

# Les polymères, véritables boosters d'innovation pour les applications de demain

Jean-Marc Pujol, Thierry Hamaide et Henri Cramail

**Résumé** Additifs de haute performance, composites fibres-polymères, matériaux avancés... les polymères progressent dans les applications technologiques et contribuent à la résolution des enjeux majeurs de notre planète. Les technologies de recyclage, le recours aux ressources renouvelables sont favorisés dans les secteurs d'activité. Les liens tissés entre la recherche académique et les acteurs industriels se développent et s'expriment à travers des plateformes d'innovation collaborative. L'idée directrice de ce numéro spécial consacré aux polymères est d'illustrer quelques-uns de ces liens et de montrer comment les avancées en chimie macromoléculaire permettent un contrôle toujours plus précis des architectures et des propriétés des matériaux polymères.

**Mots-clés** Polymères, composites, matériaux polymères, développement durable, innovation.

**Abstract** **Polymers: solid innovation boosters for tomorrow's applications**  
High-performance additives, fiber-polymer composites, advanced materials... polymers advance in technological applications and help to solve some major problems. Both recycling technologies and renewable resources are favored in the business sectors. The links between academic research and industrial players contribute to synergistic associations through collaborative innovation platforms. The driving idea of this special issue devoted to polymers is to illustrate some of these links and to show how advances in macromolecular chemistry allow an ever more precise control of the architectures and properties of polymer materials.

**Keywords** Polymer, composites, sustainable polymer materials, innovation.

La science des polymères est une science encore jeune : la notion même de macromolécule qui permet de comprendre les propriétés des matériaux polymères a été introduite par H. Staudinger en 1919. Les polymères sont devenus aujourd'hui incontournables et sont présents dans tous les secteurs d'activités : énergie, transport, santé, habitat, sports et loisirs, nouvelles technologies, etc. Qu'ils soient d'origine synthétique (la plupart) ou biosourcée, ils font appel à la chimie et au génie des procédés tout au long de leur cycle de vie. Leurs propriétés dépendent étroitement de leur structure chimique et de l'organisation des macromolécules qui les constituent. Les chimistes ont donc un rôle majeur dans l'élaboration et le développement de cette classe de matériaux aux propriétés insoupçonnées.

Dans le même temps, cette entrée dans l'âge des polymères s'accompagne souvent de questions sociétales et environnementales : recyclage, biodégradabilité, innocuité, sécurité, durabilité. Tous ces aspects doivent naturellement être pris en considération dans les analyses de cycle de vie. La nécessaire analyse des risques doit aussi prendre en compte le fait que, outre notre confort personnel, les matériaux polymères contribuent à la résolution de deux enjeux majeurs de notre planète, à savoir la gestion de l'eau et celle de l'énergie (figure 1). En effet, nos sociétés modernes sont en demande constante d'une énergie moins chère, propre et inépuisable, de matériaux réutilisables ou recyclables, d'une meilleure santé et de soins appropriés au traitement de son altération... On ignore généralement que les polymères,

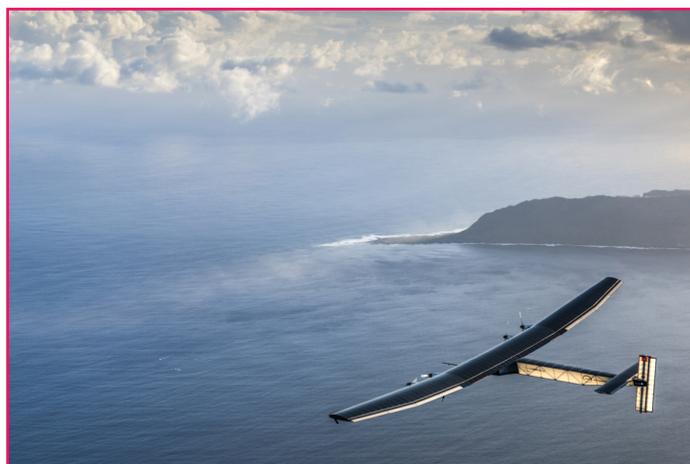


Figure 1 - Solar Impulse 2, l'avion construit avec dix polymères de natures différentes pour un tour du monde à l'énergie solaire [3]. © Jean Revillard Rezo.

souvent appelés « plastiques », ne consomment que 4 % de la production mondiale de pétrole et que leur utilisation généralisée permet d'en économiser une quantité bien plus importante. Ainsi, les polymères offrent des solutions performantes, durables, bénéfiques pour l'avenir et ils sont des moteurs de croissance pour l'industrie et ses partenaires [1-2]. Les quelques exemples qui suivent et l'ensemble des articles

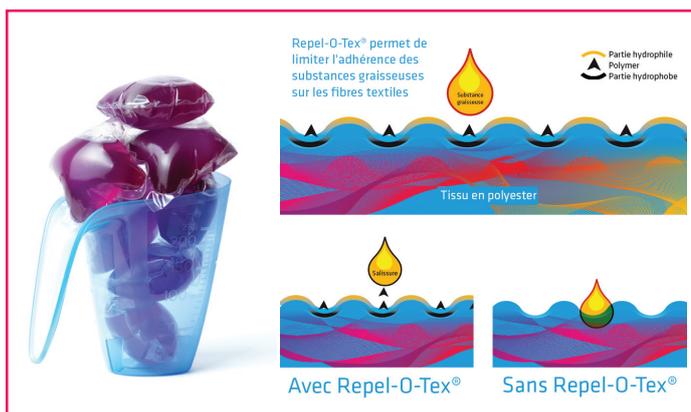


Figure 2 - Additif copolymère dans les détergents liquides concentrés à effet protecteur de textile [4] (photo © Sinisa Botas, illustration © Solvay).

constituant ce numéro spécial illustrent ces points et montrent combien les polymères constituent de véritables « boosters » d'innovation pour les applications et les rêves de demain.

### La chimie radicalaire pour des structures polymères aux fonctions multiples

Les progrès de la chimie de polymérisation radicalaire et de ses procédés ont permis le développement de structures polymères à blocs et l'obtention de masses molaires élevées de manière contrôlée. Parallèlement, la gamme de monomères commerciaux s'est élargie avec une complexité grandissante : monomères hydrophobes, hydrophiles, anioniques, cationiques, zwitterioniques... pouvant générer des structures amphiphiles, polyélectrolytes, amphotères et surtout stimulables. Des polymères de spécialités avec des propriétés très originales ont ainsi pu être élaborés : polymères associatifs, sensibles au pH, à la température... parfois regroupés sous le vocable de polymères « intelligents ». Ils conduisent à de multiples innovations, en particulier dans le domaine des additifs de haute performance pour les solutions aqueuses.

Autre apanage de la polymérisation anionique vivante, l'élaboration de nouveaux copolymères à blocs associant des caractères opposés est aujourd'hui rendue possible par la chimie radicalaire contrôlée (PRC). Les copolymères acryliques à blocs amphiphiles dans la chaîne sont devenus d'excellents émulsifiants industriels. Également très performants, de nouveaux poly(acrylates d'alkyle) contenant des branches à blocs hydrophiles et hydrophobes ont permis la mise au point des gélifiants pour shampoings, faciles à utiliser, avec de bonnes propriétés de suspension et de viscosité réduite.

Il a été aussi possible de préparer des copolymères à blocs par des voies combinant transestérification et polycondensation de segments oléophobes et oléophiles. Dans les nouvelles formulations concentrées de détergents adaptées aux lavages à basse température, ils sont très efficaces pour apporter une protection aux textiles synthétiques grâce à l'affinité des segments oléophiles pour fibres polyester (figure 2) [4].

Au-delà des additifs de performance, la polymérisation radicalaire s'est exprimée pour développer des matériaux de performance. La chimie des monomères halogénés continue

de contribuer à l'innovation autour de nous [5]. Ainsi, le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et le poly(chlorure de vinylidène) (PVDC) sont en croissance régulière grâce à la valorisation de leurs hautes performances. La très grande stabilité électrochimique du PVDF permet de bien séparer anode et cathode dans les batteries au lithium (figure 3) [6]. Ses nouvelles générations de masse molaire élevée se développent fortement pour les applications dans les secteurs automobiles et électroniques. De par sa haute cristallinité, le PVDC offre une très bonne barrière à la fois à l'oxygène et à l'humidité. Il reste un revêtement préféré pour les films multicouches de protection des aliments et médicaments (figure 4). Ces copolymères continuent de se développer et de croître sur les marchés.

### Les matières premières biosourcées : renouvelables et sources d'innovation

Dans le contexte actuel des prix du pétrole, les monomères biosourcés sont utilisés pour apporter des propriétés innovantes beaucoup plus que pour remplacer des molécules

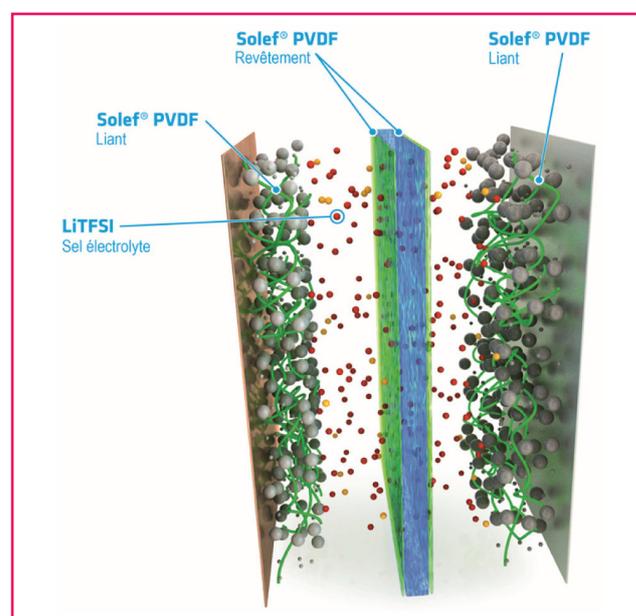


Figure 3 - Le PVDF séparateur et liant d'électrodes dans les nouvelles batteries [5]. © Solvay.



Figure 4 - Le PVDC isole et protège les médicaments de l'atmosphère extérieure et assure le maintien de leur efficacité. © Fotolia - Ivan Josifovic.



Figure 5 - L'acétate de cellulose : un polymère très apprécié pour les montures de lunettes. © Kai-Uwe Wudtke.

de synthèse identiques [7]. Ainsi les diacides gras provenant d'huiles végétales, lorsqu'ils sont polycondensés avec des diamines, apportent une réduction d'absorption d'humidité et une stabilité augmentée par rapport aux polyamides synthétiques. Ces polymères d'origine végétale ont trouvé des utilisations dans les joints barrières de piles électriques ou dans les tubes pour circuits des nouveaux carburants.

### Les dérivés de la cellulose : un succès de la chimie du végétal

La cellulose est un polymère naturel très abondant et renouvelable. Sa fonctionnalisation par acétylation a depuis longtemps été utilisée pour passer d'un polymère cristallin difficilement soluble à un polymère apte à être mis en solution. Le filage de ces solutions produit des filaments pour textiles et d'autres applications. Plus récemment, de nouvelles versions de matériaux à base d'acétate de cellulose ont été mises au point en utilisant les progrès effectués avec la simulation moléculaire sur la plastification durable du polymère pour sa mise en œuvre (figure 5). L'origine biosourcée est une qualité reconnue positivement ; associée à la stabilité et la transparence du polymère, elle lui donne un nouvel élan.

### Des additifs polymères aux propriétés gélifiantes

Certains polymères solubles dans l'eau permettent aux solutions qui en résultent d'atteindre des performances étonnantes pour des liquides. La fonctionnalisation de polymères naturels comme le guar, polysaccharide de très haute masse molaire, est un défi relevé par la chimie. Les réactions de greffage anionique, cationique et non ionique, bien maîtrisées

produisent des polymères aptes à totalement transformer la rhéologie de solutions aqueuses.

Par exemple, ces propriétés permettent de contrôler l'application de pulvérisation de protection des cultures. Dans le domaine de l'énergie, les solutions de guar (figure 6) sont utilisées pour transporter et mettre en place les grains de sable stabilisant le réseau d'hydrofractures ouvert dans les puits de gaz. La capacité du polymère à être dégradé par des enzymes en petits fragments est ensuite utilisée pour réduire la viscosité et faciliter la récupération du gaz. Les dérivés cationiques de la gomme naturelle de guar présentent une excellente affinité avec la surface des cheveux et apportent un conditionnement doux et efficace via les shampoings (figure 6).

### La physicochimie au renfort de propriétés des matériaux

En complément des évolutions des structures macromoléculaires, les progrès de formulation avec des fibres de verre permettent de proposer des alternatives aux métaux. Les polyamides semi-aromatiques à fort taux de charge associent des chaînes rigides en interactions fortes entre elles, une structure cristalline et un renfort supplémentaire. L'addition de fibres qui développent des interactions avec la matrice conduit à des propriétés mécaniques très élevées. Les matériaux obtenus deviennent capables de proposer des solutions plus légères que l'acier. Ils se développent dans l'automobile où leur légèreté peut contribuer à réduire les consommations en carburant.

Pour aller plus loin dans l'allègement, de nouvelles générations de formes ont été industrialisées. Les mousses à cellules fermées de polysulfones aromatiques pèsent moins de 50 g/L. Elles sont thermoformables et permettent aux transformateurs de réaliser des pièces légères avec une forte productivité répondant aux demandes du marché aéronautique. Grâce à leur ténacité et leur stabilité, les constructeurs ont récemment agréé ces matériaux pour leurs avions les plus récents.

L'avion solaire Solar Impulse 2 (figure 1) qui a fait le tour du monde sans carburant utilise de nombreux polymères, illustrant l'importance de la chimie et des matériaux avancés pour les énergies renouvelables. Les polymères aromatiques sont utilisés pour la structure légère de l'avion. Les longerons d'aile sont en structure nid d'abeille de poly(amide imide) à haute solidité, résistant aux torsions, flexions et vibrations. Les éléments de fixation des ailes sont des polymères aromatiques (polycétone, PEEK et polyphénylène) à très hautes propriétés mécaniques. Les polymères fluorés protègent les panneaux photovoltaïques des ailes où est captée l'énergie solaire. Ils entrent dans la composition des batteries de

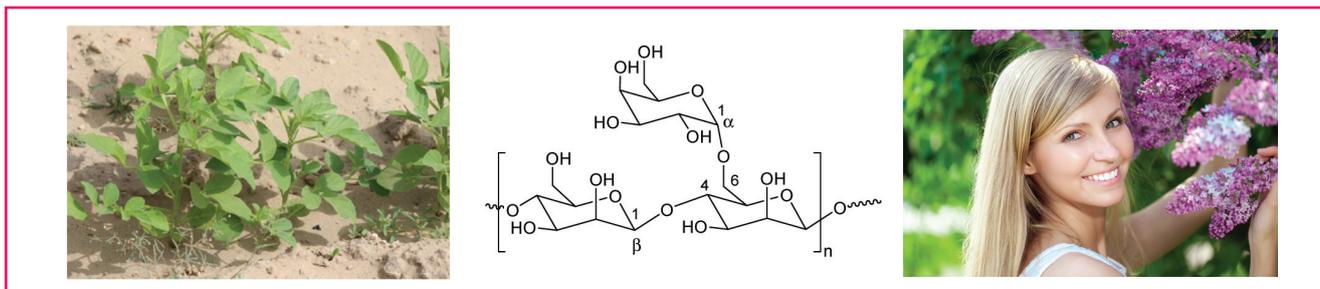


Figure 6 - La plante de guar pousse dans les sols arides (photo © Solvay - Flore Laurent). La gomme de guar est composée principalement de galactomannane, polysaccharide de masse variable ( $n \sim 5\,000$ ) composé de chaînes de mannose en  $\beta(1 \rightarrow 4)$  avec une unité galactose greffée en  $\alpha(1 \rightarrow 6)$ , dans un rapport M/G = 2. Les dérivés de la gomme naturelle de guar apportent un conditionnement doux et efficace des cheveux (photo © Shutterstock - Miramiska).



Figure 7 - Présence accrue de matériaux composites dans les nouveaux avions pour en réduire le poids. © Shutterstock - Travellight.

stockage de l'énergie et dans celle des lubrifiants des pièces mécaniques. Ces technologies concilient légèreté et performance dans des conditions climatiques extrêmes entre - 40 et + 40 °C.

Présents aussi dans Solar Impulse 2, les composites associent une matrice polymère et des fibres apportant un renfort mécanique. Les plus performants sont basés sur des tissus de fibres de carbone à très haute résistance en traction et des résines époxy résilientes et tenaces. Ils représentent plus de 50 % des pièces structurales des nouveaux avions de ligne. Les leaders de l'aéronautique les utiliseront dans la structure des ailes des avions long courrier (figure 7).

Dans l'automobile, les composites à fibres de carbone gagnent progressivement de la place. La haute productivité requise pour produire des pièces en série a pu être atteinte grâce aux progrès accomplis sur la chimie de réticulation. Des systèmes thermodurcissables ont été mis au point et réagissent en quelques minutes. Ils ont été sélectionnés pour le capot de voitures de sport (figure 8). Pour proposer des solutions encore plus rapides, des résines thermoplastiques polyamide de haute fluidité, renforcées par des fibres de verre continues ont été lancées. Elles sont validées dans les modules structuraux avant de poids lourds.

## Conclusions et perspectives

De grands besoins en innovations polymères sont générés par les défis des évolutions du climat et de la population. Les recours aux technologies de recyclage, aux ressources renouvelables sont favorisés. Les matériaux intelligents sont développés pour les objets connectés. La modélisation des structures et la simulation des comportements accélèrent les développements. Nul doute que la science des polymères continuera à apporter des solutions dans les années futures. La collaboration entre les acteurs de la recherche est essentielle pour avancer dans un environnement compétitif. Les liens entre industrie et recherche académique tissés avec les pôles de compétitivité pourront s'exprimer sur les plateformes d'innovation collaborative soutenues par les politiques publiques.

Quelques-uns de ces liens sont illustrés dans les articles qui constituent ce numéro spécial. À travers des contributions tant académiques qu'industrielles, les tendances actuelles et les nouveaux défis y sont déclinées selon plusieurs volets :

- *Des polymérisations toujours plus performantes et innovantes* : performances en termes de contrôle des structures macromoléculaires, des masses molaires, des cinétiques de



Figure 8 - Nouveaux modèles avec capot composite moulé sous presse. © BMW.

polymérisation. Ces nouvelles chimies se doivent d'être accompagnées d'outils de caractérisation, en lien avec les nouvelles réglementations [8-9], de modélisation et de simulation tout aussi performants.

- *Des polymères et des polymérisations plus éco-compatibles* qui s'appuient sur les principes de la chimie verte : le chimiste réfléchit en termes de synthons biosourcés, de polymères biocompatibles et biodégradables et de nouveaux procédés éco-compatibles (extrusion réactive, compatibilisation des mélanges polymères).
- *Des polymères et des composites à fonctions multiples et « intelligents »* : dans cette partie, c'est la fonction visée (voire les fonctions visées) qui dicte la chimie de polymérisation, fonction dictée par une application spécifique, comme dans les domaines du médical et de l'énergie par exemple.

Il est bien sûr impossible de rassembler ici de façon exhaustive l'ensemble des sujets de recherche. La science des polymères est par nature transversale et fait appel à l'ensemble des disciplines scientifiques. Le lecteur intéressé par une vue d'ensemble de cette science consultera avec profit le rapport de conjoncture de la section 11 du CNRS (systèmes et matériaux supra et macromoléculaires : élaboration, propriétés, fonctions) [10].



Ce numéro spécial dédié aux polymères a été élaboré par le Groupe Français d'études et d'applications des Polymères, plus connu sous son sigle GFP [11].

Association créée en novembre 1970 et reconnue d'utilité publique en 1990, sa mission est de promouvoir non seulement le développement des polymères dans les organismes d'enseignement supérieur et de recherche, mais aussi les relations entre ceux-ci et l'ensemble du tissu industriel français.

La Commission Enseignement du GFP se préoccupe de tous les aspects de l'enseignement de la « science des polymères », tant en France qu'à l'étranger. Une part non négligeable de son activité est consacrée à l'organisation périodique de stages pédagogiques destinés aux étudiants et aux enseignants soucieux de mettre à jour et de développer leurs connaissances dans des domaines spécifiques aux polymères [12]. C'est dans cette optique que ce numéro a été conçu. L'idée directrice est d'illustrer quelques-uns des liens qui montrent combien les avancées en chimie macromoléculaire permettent un contrôle toujours plus précis des architectures et des propriétés des matériaux polymères fonctionnels, et donc de leurs applications.

## Notes et références

- [1] Hamaide T., Mougén J.C., Pignault G., Sillion B., L'impact sociétal des polymères et des matières plastiques, *L'Act. Chim.*, **2016**, 403, p. 42.
- [2] Hamaide T., Deterre R., Feller J.F., *Impact environnemental des matières plastiques*, Hermès/Lavoisier, **2014**.
- [3] Solar Impulse & Solvay : les technologies propres qui rendent l'impossible possible, [www.solvay.fr/fr/company/le-groupe/solar-impulse/index.html](http://www.solvay.fr/fr/company/le-groupe/solar-impulse/index.html), juil. **2016**.
- [4] Repel-O-Tex® CRYSTAL: Soil Release Polymers to boost liquid laundry and keep your fabric colors bright, [www.solvay.com/en/markets-and-products/featured-products/Repel-O-Tex-Crystal.html](http://www.solvay.com/en/markets-and-products/featured-products/Repel-O-Tex-Crystal.html), janv. 2017.
- [5] Ameduri B., Les (co)polymères fluorés : propriétés exceptionnelles pour des matériaux de haute valeur ajoutée, *L'Act. Chim.*, **2017**, 421, p. 22.
- [6] Taking Charge: Solvay powers the future of batteries, [www.solvay.com/en/asking-more/taking-charge-solvay-powers-the-future-of-batteries.html](http://www.solvay.com/en/asking-more/taking-charge-solvay-powers-the-future-of-batteries.html), janv. **2017**.
- [7] Li S., Haufe J., Patel M.K., *Product overview and market projection of emerging bio-based plastics*, PRO-BIP **2009**, Final report, [https://www.uu.nl/sites/default/files/copernicus\\_probip2009\\_final\\_june\\_2009\\_revised\\_in\\_november\\_09.pdf](https://www.uu.nl/sites/default/files/copernicus_probip2009_final_june_2009_revised_in_november_09.pdf)
- [8] European Chemicals Agency (ECHA), *Guidance for monomers and polymers*, [https://echa.europa.eu/documents/10162/23036412/polymers\\_en.pdf](https://echa.europa.eu/documents/10162/23036412/polymers_en.pdf), **2012**.
- [9] Innovation Plasturgie Composites, REACH for polymers, <https://www.poleplasturgie.net/actualite/C3%A9/items/acces-gratuit-a-la-boite-a-outils-reach-for-polymers.html> ; [www.reachforpolymers.eu/downloads/Meilleures%20methodes%20dessai%20et%20techniques%20disponibles.pdf/view](http://www.reachforpolymers.eu/downloads/Meilleures%20methodes%20dessai%20et%20techniques%20disponibles.pdf/view)
- [10] *Rapport de conjoncture 2014*, CNRS Éditions, **2015** ; Référence électronique : Comité national de la recherche scientifique, « Section 11 - Systèmes et matériaux supra et macromoléculaires : élaboration, propriétés, fonctions », mis en ligne le 04/06/2015, disponible sur <http://rapports-du-comite-national.cnrs.fr>
- [11] [www.gfp.asso.fr](http://www.gfp.asso.fr)
- [12] Initiation à la science des polymères, liste des ouvrages de la Commission pédagogique disponible sur le site du GFP.



J.-M. Pujol



T. Hamaide



H. Cramail

**Jean-Marc Pujol**

est « Global Manager VP Affaires Externes R & D » chez Solvay Recherche et Innovation<sup>1</sup> et président du Groupe Français d'Études et d'Applications des Polymères (GFP).

**Thierry Hamaide**

est professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1<sup>2</sup> et président de la Commission Enseignement du GFP. Il est également membre de la division Enseignement-Formation de la SCF.

**Henri Cramail**

est professeur à l'Institut Polytechnique de Bordeaux<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Solvay Recherche et Innovation, 85 rue des Frères Perret, F-69190 Saint-Fons. Courriel : [jean-marc.pujol@solvay.com](mailto:jean-marc.pujol@solvay.com)

<sup>2</sup> Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP), Bât. Polytech, 15 bd Condorcet, F-69622 Villeurbanne Cedex. Courriel : [thierry.hamaide@univ-lyon1.fr](mailto:thierry.hamaide@univ-lyon1.fr)

<sup>3</sup> Institut Polytechnique de Bordeaux, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, 16 avenue Pey Berland, F-33607 Pessac Cedex. Courriel : [cramail@enscbp.fr](mailto:cramail@enscbp.fr)






Week-end  
grand public

Congrès national  
de la SCF

Symposium  
Chimie et Vivant

**CONGRÈS SCF 18**

30 juin - 4 juillet 2018

Montpellier & Toulouse



**www.scf18.fr**