copolymérisation, hydrophobie, polymères fluorés, PTFE, PVDF, thermostabilité.
Abstract	Fluorinated (co)polymers: exceptional properties for high value added materials A browse on the synthesis, properties, and applications of fluoropolymers is presented. Most of these specialty polymers are synthesized by radical (co)polymerization of fluorinated olefins. They can range from thermoplastics to elastomers and thermoplastic elastomers. These niche materials, crucial for everyday life, possess remarkable properties (chemical inertness, resistance to ageing, thermostability, hydrophobicity, oleophobicity...) and have found many applications in high-tech fields. Their production is constantly growing. A focus concerns energy-related applications such as fuel cell membranes, lithium-ion batteries, electroactive devices, and photovoltaic cells.
Keywords	Radical initiation, copolymerization, hydrophobicity, fluorinated polymers, PTFE, PVDF, thermostability.

Les polymères fluorés [1-3] sont des macromolécules de niche (représentant 5 % des polymères) de diverses morphologies – variant des élastomères aux thermoplastiques, élastomères thermoplastiques et pouvant être ou totalement amorphes ou semi-cristallins. La forte électronégativité de l'atome de fluor et son faible rayon de van der Waals (1,32 Å) confèrent une solide liaison C-F (qui présente une énergie de dissociation de 485 kJ/mol) et une faible polarisabilité. Ainsi, les polymères fluorés contenant une forte proportion d'atomes de fluor possèdent une combinaison unique de propriétés telles que de très fortes résistances thermique, au vieillissement et aux intempéries, une inertie chimique élevée (aux solvants, hydrocarbures, acides, bases), de faibles énergies de surface (effet « repellant » aux huiles et à l'eau), de faibles constantes diélectriques, indices de réfraction, facteurs de dissipation, d'inflammabilité, et d'absorption d'humidité. En outre, la présence de cette forte liaison C-F a un impact crucial sur la forte résistance à l'oxydation et la stabilité hydrolytique.

Ces polymères trouvent de nombreuses applications dans les industries chimiques (membranes de haute performance [4]), de construction (peintures et revêtements résistant aux UV et aux graffitis), automobiles et pétrochimiques, l'espace et l'aéronautique (élastomères utilisés comme joints d'étanchéité, « O-rings » ou diaphragmes [5] pour des températures extrêmes proches des réservoirs d'hydrogène

liquide ou d'hydrazine dans les « boosters » de navettes spatiales), l'optique (gainages et cœurs de fibres optiques [6]), le traitement du textile, de la pierre (en particulier revêtements de monuments anciens), la microélectronique, les dispositifs médicaux (implants, veines artificielles) et l'isolation des câbles. Malgré leur prix élevé, ces polymères de spécialité ont de nombreux développements dans les technologies modernes.

Synthèse des (co)polymères fluorés

Contrairement à la chimie organique, la chimie des polymères fluorés est relativement récente : 1934 pour le poly(chlorotrifluoroéthylène), puis en 1938, Plunkett (de DuPont de Nemours) découvre le poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE), commercialisé sous le nom de Téflon® par cette même société. Par la suite, les divers homopolymères ont été obtenus, puis une autre génération concernant les copolymères à base de motifs constitutifs (per)fluorés a été préparée (figure 1). Plus récemment, des polymères fonctionnels apportant de nouvelles propriétés ont trouvé leur place dans un marché en pleine expansion [2-3, 7]. La consommation mondiale de polymères fluorés devrait passer de 223 000 à plus de 402 000 t entre 2012 et 2022, et les bénéfices devraient augmenter de 6,18 à 8,82 Mds de dollars entre 2013 et fin 2019 [8].

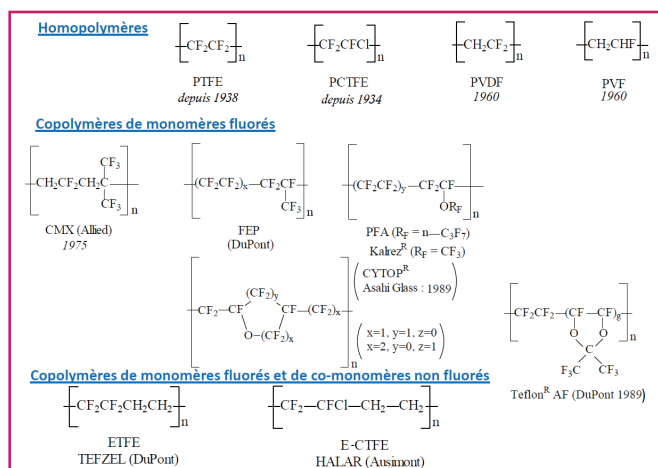


Figure 1 - Structures chimiques des polymères thermoplastiques fluorés [1-3, 13].

Cependant, certains plastiques fluorés présentent quelques inconvénients : les homopolymères fluorés ont des taux de cristallinité très élevés induisant une très faible solubilité dans les solvants organiques et ne sont pas facilement réticulables. C'est pourquoi la génération de copolymères fluorés [2-3, 5, 7, 9] (composés d'un mélange de comonomères introduisant des groupements latéraux encombrants ou favorisant un désordre dans la macromolécule, réduisant ou éliminant la cristallinité élevée des homopolymères) n'a cessé d'augmenter pour pallier ces inconvénients.

La synthèse de monomères fluorés et les procédés de polymérisation largement décrits dans la littérature (voir par ex. [1-3, 5, 7, 9-10]) ne seront pas évoqués ici.

Homopolymérisation radicalaire d'oléfines fluorées

Exceptés l'hexafluoropropène (HFP) et les perfluoro(alkyl vinyl éthers) qui ne s'homopolymérisent pas de façon radicalaire, les polymères issus de la plupart des oléfines fluorées telles que le tétrafluoroéthylène (TFE), le fluorure de vinylidène (VDF), le fluorure de vinyle (VF) et le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) conduisent essentiellement à des polymères semi-cristallins [2-3, 7, 9].

Les poly(oléfine fluorée)s sont habituellement préparées par polymérisation radicalaire amorcée par des radicaux en solution, ou en procédé aqueux (émulsion ou suspension, les pressions pouvant varier de 10 à 300 atm) et à des températures d'environ 40-130 °C [7, 10], considéré comme une réaction hétérogène qui nécessite un tensioactif fluoré. Ces (co)polymérisations conduisent à des (co)polymères présentant des masses molaires plus élevées que celles obtenues en solution.

Contrairement au PTFE, insoluble dans tous les solvants organiques, et au PCTFE, qui n'est soluble que dans le 2,5-dichloro-1,3-bis(trifluorométhyl)benzène à 160 °C [9], le polyfluorure de vinylidène (PVDF) est soluble dans divers solvants tels que DMF, NMP, DMSO et le diméthylacétamide, et d'autant plus soluble que des comonomères (HFP, CTFE, hexafluoroisobutylène, PMVE : perfluorométhyl vinyl) lui sont associés [3, 7, 10-11].

Concernant le PTFE, quelques tentatives de solubilisation dans le CO₂ supercritique ont été effectuées avec succès. Plus récemment, certaines oléfines fluorées (TFE, VDF) ou même des acrylates à chaîne latérale fluorée ont été polymérisés en milieu CO₂ supercritique (pour des pressions

nettement supérieures à celles atteintes par les procédés en émulsion ou en suspension) [12]. Cette technique présente l'avantage d'isoler le polymère par simple dépressurisation, le(s) monomère(s) résiduel(s) et le CO₂ pouvant être recyclés vers le réacteur.

Le PTFE est le polymère fluoré le plus produit, suivi de PVDF, FEP et PCTFE. Afin de réduire sa cristallinité élevée, le TFE est copolymérisé avec d'autres comonomères (voir *tableau A* en *annexe**) [13].

Les copolymères du VDF (à base de HFP-Kynar® ou de Solef® [7, 11], respectivement commercialisés par Arkema et Solvay) sont des thermoplastiques, contrairement aux élastomères Viton®, Daiei®, Tecnoflon® produits par Chemours (ex-DuPont), Daikin et Solexis qui contiennent de plus fortes proportions de HFP.

Le VDF étant dissymétrique, il conduit à divers enchainements VDF-VDF tête-queue (ou enchainements normaux) -CH₂CF₂-CH₂CF₂-, tête-tête -CH₂CF₂-CF₂CH₂-, ou queue-queue (ou enchainements inverses) -CF₂CH₂-CH₂CF₂- [7, 10-11]. Les enchainements sont bien mis en évidence par RMN du ¹⁹F et du ¹H. Ces défauts d'enchainement tête-tête ou queue-queue – qui entraînent une amélioration des propriétés thermiques (fusion et décomposition) – sont influencés par les conditions du procédé de polymérisation et la température.

La terminaison de macroradicaux fluorés se produit essentiellement par recombinaison [3, 7].

Les polymères fluorés ont aussi été caractérisés par RMN à l'état solide [2, 7, 14], permettant de mettre en évidence le taux de cristallinité, les défauts d'enchainement et les groupements terminaux pour de faibles masses molaires. Ainsi, la cristallinité affecte la ductilité, les propriétés mécaniques, la résistance à l'impact, et ces caractéristiques dépendent aussi des défauts de structures précités (voir *tableaux A* et *B* en *annexe**).

Grâce à ses très bonnes propriétés physiques et mécaniques (voir *tableau B**), le PVDF est utilisé dans de nombreuses applications high-tech (capteurs piézoélectriques [14], revêtements et liants pour batteries Li-ion [11], fils de suture pour applications biomédicales...), mais il a trois inconvénients notables : température de fusion élevée (165 à 174 °C) générant des coûts énergétiques importants lors de la mise en œuvre (extrusion essentiellement) du PVDF ; faible solubilité dans des solvants organiques classiques (exceptés DMF, DMSO, NMP et le diméthyl acétamide) ; et difficulté de le réticuler [11, 15].

Polymérisation par ouverture de cycle de monomères fluorés cycliques

Contrairement aux oléfines fluorées qui se polymérisent en présence de radicaux, trois types de monomères peuvent être préparés par amorçage ionique [3, 16] :

- L'oxyde d'hexafluoropropène (HFPO) conduit à des perfluoropolyéthers (PFPE) par ouverture de cycle, entrant dans la composition de nombreuses applications (en électronique, lubrifiants, fluides caloporteurs...). Leur polymérisation nécessite un amorçage anionique à partir de fluorure de césium (procédé industriel) ou en présence de fluorure de potassium.
- Les oxétanes fluorés, dont la polymérisation cationique par ouverture de cycle produit des polyéthers fluorés développés par la société Daikin sous le nom de Demnum Fluid®.
- Les éthers vinyliques de structure H₂C=CHO-C₂H₄R_F sont les seuls monomères fluorés oléfiniques pouvant être polymérisés par voie cationique.

(Co)polymérisation radicalaire contrôlée de monomères fluorés

À la fin des années 1970, au Japon, la société Daikin a découvert la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) [1, 7], plus récemment appelée « reversible deactivation radical polymerisation » (RDRP). En fait, la RDRP de monomères fluorés par transfert d'iode ainsi inventée (et bien avant l'engouement pour la PRC observé au milieu des années 1990) a contribué aux premières réalisations industrielles. Asandei [17] a obtenu un meilleur contrôle de la RDRP du VDF en présence de complexe de manganèse ($\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$) par amorçage photochimique. Depuis le développement de nouvelles techniques de RDRP, très peu de succès ont été obtenus sur des monomères fluorés, exceptés la polymérisation RAFT/MADIX [18] (contrôlée par les xanthates, mise au point préalablement par Rhodia sur l'acétate de vinyle) et l'utilisation de borinates réalisée par Chung [2]. De nos jours, des produits industriels (élastomères et élastomères thermoplastiques [1, 3]) sont fabriqués par Daikin au Japon bien sûr, mais aussi par Chemours aux États-Unis et Solvay Specialty Polymers en Europe.

Propriétés des polymères fluorés

Les homopolymères fluorés

Le PTFE

Ce polymère fluoré [1-3] est le plus fabriqué au monde et représente plus de 50 % de la production de polymères fluorés (avec la République populaire de Chine en tête des pays producteurs), suivi de PVDF, FEP (copolymère poly(TFE-co-HFP)) et PCTFE [8]. Il est produit essentiellement par Solvay Specialty Polymers, ICI, Dyneon, Daikin, et Chemours sous les noms Algoflon®, Fluon®, Hostaflon®, Polyflon® et Téflon®. De 2015 à 2020, sa consommation mondiale devrait progresser d'environ 4,2 % par an et celle de l'ensemble des autres polymères fluorés d'environ 5,2 %/an.

Le PTFE est un polymère semi-cristallin dont le taux de cristallinité dépend du procédé de mise en œuvre. Il présente des propriétés remarquables (voir *tableaux A et C en annexe**) de thermostabilité (même jusqu'à 400 °C), d'insolubilité dans quasi tous les solvants, acides, bases ou carburants, mais aussi un indice d'oxygène très élevé (nettement supérieur à tous les autres polymères) lui conférant ainsi une bonne stabilité au feu, de bonnes propriétés de surface – même si les poly(acrylates fluorés) présentent des tensions superficielles critiques plus basses [6]. Par ailleurs, le PTFE reste flexible aux basses températures et présente de faibles coefficients de friction, de constante diélectrique, et facteurs de dissipation, une résistance volumique élevée et est résistant aux UV et au vieillissement.

Le PVDF

Ce thermoplastique aux propriétés très intéressantes [2, 7, 11], tant sur le plan physique (*tableaux A et B**) qu'électrique en fonction de ses morphologies cristallines et défauts d'enchaînement, est bien connu pour sa forte piézoélectricité (largement discutée [14]), mais aussi pour ses comportements pyroélectrique et ferroélectrique, essentiellement dus à sa forme β liée à la forte polarisation de la liaison C-F et à l'orientation spontanée des dipôles dans les phases cristallines. Le PVDF est cristallin à environ 50-65 % et présente cinq polymorphismes cristallins. L'arrangement spatial créé

par l'alternance des groupements CH_2 et CF_2 le long de la chaîne polymère et le moment dipolaire élevé lui confèrent une polarité unique et la constante diélectrique la plus élevée de tous les polymères (8,0).

Le PVDF est stable chimiquement dans nombreux solvants, huiles, essences ou carburants et acides forts et minéraux et est faiblement perméable aux gaz et aux liquides. Résistant aux UV, au vieillissement et aux radiations ionisantes, il est cependant sensible aux bases qui génèrent spontanément de l'acide fluorhydrique.

Sa température de transition vitreuse est d'environ - 40 °C alors que sa température de fusion varie de 158 à 175 °C en fonction des défauts d'enchaînement et de sa masse molaire. Son taux de cristallinité élevé contribue à sa forte rigidité et à sa résistance au fluage (voir *tableaux B**).

La production mondiale de PVDF était de 46 000 t en 2016 et devrait avoisiner 69 000 t en 2020, notamment grâce à son utilisation importante en revêtements [11] – par exemple sur l'Arche de la Défense ou les armatures métalliques de la Pyramide du Louvre –, comme liants pour les batteries Li-ion et couches arrière des panneaux photovoltaïques.

Le PCTFE

Les principaux PCTFE commerciaux sont produits par Honeywell (ex-Allied Signal, Aclon® ou Aclar®) et Daikin (Neoflon®) [9]. Halocarbon commercialise des oligo(CTFE).

Grâce à ses propriétés thermiques et d'inertie chimique face à de nombreux solvants, huiles et agents oxydants, le PCTFE est largement utilisé dans des applications militaires. Ce thermoplastique, aussi impliqué dans le projet Manhattan et résistant aux radiations, présente également d'excellentes propriétés thermiques et barrières aux gaz (en particulier à l'oxygène) [9]. Il est d'ailleurs considéré comme le meilleur polymère barrière aux gaz et à l'humidité (films protecteurs sur tablettes de médicaments). C'est un très bon isolant électrique impliqué dans les procédés de diffusion de l' UF_6 gazeux pour la séparation des isotopes de l'uranium. Sa gamme de température appropriée varie de - 240 à 200 °C.

Encore ductile à des températures cryogéniques et compatible avec l'oxygène liquide, il possède des températures de transition vitreuse et de fusion respectives de 50 °C et 211-216 °C (*tableau A**).

Les copolymères fluorés

La plupart des alcènes fluorés copolymérisent avec d'autres monomères fluorés, mais cette stratégie est utilisée afin d'introduire des fonctions réactives pour l'application recherchée : i) fonctions ioniques pour membranes de piles à combustible [19] ; ii) de l'époxyde, brome, nitrile, cyanate, azido, ou isocyanate pour la réticulation [15, 20] ; iii) des fonctions polaires pour apporter de l'hydrophilie ; ou iv) des comonomères introduisant des groupements latéraux (HFP, PMVE, ou PPVE) dans le but de faire chuter la température de fusion (voir *tableau A**). Il existe de nombreuses familles, résumées ci-après.

Copolymères de monomères éthyléniques fluorés

Les homopolymères fluorés sont synthétisés par polymérisation radicalaire d'oléfines fluorées et présentent une structure cristalline, de même que les thermoplastiques [2-3]. Mais l'obtention d'élastomères passe par l'utilisation de mélanges de monomères pour introduire le désordre dans les chaînes, en insérant par exemple des groupements latéraux encombrants, CF_3 ou OR_f . Ainsi, un copolymère

poly(VDF-co-HFP) contenant plus de 18 mol. % de HFP est amorphe [7]. Le *tableau D en annexe** donne la liste, les noms commerciaux et les fournisseurs des principaux élastomères fluorés [21-22].

Les deux monomères de base sont le fluorure de vinylène (VDF) et le tétrafluoroéthylène (TFE) auxquels sont associés d'autres monomères. Exceptés le produit Aflas® et le copolymère à base de VDF et d'hexafluoroisobutylène (CMX® commercialisé par la société Allied, rachetée par Honeywell) qui présentent une structure alternée, tous les copolymères sont statistiques. Cet exceptionnel développement est lié au vaste domaine d'utilisation de ces élastomères ; leur stabilité thermique variant d'environ - 30 à + 300 °C [3, 21]. À côté de cette stabilité thermique, les principales propriétés recherchées sont la résistance chimique et les bonnes propriétés mécaniques (en traction et en compression) (voir *tableau B**).

Ainsi, à 150 °C, les propriétés d'élongation sont conservées tandis que tout autre élastomère perd rapidement ses performances. La résistance à la contrainte est améliorée (50 % de la valeur initiale pendant un an à 201 °C) [2-3], ce qui est nécessaire pour les applications telle l'étanchéité en milieux agressifs. Là aussi, ces composés fluorés sont très compétitifs par rapport aux élastomères conventionnels non fluorés pour leurs résistances thermiques et leur gonflement en milieu apolaire (*figure 2*). L'introduction d'atomes de fluor conduit à des produits très résistants aux solvants non polaires et polaires. Si, vis-à-vis des acides, le comportement est tout à fait acceptable, seuls les copolymères poly(TFE-co-F₂C=CFOR_F) sont très stables en milieu basique (contrairement aux élastomères à base de VDF). Enfin, les élastomères fluorocarbonés présentent une résistance extrême aux tests de compression [21-22] – par exemple, le « compression set » (dans l'industrie de joints toriques, en particulier pour l'automobile). L'ouvrage de Moore [5] donne de nombreux détails sur la formulation et la mise en œuvre de ces composés et leurs applications.

Afin d'augmenter les propriétés mécaniques, thermiques et chimiques (réduire le gonflement en particulier, *figure 2*), ces élastomères sont réticulés [15, 20-22].

Le point crucial à améliorer dans ces copolymères est leur comportement à basse température comme le montre le *tableau E en annexe**. L'avènement des éthers trifluorovinyles a permis, du fait de la mobilité de la liaison C-O-C, d'améliorer la valeur de la température de transition vitreuse T_g [3], mais celle-ci n'est pas assez basse par comparaison avec celles des silicones fluorés (- 68 °C) ou hydrogénés (- 120 °C pour le PDMS).

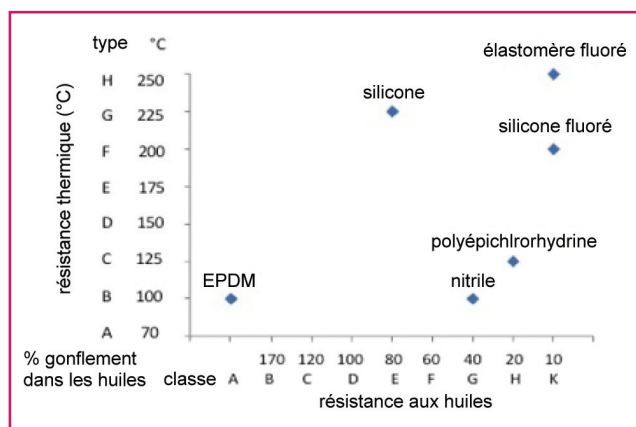


Figure 2 - Résistances thermique et chimique (aux huiles) des différents élastomères (normalisation SAE J 200).

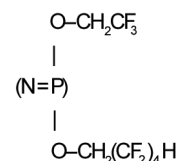
Ainsi, dans le cas de terpolymères à base de TFE et de CF₂=CF-O-CF₃ (type Kalrez® de Dupont Performance Elastomers) et des monomères ci-dessus, la diminution de T_g est fortement liée au pourcentage d'éther vinylique dont les rotules éthers introduisent de la flexibilité.

Copolymères de monomères fluorés et non fluorés

La seconde grande catégorie d'élastomères – ayant fait l'objet de nombreux travaux – est réalisée par copolymérisation d'un monomère fluoré avec un ou plusieurs monomères non fluorés [3, 9, 21-22]. Un bel exemple est l'Aflas® manufacturé par Asahi Glass. Il s'agit du copolymère poly(TFE-*alt*-propène) dont la structure est alternée (les rapports de réactivité sont r_{C₃H₆} = 0,10 et r_{C₂F₄} = 0,01 à 60 °C) et dont T_g est de - 2 °C. Ce copolymère est réticulable par de nombreuses méthodes et ses propriétés mécaniques sont excellentes. Cependant, sa tenue thermique est légèrement inférieure à celles des copolymères à base de monomères fluorés.

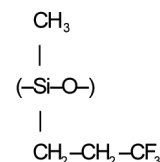
Copolymères contenant des hétéroatomes dans la chaîne

Nous ne présentons ici que les phosphazènes et silicofluorés. Comme pour les phosphazènes classiques, les homologues fluorés sont obtenus par modification chimique du poly(dichlorophosphazène). De nombreux travaux ont été réalisés par Allcock [23] (Univ. Pennsylvanie, E.-U.), spécialiste mondial. D'un point de vue industriel, la société Firestone commercialise les NPF® composés de motifs constitutifs suivants :



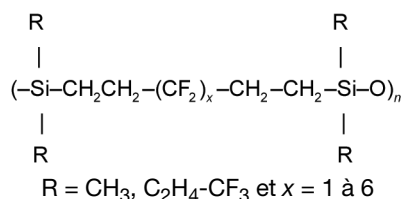
Sa T_g est de - 70 °C et ses propriétés sont satisfaisantes jusqu'à 175 °C, alors que sa masse molaire est élevée (M_n > 10⁶ g/mol). De plus, son excellente résistance chimique associée à la présence d'atomes de phosphore confère à ces polyphosphazènes des propriétés d'ignifugation. Récemment, Allcock a réussi à préparer de nouveaux électrolytes gels pour batteries Li-ion en modifiant ces poly(dichlorophosphazènes) par des oligo(éthylène glycol)s permettant la mobilité des ions Li⁺, favorisée aussi par la flexibilité du squelette poly(phosphazène) [23].

Le polysiloxane fluoré le plus courant, commercialisé notamment par Dow Corning et depuis peu par Momentive, est préparé à partir du cyclosiloxane D₃ [1, 24] :



Sa T_g est de - 68 °C et il est possible de le réticuler par les divers procédés classiques de la chimie des silicones (peroxyde ou par les systèmes SiH/Si-vinyl). Les fluorosilicones sont utilisés pour leur résistance au gonflement dans les solvants de l'aéronautique (Skydrol Fluid®) même à 100 °C, mais ils sont surtout impliqués pour remplacer certains copolymères de monomères fluorés lorsqu'une tenue à basse température est exigée.

Cependant, la dépolymérisation thermique limite leur tenue à haute température, ce qui a conduit à des recherches sur les silicones fluorés appelés « hybrides » [24] de structure :



Notre équipe s'est intéressée à la synthèse de tels silicones fluorés « hybrides » à partir de télomères hautement fluorés contenant des motifs VDF, TFE et HFP dont les T_g sont acceptables (- 50 à - 20 °C) et la thermostabilité nettement supérieure (d'environ 200 °C) à celle des silicones fluorés commerciaux (type Silastics® de Dow Corning). Cependant, les silicones fluorés les plus remarquables sont les Sifel®, développés par Shin Etsu, présentant des oligomères oligo(HFPO) entre deux atomes de silicium qui permettent de maintenir à la fois de très faibles T_g (ca. - 100 °C) et d'excellentes performances à hautes températures [25].

Les élastomères thermoplastiques fluorés

Les élastomères thermoplastiques sont des polymères indispensables pour des applications aéronautique ou aérospatiale, principalement pour les joints d'étanchéité, et une grande variété d'élastomères hydrocarbonés – variant des polyoléfines aux silicones – est disponible. Cependant, cet ensemble de produits nécessite d'être réticulé pour trouver des applications, ce qui limite leur réutilisation. Les chercheurs ont donc dû imaginer des polymères comportant à la fois une phase souple et, pour remplacer les zones réticulables, des zones rigides (caractérisées par des T_g et des températures de fusion, T_m , élevées) [1, 22]. Les élastomères thermoplastiques sont apparus plus récemment aussi bien en série carbonée (ex. terpolymère polystyrène-*b*-polybutadiène-*b*-polystyrène, SBS) que fluorée. Deux produits sont arrivés au stade commercial : Daiei® de Daikin [26] et Cefral® de Central Glass [27], bien en avance sur le Viton® (Chemours) ou le Tecnoflon® de Solvay Specialty Polymers [1, 3].

La société Daikin a développé des travaux originaux consacrés à la polymérisation par transfert d'iode (« iodine transfer polymerization », ITP), considérés pionniers en polymérisation radicalaire contrôlée (ou RDRP) [1, 3, 26]. Elle commercialise toute une gamme d'élastomères thermoplastiques fluorés, résultat d'une recherche très avancée en polymérisation radicalaire. Ces produits sont sans doute les plus anciens sur le marché obtenus par RDRP.

Le concept est basé sur la faible énergie de liaison des groupes terminaux iodo-fluoroalkylés tels que CF_2I ou $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{I}$. Cette liaison C-I a une énergie de dissociation (BDE) d'environ 48 kcal/mol ayant pour conséquence que cette liaison est réversible à température moyenne, entraînant une constante de transfert élevée, ce qui permet de rendre réactives toutes les extrémités iodées.

Ces synthèses ont été réalisées en utilisant les connaissances généralement admises sur les copolymérisations de monomères fluorés judicieusement choisis ou avec des monomères hydrocarbonés pour obtenir des segments souples ou rigides [3, 7, 26]. Diverses stratégies de synthèse sont résumées dans une revue publiée dans ce même journal [28].

Les polymères à chaînes latérales fluorées

Les poly(acrylates) d'alcools fluorés [6] n'appartiennent pas à la série des polymères thermiquement stables, mais leurs propriétés de surface sont recherchées. En effet, les apprêts utilisés dans l'industrie textile commercialisés par exemple par 3M (Scotchgard®), Atochem (Foraperle® racheté en 2001 par DuPont, Zonyl®), Daikin (Lezanova®), Clariant (maintenant Archroma, Fluowet®) ou Asahi Glass Co. (Asahiguard®) sont leur principale application.

Rappelons que les polymères porteurs de chaînes perfluorées, notamment à plus de huit atomes de carbone, possèdent des tensions superficielles critiques exceptionnelles puisqu'elles peuvent atteindre 10 mN/m tandis que celle du PTFE (Téflon®) avoisine 18 mN/m. Les travaux de Pittman [29] démontrent l'effet des groupements en extrémité des chaînes perfluorées. En partenariat avec l'équipe des professeurs Priola et Bongiovanni (Institut Polytechnique de Turin), nous avons montré que l'utilisation de 1 à 2 % d'acrylates à chaîne latérale perfluorée dans des formulations photoréticulables améliore significativement l'hydrophobie et l'oléophobie des matériaux obtenus à partir de résines diacrylates non fluorées commerciales [30].

Par ailleurs, l'utilisation spécifique de groupements fluorés contribue à diminuer fortement l'indice de réfraction des polyacrylates fluorés, ouvrant le marché des revêtements de fibres optiques car des valeurs inférieures à 1,35 ont été atteintes [31]. De plus, les absorptions des liaisons C-F dans le proche infrarouge (domaine de rayonnement des lasers) sont très faibles et cela a aussi contribué à les utiliser en tant que cœur de fibre optique tout plastique.

Mise en œuvre de polymères fluorés

De nombreuses informations sur la mise en œuvre de polymères fluorés sont données dans les ouvrages de Smith *et coll.* [2] et de Moore [5] ou plus récemment par Kaspar [32]. Les polymères fluorés sont disponibles selon une large variété de viscosités, telles que des poudres, gommes ou granulés. Ils peuvent être extrudés à l'état fondu ou moulés par injection par des systèmes classiques de compression. De par leur état cristallin, les poly(oléfine fluorée)s peuvent présenter un certain retrait (de l'ordre de 3 %). Le PTFE est principalement mis en œuvre par moulage par compression [32] (type « ram », « block », « sheet » ou isostatique, le premier étant le seul procédé en continu) ou par frittage au cours duquel les particules de PTFE sont consolidées par coalescence produisant une structure homogène et compacte.

Applications

Cette partie résume de façon non exhaustive les applications des grandes familles de produits fluorés (figure 3) en fonction de leurs masses molaires.

Les oligomères et télomères fluorés

Ces dérivés présentent des applications innovantes [1, 3] :

- silicones fluorés (Dow Corning qui a récemment fusionné avec Daikin, Shin Etsu, Momentive Performance Materials) : joints d'étanchéité pour l'aéronautique ;
- polyéthers perfluorés (Krytox® (Chemours), Fomblin® (Solvay Specialty Polymers), Demnum® (Daikin), Aflunox® (Unimatec)) : fluides pour l'électronique ;
- télomères chlorofluorés (huiles KEL-F® (3M et Halocarbon)) : huiles thermostables ;



Figure 3 - Exemples d'applications des polymères fluorés.

- cotéomères diblocs : tensioactifs pour mousses extinctrices de feux d'hydrocarbures (A3F), cosmétiques, peintures, détergents. À côté des tensioactifs moléculaires fluorés classiques de formule $C_nF_{2n+1}-Q-G$ (où Q et G désignent respectivement un bras espaceur et un groupement hydrophile [3, 6]), il existe une série de cooligomères diblocs présentant un bloc C_nF_{2n+1} obtenu par télomérisation du TFE tandis que l'autre bloc est hydrophile [33].

Les performances de ces produits – très faibles tensions superficielles et concentrations micellaires critiques – sont exceptionnelles, ce qui leur ouvre des applications spécifiques telles que les mousses extinctrices (A3F), les additifs pour cosmétiques ou pour peintures, le traitement du textile, du cuir, de la pierre, ou les émulsifiants pour polymérisation en milieu aqueux de monomères hydrophobes (et particulièrement les monomères fluorés [33]). Ces dérivés sont commercialisés par Asahi Glass, Ciba, Archroma, Daikin, DuPont, sous les noms commerciaux respectifs de Surlin®, Unidyne®, Fluowet®, Lezanova® ou Zonyl®. Les tensioactifs perfluorés, appelés acide perfluorooctanoïque ($C_7F_{15}CO_2H$, PFOA), perfluorooctanoate d'ammonium (APFO) ou acide perfluorooctyl sulfonique ($C_8F_{17}SO_3X$, avec $X = K, Na, H, PFOS$), ont plus de 200 applications, telles que celles précitées.

Cependant, ces tensioactifs perfluorés sont bioaccumulables (ils peuvent être stockés dans le sang), persistants et toxiques à cause de leur chaîne perfluorée trop stable (liée à la force de la liaison C-F très élevée) et qui ne peut pas se dégrader ou se métaboliser, même en présence d'enzymes. Nous avons aussi proposé de nouveaux tensioactifs fluorés présentant une chaîne hydrogénéofluorée, issue de télomères du fluorure de vinylidène (VDF) ou du 3,3,3-trifluoropropène (TFP) (voir figure 4).

Les fluides fluorocarbonés et leur utilisation dans l'industrie électronique

Trois grands types de fluides sont généralement manufacturés [3, 16] : Flutec®, Fluoroinert® et Galden® ; contrairement aux deux premières séries (molécules organiques obtenues par fluoration), la troisième est constituée d'oligomères non fonctionnels d'oxyde d'hexafluoropropène (HFPO) tels que Krytox® (Chemours) ou Aflunox® (Unimatec).

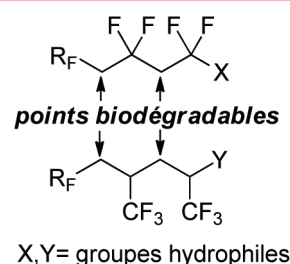


Figure 4 - Points de dégradation possibles des tensioactifs à base de fluorure de vinylidène ou de 3,3,3-trifluoropropène, R_F représentant C_4F_9 ou $(CF_3)_2CF$ (adapté de [33], avec l'aimable autorisation de Elsevier).

Une voie alternative mais très complexe et dangereuse car elle est réalisée par photopolymérisation du TFE en présence d'oxygène, conduit à la structure $CF_3-O-(CF_2-CF_2O)_n-(CF_2O)_p-CF_3$. Ces composés présentent des thermostabilités exceptionnelles et de très faibles tensions de surface. Les rotules éther introduisent de la mobilité/flexibilité, favorisant ainsi de très faibles T_g (- 100 °C) [16]. De même, la photooxydation de HFP (à 25 °C et 7 bar) produit un polyépoxyde qui, chauffé à plus de 250 °C pour détruire les fonctions peroxydes, en présence de fluor F_2 , conduit aux polyéthers fluorés, les Fomblin® (Solvay Specialty Polymers) de structures $CF_3O-[CF_2CF(CF_3)O]_n-CF_3$ [3, 16, 21]. La dernière série de polyéther, Demnum Fluid® (Daikin), est obtenue par oligomérisation par ouverture de cycle d'oxétane fluoré.

Ces oligoéthers fluorés fonctionnels sont utilisés dans des couches minces en microélectronique, joints cryogéniques, lubrifiants (même dans des milieux magnétiques), fluides de pompes et caloporteurs dans des conditions extrêmes.

Les élastomères fluorés [21-22]

- copolymères de monomères fluorés : joints toriques thermostables et inertes chimiquement dans des fluides polaires (type Skydrol®) ou apolaires pour l'aérospatiale et l'automobile ;
- silicones fluorés : joints d'étanchéité résistant aux huiles [22, 24-25] ;
- polyphosphazènes : joints inertes chimiquement et aux hydrocarbures, électrolytes de batteries Li-ion [23] ;
- autres : gommages nitroso, polyfluorure de thiocarbonyl, polytriazine comme thermostables [5, 21].

Applications des élastomères thermoplastiques fluorés commerciaux

Ces élastomères thermoplastiques [1, 3, 7, 22] ont de nombreuses applications :

- tout d'abord et principalement les « joints » (toriques ou spéciaux) utilisés pour l'industrie chimique, électronique (semi-conducteurs) et aéronautique. Le cahier des charges est très strict car ces joints doivent être de haute pureté et de très bonne résistance chimique et au gonflement dans des solvants de polarités variées ;
- ensuite, les films ou les revêtements à l'intérieur des tubes pour le transport de l'eau (très pure) ou de fluides très corrosifs (tels que l'acide fluorhydrique). Un prérequis supplémentaire est leur inflammabilité ;
- les câbles électriques, qui doivent aussi présenter des propriétés d'inflammabilité, de résistance chimique et thermique et évidemment de très faibles constantes diélectriques ;

- enfin, pour toutes applications où l'on veut éviter les contaminations, telles que les articles biomédicaux aseptisés par des rayonnements gamma ou les lentilles ophtalmiques souples [26].

Bien qu'il n'existe encore que très peu d'élastomères thermoplastiques sur le marché [26-27], les produits fluorés sont en bonne place puisque deux d'entre eux sont déjà au stade commercial. Cependant, ces produits sont encore perfectibles pour augmenter la plage de température d'utilisation, en particulier à basses températures – diminuer la T_g de la phase souple en deçà de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ est un réel verrou technologique à lever. Le « défi » consiste à préparer des matériaux possédant d'excellentes propriétés sur une large gamme (de -60 à $+300\text{ }^{\circ}\text{C}$ par exemple [22-27]), ainsi que des propriétés thermooxydatives, de tenue thermique, de résistance aux gonflements dans les solvants polaires et non polaires (en particulier pour l'aéronautique et l'aérospatiale). De plus, les propriétés mécaniques et le « compression set » (retour à l'état initial par compression) doivent satisfaire aux cahiers des charges de joints, « seals » et « O-rings ». On peut s'attendre à ce que les chercheurs consacrent beaucoup d'efforts pour cumuler autant de propriétés.

Les polymères [1-3]

- homopolymères de monomères fluorés : revêtements protecteurs (de métaux, de réacteurs) ;
- copolymères de monomères fluorés : membranes, isolants de câbles énergie à basse constante diélectrique ;
- copolymères de monomères fluorés et non fluorés : revêtements, peintures anti-graffiti ;
- polyacrylates α -substitués ou non : protection du textile, du cuir, de la pierre, des fibres optiques ;
- polycondensats : revêtements, thermostables ; membranes de piles à combustible ;
- résines aromatiques, époxydes : polymères thermostables.

Le champ d'applications s'élargit de plus en plus, bien que les quantités de ces polymères très spécifiques soient souvent faibles ou très faibles.

Concernant les polymères à base de monomères possédant des atomes de fluor sur la double liaison, nous classons ici l'exemple des polymères thermoplastiques fluorés ne portant pas de groupes fonctionnels ou très peu (dans le cas de la réticulation), utilisés comme résines à mouler ou à injecter pour protéger divers matériaux (par exemple la câblerie, le frittage des tubes métalliques, les joints à haute résistance) mais aussi le textile Gore-Tex® (par chauffage puis expansion du PTFE) (figure 3), etc.

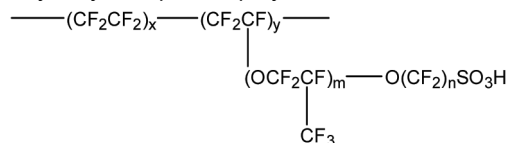
La figure 1 (voir p. 23) donne plusieurs exemples avec quelques dates d'apparition des produits et les principaux manufacturiers. On notera l'application particulière des sociétés pour trouver, en copolymérisation, les comonomères spécifiques pour gommer les défauts des grands homopolymères. Par exemple, la copolymérisation d'un macromonomère d'éther perfluorovinyle avec le TFE pour rendre le copolymère thermoplastique sans perdre les propriétés thermiques. Le tableau A en annexe* rappelle les comparaisons des propriétés mécaniques, chimiques, thermiques des principaux thermoplastiques fluorés pour applications high-tech résumées ci-après.

Application des polymères fluorés dans le domaine de l'énergie

Nous limiterons ici à quatre thématiques : membranes pour piles à combustible, électrolytes gels pour batteries

Li-ion, polymères électroactifs (piézo- et ferroélectriques) et cellules photovoltaïques.

La recherche sur les membranes de piles à combustible [19, 34] (voir tableau F en annexe*) est liée à l'exceptionnelle stabilité chimique, thermique et oxydative des polymères fluorés. Les membranes les plus efficaces sont mises en œuvre à partir des copolymères poly(TFE-co-éthers perfluorovinyles fonctionnels), essentiellement à extrémité SO_2F ensuite hydrolysée après copolymérisation, de structure :



En 2005, l'analyse du département de l'Énergie des États-Unis du coût d'une pile à combustible (HT-PEMFC) simulait le coût d'un assemblage électrode-membrane (AME) à $56\text{ } \$/\text{kW}$, en supposant une production de 500 000 unités (représentant 83 % du coût du « stack »). En 2009, le coût d'un « stack » chutait à $61\text{ } \$/\text{kW}$, et il est en constante diminution pour une estimation à $30\text{ } \$/\text{kW}$ en 2017 [35].

Cependant, ces membranes PFSA (« perfluorosulfonic acid ») perdent leurs performances dès $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ par assèchement accru, d'où la nécessité de leur trouver des alternatives (le cahier des charges des constructeurs automobiles consiste à préserver les performances de la membrane à $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 5 000 h à faible humidité relative).

Des travaux récents de notre groupe, basés sur des copolymères alternés à base de CTFE et d'éther vinylique, ont conduit à une nouvelle génération de membranes de piles à combustible protoniques, alcalines ou quasi anhydres (figure 5 [9, 19]). Dans ce dernier cas, les conductivités atteignent $8\text{ mS}/\text{cm}$ à $140\text{ }^{\circ}\text{C}$; une photo de membrane est donnée à la figure 6.

Grâce à leurs propriétés remarquables, les polymères fluorés sont très utilisés comme composants variés intervenant dans les batteries Li-ion : électrolytes polymères gels, liants de matériaux d'électrodes ou de séparateur microporeux plastifié de PVDF [11]. La recherche de polymères fluorés non cristallins est cruciale pour favoriser le transport des ions lithium. Ces électrolytes gels doivent solubiliser les sels de lithium et gonfler dans les solvants communément utilisés.

Un autre sujet intéressant à base de VDF concerne les matériaux piézo- ou ferroélectriques [14]. Le PVDF possède la constante diélectrique la plus élevée de tous les polymères (8) et ses copolymères à base de trifluoroéthylène (composés d'environ 70 mol.% VDF) sont utilisés comme capteurs dans les sonars, les cellules infrarouges, dans l'électronique imprimée, films de copolymères électroactifs ou électrostrictifs déposés sur substrat pour éviter la contrefaçon, la protection de documents, ou sur papier comme écrans tactiles, baffles ou claviers fins (figure 7 [36]), ou potentiellement pour les « actuator » ou muscles artificiels, ouvrant ainsi la voie à de nombreuses applications médicales [14].

Enfin, les polymères fluorés sont aussi utilisés comme revêtements protecteurs ou « backsheets » dans les cellules photovoltaïques organiques. Grâce à leur résistance aux intempéries et au vieillissement, les films de polyfluorure de vinyle (Tedlar® PVF, DuPont) ou de PVDF sont deux exemples qui ont déjà atteint le stade industriel. Le second a démontré des performances exceptionnelles pour de telles applications comme récemment décrit par Goldbach et coll. [11].

L'incorporation d'atomes de fluor favorise (i) une modulation des niveaux d'énergies des orbitales HOMO et LUMO, (ii) les interactions intermoléculaires qui induisent

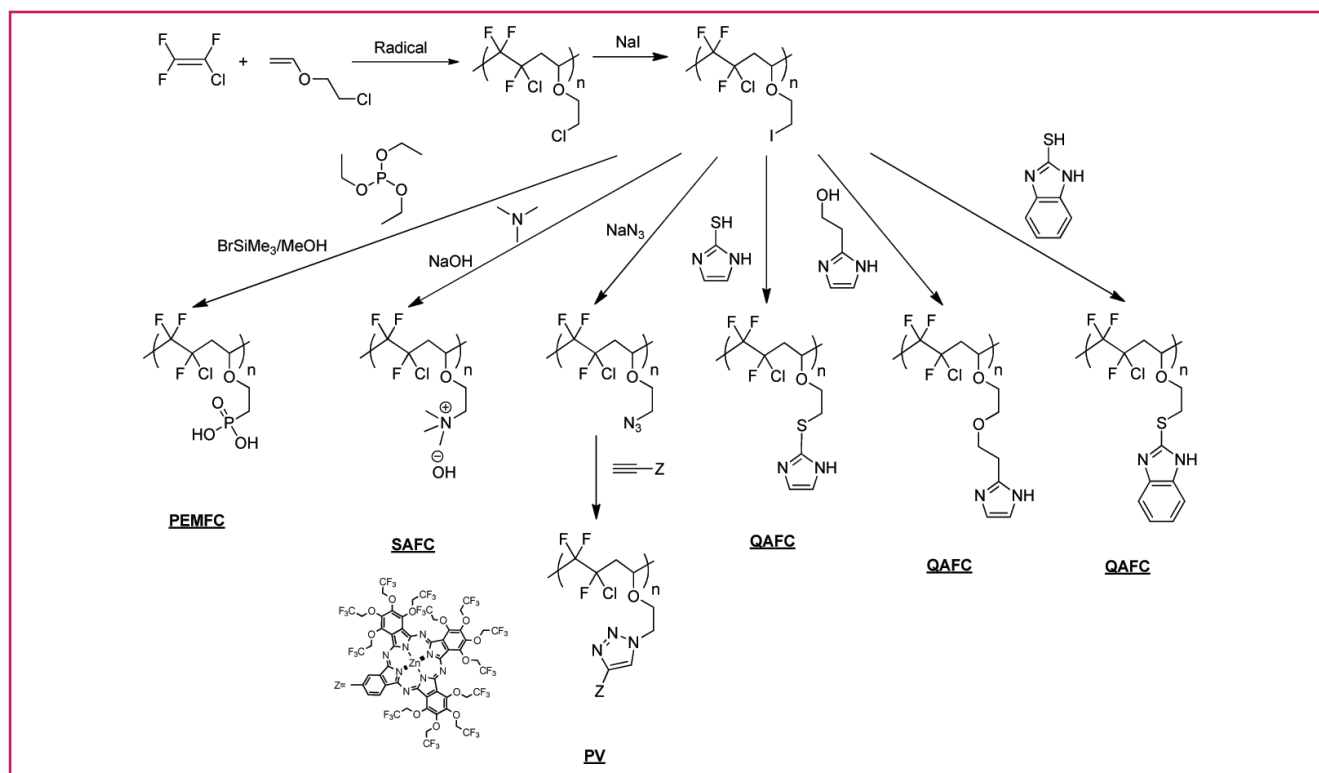


Figure 5 - Obtention de divers matériaux fluorés pour l'énergie : membranes de piles à combustible protoniques (PEMFC), alcaline (SAFC), quasi anhydres (QAFC), et photovoltaïques (PV) par modifications chimiques de copolymères poly(chlorotrifluoroéthylène-*alt*-éther vinylique) (reproduit avec aimable autorisation de [9], © 2014 American Chemical Society).



Figure 6 - Photographie de membrane constituée d'un mélange poly(chlorotrifluoroéthylène-*alt*-éther vinylique porteur de fonction triazole) (40 wt%)/s-PEEK (60 wt%) obtenue par casting sur substrat de verre (épaisseur : ca. 20 µm).

une influence significative sur la morphologie des films à base des mélanges accepteurs/donneurs, et (iii) des propriétés optiques. À ce titre, la revue de F. Meyer [37] propose un état de l'art quasi exhaustif des divers polymères fluorés de types benzothiadiazole, poly(thiophène), quinoxalines, cyclopentadithiophène, carbazole, benzosélénadiazole, thiénothiophène, ou porteurs de fonctions isoindigo présentant des performances et rendements (efficacité de la conversion de puissance, PCI) assez intéressants.

Les polymères fluorés pour l'optique [31, 38]

La recherche de polymères fluorés qui n'absorbent pas dans le visible (via l'absence de liaison C-H) a été intense dans les années 1980-1990 et a mené à deux découvertes de

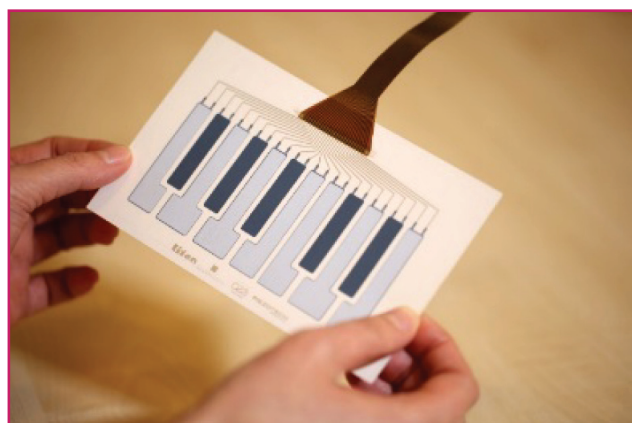


Figure 7 - Clavier piézoélectrique imprimé sur papier utilisant un film fin de copolymère poly(VDF-co-TrFE) comme couche active (© CEA-Liten/Arkema/Arjowiggins) [36].

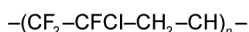
copolymères portant des cycles, permettant ainsi d'augmenter leur T_g et de les rendre amorphes : le Teflon® AF et le Cytop® développés par DuPont [2, 38] et Asahi Glass Corp. en 1989 (figure 1 p. 23), puis l'Hyflon® AD [2] de Solvay Specialty Polymers. Mais leurs prix restent très élevés.

Les peintures fluorées

En plus des propriétés thermiques et chimiques des polymères fluorés, la résistance au rayonnement UV est nécessaire dans le domaine des revêtements.

Une « success story » est montrée grâce au caractère électroattracteur des monomères fluorés qui peuvent copolymériser avec des monomères électrodonneurs, conduisant ainsi à des copolymères accepteurs-donneurs alternés [9]. Ainsi, depuis les années 1980, la société Asahi Glass propose

de nouveaux copolymères alternés poly(CTFE-*alt*-EV), de structure :



OR

dans laquelle le groupement R de l'éther vinylique est un groupement solubilisant (cyclohexyl), réticulant (alcool, époxyde) ou susceptible d'améliorer l'adhérence sur les supports (acides). Ces peintures, dites « Lumiflon® », ont une garantie de plus de vingt ans en milieu extérieur [3, 9].

Les polycondensats

Ce large domaine a fait l'objet de nombreux travaux visant la bonne stabilité thermique exacerbée par les groupes fluorés [2-3]. Cependant, l'amélioration de la solubilité dans les solvants organiques est recherchée par l'introduction de groupes gemfluorométhyle dans les polymères thermostables. Ces mêmes groupes apportent aussi de bonnes propriétés électriques et d'hydrophobie. Mais l'application des composés fluorés comme flexibilisants des résines thermostables reste un des plus importants défis.

Conclusion

Les oligomères et polymères fluorés représentent un domaine important de recherches grâce aux propriétés exceptionnelles apportées par la présence de groupements fluorés. Mais les tonnages de ces produits restent faibles, bien qu'ils soient impliqués dans des matériaux high-tech. Depuis plus de vingt ans, le marché des polymères fluorés, en pleine expansion, ne cesse d'augmenter avec un taux annuel moyen de production mondiale de 6-8 %, les prévisions pour 2022 l'estimant supérieure à 400 200 tonnes [8, 13].

De nombreuses recherches se poursuivent dans des secteurs très variés, telles que celles réalisées sur des polymères à base de VDF, nettement plus disponibles et surtout moins coûteux et plus faciles à mettre en œuvre que le PTFE.

Bien que leur prix puisse constituer une limitation, les propriétés et applications de ces matériaux ne sont plus à démontrer. Par exemple, les revêtements secondaires de fibres optiques contenant un groupement perfluoré permettent de réguler l'indice de réfraction et apportent une hydrophobie améliorée [31]. Les groupements fluorés introduits dans les polyuréthanes leur confèrent une nette diminution de la fragilité thermique des ponts uréthanes. De plus, si beaucoup de recherches concernent l'utilisation de groupes polyfluoroisopropylidène dans les polyimides, peu contiennent des groupements fluorés linéaires.

Les défis sont encore nombreux comme par exemple : i) la nanostructuration ou le confinement pour des applications membranes ou films électroactifs ; ii) la synthèse de nouvelles membranes de piles à combustible, en particulier de nouveaux polymères stables à moyennes températures (110-150 °C) et à faibles humidités relatives (ca. 25-30 %) ou en milieu alcalin ; iii) la découverte de nouveaux électrolytes et séparateurs ignifuges pour batteries Li-ion ; iv) la diminution des valeurs de T_g des élastomères pour des applications spatiales (ou cryogéniques) même après réticulation tout en maintenant leur inertie chimique dans les solvants de l'aéronautique et leur thermostabilité ; v) la formulation de nouvelles peintures stables aux UV, sans solvants, et réticulant à température ambiante ; vi) la synthèse de nouveaux tensioactifs performants et surtout non bioaccumulables et non toxiques ; et bien sûr vii) la diminution du prix des matériaux. Les sociétés japonaises, américaines et chinoises

ont beaucoup investi ces quinze dernières années et de tels défis devraient susciter l'intérêt de nombreux industriels et académiques dans ce domaine stimulant.

L'auteur remercie Bernard Boutevin pour les fructueuses discussions, ses collaborateurs et certaines compagnies qui lui ont fait confiance (Areva, Arkema, DuPont Performance Elastomers, Dyneon, Great Lakes-Chemtura, Honeywell, Hydro-Quebec, Solvay, Tosoh F-Tech, le CEA), le Réseau Français du Fluor (GIS), l'Agence Nationale de la Recherche (projets PREMHYS et FLUPOL), la Communauté européenne (projet SENSOILS) et Fabrice Santos Domingues (Arkema) pour la figure 7.

Notes et références**

- * Les annexes sont téléchargeables librement sur www.lactualitéchimique.org, à partir de la page liée à cet article.
- ** Les références complètes – avec le titre des articles, brevets et chapitres d'ouvrages cités – sont disponibles en annexe*.
- [1] Améduri B., Boutevin B., *Well-Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications*, Elsevier, **2004** ; Améduri B., in *Matières Plastiques*, 3^e édition, V. Verney, M. Carrega (eds), Chap. 24, Dunod, **2017**, p. 453-493.
 - [2] Smith D.W., Iacono S.T., Iyer S.S., *Handbook of Fluoropolymer Science and Technology*, Wiley, **2014**.
 - [3] Améduri B., Sawada H., *Fluoropolymers: From Fundamentals to Applications*, Vol. 1 et 2, Royal Society of Chemistry, **2016**.
 - [4] Cui Z., Drioli E., Lee Y.M., *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, 39, p. 164.
 - [5] Moore A.L., *Fluoroelastomers Handbook*, PLD Publishers, **2006**.
 - [6] Boutevin B., Pietrasanta Y., *Les acrylates et polyacrylates fluorés. Dérivés et applications*, EREC, **1988**.
 - [7] Améduri B., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, p. 6632.
 - [8] Chemical Economy Handbook, Fluoropolymers, <https://www.ihc.com/products/fluoropolymers-chemical-economics-handbook.html>.
 - [9] Boschet F., Améduri B., *Chem. Rev.*, **2014**, 114, p. 927.
 - [10] Pladis P., Alexopoulos A.H., Kiparissides K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53, p. 7352.
 - [11] Goldbach J.T. et al., in [3], Chap. 6, RSC, **2016**, p. 127-157.
 - [12] Beuermann S., Imran-Ul-Haq M., *Macromol. Symp.*, **2007**, 259, p. 210.
 - [13] Fluoropolymer market by type (PTFE, PVDF, FEP, fluoroelastomers) & application (automotive, electrical & electronics, chemical processing, industrial): global trends & forecast to 2018, **2013** (www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/fluoropolymer-market-497.html).
 - [14] Soulestin T., Ladmira V., Améduri B., *Progr. Polym. Sci.* (sous presse: 10.1016/j.progpolymsci.2017.04.004).
 - [15] Taguet A., Améduri B., Boutevin B., *Adv. Polym. Sci.*, **2005**, 184, p. 127.
 - [16] Lutz P.J., Améduri B., Peruch F., in *Handbook of Telechelic Polyethers by Living Polymerizations and Precise Macromolecular Engineering*, S. Guillaume (ed.), Chap. 6, Pan Stanford Publishing Pte Ltd, **2017**, p. 309-400.
 - [17] Asandei A., *Chem. Rev.*, **2016**, 116, p. 2244.
 - [18] Guerre M. et al., *Macromolecules*, **2016**, 49, p. 5386.
 - [19] Nakajima T., Grout H., *Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion*, Elsevier, **2015**.
 - [20] Tillet G., Boutevin B., Améduri B., *Progr. Polym. Sci.*, **2011**, 36, p. 191.
 - [21] Améduri B., Boutevin B., Kostov G., *Progr. Polym. Sci.*, **2001**, 26, p. 105.
 - [22] Améduri B., Boutevin B., *J. Fluorine Chem.*, **2005**, 126, p. 221.
 - [23] Allcock H.R., in [3], Chap. 3, RSC, **2016**.
 - [24] Pasquet C. et al., in *Silicone Surface Science*, M.J. Owen, R. Dvornic (eds), Chap. 5, Springer, **2012**, p. 115-178.
 - [25] Koshikawa H., Tarumi Y., Shiono H., *Sealing Technol.*, **2006**, 6, p. 7.
 - [26] Tatemoto M., Shimizu T., in *Modern Fluoropolymers*, J. Scheirs (ed.), Chap. 30, Wiley, **1997**, p. 565-576.
 - [27] Kawashima C., Yasumuru T., US Patent 4472557 (déposé par Central Glass) **1984**.
 - [28] Améduri B., Boutevin B., *L'Act. Chim.*, **2006**, 301-302, p. 123.
 - [29] Pittman A.G., in *Fluoropolymers*, L.A. Wall (ed.), Chap. 13, Wiley-Interscience, **1972**, p. 414.
 - [30] Vitale A., Bongiovanni R., Améduri B., *Chem. Rev.*, **2015**, 115, p. 8835.
 - [31] Okamoto Y., Mikes F., Koike K., Koike Y., in [2], Chap. 16, Wiley, **2014**, p. 377-391.
 - [32] Kaspar H., in [3], Chap. 10, RSC, **2016**.
 - [33] Zaggia A., Améduri B., *Cur. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2012**, 17, p. 188.
 - [34] Grot W.G., *Fluorinated Ionomers*, 2nd ed., William Andrew, Waltham, **2011**.
 - [35] www.hydrogen.energy.gov/pdfs/12020_fuel_cell_system_cost_2012.pdf
 - [36] www.piezotech.eu
 - [37] Meyer F., *Progr. Polym. Sci.*, **2015**, 47, p. 70.
 - [38] Resnick P.R., Buck W.H., in *Fluoropolymers: Synthesis and Applications*, G. Hougham, P.E. Cassidy, T. Davidson, K. Johns (eds), Chap. 22, Plenum Publ., **1999**, p. 397-420.



Bruno Améduri

est directeur de recherche au CNRS à l'Institut Charles Gerhardt*.

* Équipe Ingénierie et Architectures Macromoléculaires, Institut Charles Gerhardt, UMR CNRS 5253, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 rue de l'École Normale, F-34296 Montpellier Cedex 5.
Courriel : bruno.ameduri@enscm.fr