

Polymères et CO₂ supercritique

Patrick Lacroix-Desmazes

Résumé	Le CO ₂ dense (liquide ou supercritique) constitue un solvant vert qui, en combinaison avec les polymères, permet d'explorer de nouveaux procédés et d'élaborer de nouveaux produits. Le CO ₂ dense plastifie les polymères et solubilise les petites molécules, ce qui permet d'effectuer à plus faible température la mise en forme et la modification chimique des polymères et facilite la préparation de matériaux composites à partir de composés thermosensibles. Le CO ₂ dense est un non-solvant de la plupart des polymères. Il en résulte la déclinaison de nombreux procédés hétérogènes en milieu CO ₂ dense. La conception de copolymères CO ₂ -solubles, amphiphiles CO ₂ -phobes/CO ₂ -philes et/ou fonctionnels permet de contrôler les phénomènes aux interfaces et d'assurer une stabilisation stérique des phases dispersées (émulsions, dispersions). Ceci ouvre la voie à de nombreux procédés propres en milieu CO ₂ dense, assistés par des polymères CO ₂ -solubles : synthèse de particules par polymérisation en dispersion, extraction, décontamination, imprégnation, fonctionnalisation de matériaux.
Mots-clés	CO₂ supercritique, polymères, copolymère amphiphile CO₂-phobe/CO₂-phile, micelles, émulsions, particules, extraction, imprégnation.
Abstract	Polymers and supercritical CO₂ Dense CO ₂ (liquid or supercritical) is a green solvent which, in combination with polymers, allows exploring new processes and preparing new products. Dense CO ₂ plasticizes polymers and solubilizes small molecules, making possible at lower temperature the processing of polymers, their chemical modification and facilitating the preparation of composite materials from thermosensitive compounds. Dense CO ₂ being a non-solvent of most polymers, it results a declination of numerous heterogeneous processes in dense CO ₂ . The design of CO ₂ -soluble, amphiphilic (CO ₂ -phobic/CO ₂ -philic) and/or functional copolymers allows controlling the phenomena taking place at interfaces and ensuring a steric stabilization of the dispersed phases (emulsions, dispersions). It paves the way to many clean processes in dense CO ₂ , assisted by CO ₂ -soluble polymers: synthesis of particles by dispersion polymerization, extraction, decontamination, impregnation, functionalization of materials.
Keywords	Supercritical CO₂, polymers, CO₂-phobic/CO₂-philic amphiphilic copolymers, micelles, emulsions, particles, extraction, impregnation.

Le CO₂ : un solvant vert

Parmi les douze principes de la chimie verte énoncés par Anastas et Warner figurent les solvants [1] : leur utilisation doit être autant que possible évitée ou bien il faut recourir à des solvants inoffensifs. Ceci est complété par les douze principes du génie des procédés verts [2] : il faut mieux éviter la production de déchets plutôt que de traiter les déchets après les avoir formés. En effet, les étapes de séparation et de purification sont longues et coûteuses ; de plus, elles sont responsables d'une large part de la génération d'effluents. Cette conjonction conduit à considérer l'eau H₂O et le dioxyde de carbone CO₂ comme solvants d'intérêt. En outre, l'utilisation d'eau conduisant généralement à la problématique de gestion des effluents aqueux à traiter, on peut lui préférer le CO₂ : étant un gaz dans les conditions ambiantes de température et de pression, son utilisation facilite les étapes de séparation et de purification.

Le CO₂ est non inflammable, non corrosif, non toxique, peu cher, facilement recyclable, et il n'est pas désigné comme composé organique volatil (COV). De ce fait, il est considéré comme un solvant vert. Industriellement, le CO₂ est un sous-produit dans la production d'ammoniaque. Son utilisation permet donc la valorisation d'un sous-produit de réaction. C'est dans ce contexte que se sont développées, notamment depuis les années 1990, des recherches sur son utilisation comme solvant dans le domaine de la synthèse

et la mise en œuvre des polymères. De plus, des procédés propres en milieu CO₂ (extraction, décontamination, imprégnation, fonctionnalisation), assistés par des polymères utilisés comme additifs, ont été plus récemment explorés. Cet article vise à donner au lecteur une introduction à ce domaine en expansion.

Généralités sur le CO₂ supercritique et les polymères

Le CO₂ supercritique

Pour conférer au CO₂ des propriétés de solvant, il faut le comprimer. On obtient alors du CO₂ dense, liquide ou supercritique (voir encadré). Dans le domaine supercritique, la densité du CO₂ varie sur une large gamme de valeurs selon la pression et la température. Ceci se traduit notamment par une variation continue du pouvoir solvant avec la pression et la température. Cette notion de pouvoir solvant peut être par exemple corrélée au paramètre de solubilité de Hildebrand $\delta_{(T,P)}$ qui est proportionnel à la densité du fluide supercritique $\rho_{SCF(T,P)}$:

$$\delta_{(T,P)} = 1,25 \times (P_c)^{1/2} \times (\rho_{SCF(T,P)}/2,66)$$

Le domaine supercritique du CO₂ est facilement accessible ($T_c = 31^\circ\text{C}$, $P_c = 73,8\text{ bar}$). C'est une des raisons de

Le CO₂ supercritique

Une substance est dans le domaine supercritique lorsqu'elle est portée à une température supérieure à sa température critique T_c et à une pression supérieure à sa pression critique P_c (voir figure). Le point critique correspond à la température et à la pression maximales pour lesquelles le liquide coexiste en équilibre avec la vapeur. Visuellement, le passage dans le domaine supercritique se traduit par la disparition du ménisque qui sépare la phase liquide de la phase gaz. En contournant le point critique, on passe continûment de la phase liquide à la phase gaz, sans changement d'état de la substance (on ne franchit pas de ligne de changement d'état). Cette singularité est mise à profit dans les procédés de séchage supercritique pour s'affranchir des forces capillaires, ce qui permet de conserver l'intégrité de matériaux (mésoporeux). Le fluide supercritique se comporte à la fois comme un gaz (il occupe tout l'espace de l'autoclave) et comme un liquide compressible (sa densité est ajustable entre celle d'un gaz et celle d'un liquide).

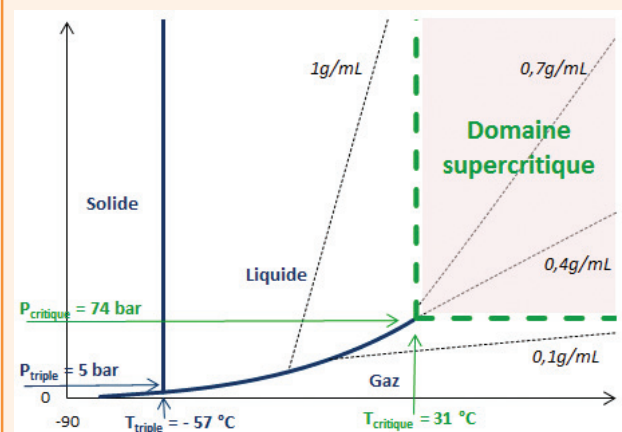


Diagramme de phase pression-température du CO₂.

son utilisation comme solvant d'extraction, en particulier dans les domaines de l'alimentaire (arômes, décaféination du café), de la cosmétique (huiles essentielles) et de la santé (principes actifs) puisqu'il offre un pouvoir solvant ajustable dans une gamme de pression et température aisément exploitable industriellement et compatible avec des composés thermosensibles.

Le CO₂ étant une molécule symétrique et linéaire (moment dipolaire nul), il agit essentiellement comme un solvant apolaire. Sa constante diélectrique est faible (de l'ordre de 1 à 1,7 selon les conditions de pression et de température), mais il possède néanmoins des propriétés polaires (moment quadrupolaire élevé, caractère électrophile) qui lui permettent de solubiliser des petites molécules polaires telles que le méthanol.

Réactivité du CO₂

Le CO₂ est peu réactif, il est compatible avec les mécanismes de polymérisation radicalaires, cationiques et par métathèse. Néanmoins, il s'agit d'un électrophile capable de réagir avec une base de Lewis. En polymérisation anionique ou tout autre mécanisme de polymérisation faisant intervenir des nucléophiles ou des bases, il convient donc de garder à l'esprit son interaction possible comme solvant réactif. Le CO₂ pourra par exemple réagir avec des amines (ex : carbonatation des amines primaires R-NH₂, pour former des acides carbamiques RNHCO₂H ou des sels RNHCO₂⁻ RH₃N⁺ ; à noter que cette réaction est réversible, par exemple en chauffant).

Polymères et CO₂ supercritique

Bien que le CO₂ supercritique soit souvent qualifié de solvant modulable, il reste un solvant apolaire et il s'avère que la plupart des polymères sont insolubles dans le CO₂ supercritique dans des conditions modérées ($T < 100$ °C, $P < 500$ bar). En général, le CO₂ supercritique est donc un mauvais solvant des polymères. Il en résulte que dans la plupart des cas, la synthèse de polymères en CO₂ supercritique s'effectue en milieu hétérogène [3].

En revanche, le CO₂ est capable de plastifier les polymères. En interagissant avec les chaînes polymères, il va diminuer la température de transition vitreuse T_g des polymères amorphes et il contribue aussi à diminuer la température de fusion T_f des polymères cristallins. À titre d'exemple, la T_g du polystyrène (d'environ 100 °C dans les conditions normales) diminue d'environ 50 °C en présence de CO₂ à 45 °C et 100 bar. Ceci est mis à profit dans les domaines de la mise en œuvre et la modification chimique des polymères, pour travailler à plus faible température [4].

Diagramme de phase polymères/CO₂

Pour les polymères solubles dans le CO₂ dense, on représente souvent le diagramme pression-température qui permet de visualiser la zone où le polymère est soluble. Les solutions de polymères en milieu CO₂ présentent une ligne de démixion (désolvatation), qui en pratique se caractérise par l'apparition d'un trouble (réversible). La détermination de la pression de trouble à différentes températures permet de définir la courbe de points de trouble. La figure 1 présente la courbe de points de trouble d'un poly(acrylate fluoré). Dans ce cas, il s'agit d'une transition de type température basse de solubilisation (LCST, « lower critical solution temperature ») : le polymère est soluble à $T < LCST$ et l'augmentation de température conduit à une démixion (à $T > LCST$, il y a désolvatation du polymère : les interactions polymère-polymère deviennent prédominantes par rapport aux interactions polymère-CO₂). Il faut noter que la courbe de points de trouble dépend de la concentration en polymère dans le CO₂ (en règle générale, la pression de trouble augmente avec la concentration en polymère) et de la masse molaire du polymère (la pression de trouble augmente avec la masse molaire du polymère). De plus, à faible masse molaire, la courbe de points de trouble dépend de la nature des extrémités de chaînes (la pression de trouble augmente avec des extrémités polaires).

En pratique, à ce jour, les poly(acrylates fluorés), les poly(styrènes fluorés) et poly(éthers fluorés) sont de loin les polymères les plus solubles dans le CO₂ dense : ils peuvent y être solubilisés à $T < 100$ °C et 500 bar, même à forte concentration (> 50 % massique dans le CO₂) et quasiment indépendamment de leur masse molaire. Les polysiloxanes (ex : PDMS, polydiméthylsiloxane), les polyalcanoates (ex : poly(acétate de vinyle)) et, dans une moindre mesure, les polyéthers (ex : poly(oxyde de propylène)) sont solubles à faible concentration dans le CO₂ dense (typiquement < 10 % massique de polymère dans le CO₂) et pour des masses molaires faibles (typiquement < 10 000 g/mol). La plupart des autres polymères sont insolubles ou solubles à très faible concentration (< 1 % massique de polymère dans le CO₂) et pour des masses molaires très faibles. De manière empirique, il s'avère que le fluor augmente la solubilité des polymères en milieu CO₂ dense (la polarité de la liaison C-F, due à la forte électronégativité de l'atome de fluor, est responsable de

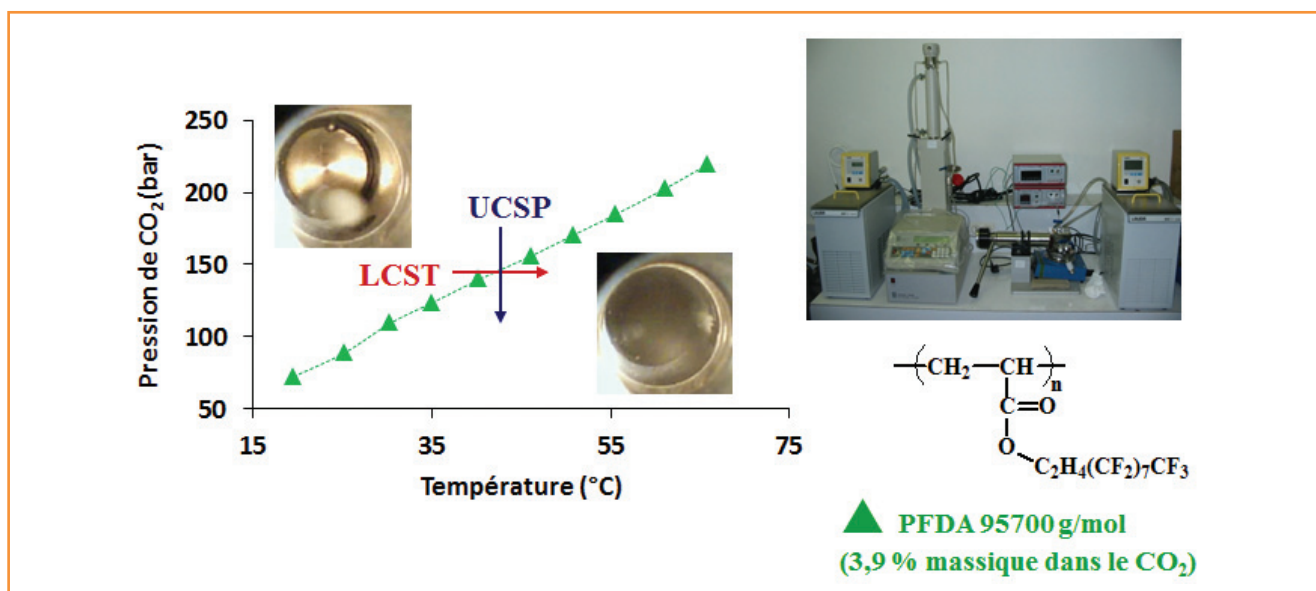


Figure 1 - Courbe de points de trouble pour le poly(acrylate de 1,1,2,2-tétrahydroperfluorodécyle) dans le CO₂ dense. La photographie représente le montage expérimental composé d'une cellule optique (fenêtre en saphir) haute pression à volume variable et d'une pompe seringue (ISCO) délivrant du CO₂ sous pression. La cellule optique est contrôlée en température par un circuit double enveloppe alimenté par un bain à circulation. À une température donnée, la pression de trouble est déterminée en variant le volume de la cellule, et donc la pression, de manière à observer visuellement une transition entre une solution transparente et un milieu trouble.

l'interaction avec la molécule de CO₂ comportant un atome de carbone δ^+ et deux atomes d'oxygène δ^-) et qu'un volume libre élevé (polymères de faible T_g) favorise la solubilité du polymère en milieu CO₂ dense. En outre, les polymères greffés sont plus solubles que leurs homologues linéaires.

Fractionnement des polymères

La solubilité sélective des polymères selon leur masse molaire a été mise à profit pour fractionner des polymères par extraction au CO₂ supercritique en utilisant un gradient de pression. À faible pression (donc à faible densité et faible pouvoir solvant), les oligomères de très faibles masses molaires sont extraits. En augmentant la pression, des oligomères de plus fortes masses molaires sont extraits. Ceci permet d'obtenir des fractions polymères de plus faible dispersité en masses molaires par rapport à l'échantillon de départ. Par exemple, un polyisobutylène de $M_n = 1\,274$ g/mol et de polydispersité $\bar{D} = 1,54$ a pu être fractionné à 50 °C, en augmentant la densité du CO₂ de 656 à 1 011 kg/m³, pour obtenir des échantillons de plus faible dispersité $\bar{D} < 1,04$ [5].

Mélanges de polymères

Lorsqu'on mélange des polymères immiscibles, on cherche généralement à obtenir une dispersion intime. Le CO₂ peut aider à cela grâce à son pouvoir plastifiant. Par exemple, pour un mélange 50/50 polystyrène/poly(méthacrylate de méthyle) PS/PMMA en extrudeuse à 200 °C, le PMMA est davantage plastifié par le CO₂ que le PS, ce qui diminue plus fortement la viscosité du PMMA. Il en résulte une réduction de taille des nodules de PMMA dispersés dans la matrice PS [6].

Moussage de polymères

La solubilité du CO₂ dans les polymères permet également d'effectuer du moussage en utilisant le CO₂ comme

agent porogène. Les paramètres opératoires (taux et vitesse de dépressurisation ΔP , $\Delta P/\Delta t$) et l'ajout d'agent de nucléation permettent de moduler la taille des pores (typiquement de 20 à 0,3 μm) [4]. Des matrices polymères bioactives poreuses, incorporant des protéines thermosensibles, ont pu être préparées en utilisant le CO₂ supercritique comme plastifiant et porogène [7].

Formation de particules polymères

Il existe un très grand nombre de procédés permettant la génération de particules micro- ou nanométriques en utilisant les fluides supercritiques [8]. Les polymères étant pour la plupart insolubles dans le CO₂ supercritique, la majorité des procédés repose sur le caractère non solvant du CO₂. Par exemple, le procédé de dispersion assistée par fluide supercritique (SEDS, « solution-enhanced dispersion by supercritical fluids »), consiste à co-injecter une ou plusieurs solutions de substrats (par exemple une solution d'un principe actif tel que le salmétérol utilisé dans le traitement de l'asthme et une solution de polymère hydroxypropylcellulose dans l'acétone) et un flux de CO₂ supercritique à travers une buse (par exemple une buse coaxiale trois voies pour chacune des trois solutions). Il en résulte des particules de taille inférieure à 10 μm constituées de l'excipient polymère chargé de principe actif.

Formation de revêtements assistée par CO₂

La capacité du CO₂ supercritique à diminuer la viscosité d'une solution polymère a aussi été mise à profit pour développer des procédés de pulvérisation pour former des revêtements. Ainsi le procédé UniCarb permet de générer par atomisation des gouttelettes d'environ 20-50 μm de diamètre tout en diminuant la quantité de solvant organique utilisée et en améliorant la coalescence du film et les performances du revêtement [9].

Modification de polymères assistée par CO₂ et nanocomposites

Le CO₂ étant à la fois capable de solubiliser des petites molécules et à imprégner les polymères, il présente un intérêt pour la modification chimique de polymères et la préparation de nanocomposites [10]. Ainsi, l'utilisation du CO₂ supercritique permet par exemple de modifier le polypropylène PP par greffage radicalaire avec l'anhydride maléique, à plus faible température que dans les procédés conventionnels (par extrusion réactive), ce qui permet de limiter les réactions secondaires de dégradation et d'améliorer la dispersion homogène du réactif dans la matrice à faible température. De plus, dans le cas de matrices polymères semi-cristallines telles que l'alcool polyvinylique, le CO₂ diffuse préférentiellement dans les zones amorphes, ce qui conduit à une modification sélective des domaines amorphes de la matrice tout en conservant les zones cristallines responsables des propriétés barrières aux gaz de ce type de polymère. Le CO₂ permet aussi d'imprégner des matrices polymères avec des précurseurs inorganiques [11]. Par exemple, le composé organométallique diméthyl(1,5-cyclooctadiène)platine PtMe₂(cod) dissous dans le CO₂ à 80 °C et 276 bar peut imprégner une matrice polymère fluorée NafionTM utilisée comme membrane conductrice de protons dans les piles à combustible. Le précurseur PtMe₂(cod) est ensuite réduit par traitement thermique pour former des nanoparticules de Pt de 2,6 nm dispersées de manière homogène dans la matrice (8 % massique de Pt dans la matrice polymère).

Procédés propres en milieux dispersés

Synthèse de tensioactifs CO₂-philes/CO₂-phobes

Le CO₂ est un solvant apolaire capable de solubiliser la plupart des petites molécules (amorceurs, monomères

et autres réactifs de faibles masses molaires), dites CO₂-philes, sauf si elles sont très polaires (les sels et l'eau sont insolubles dans le CO₂). En définitive, le CO₂ est un mauvais solvant pour la plupart des matériaux (polymères, oxydes métalliques), dits CO₂-phobes. Le corollaire est que la plupart des procédés mis en œuvre en milieu CO₂ sont des procédés hétérogènes. Ainsi, il est rapidement apparu nécessaire de s'intéresser à la stabilisation des interfaces. Ceci est possible en développant des tensioactifs adaptés au CO₂, c'est-à-dire procédant par stabilisation stérique puisque la stabilisation électrostatique est inopérante en raison de la faible constante diélectrique du CO₂. Il s'agit donc de concevoir des tensioactifs macromoléculaires capables de générer une barrière stérique aux interfaces en milieu CO₂ dense. À l'instar des tensioactifs hydrophiles/hydrophobes largement utilisés dans l'industrie en milieu aqueux, il convient donc de préparer des tensioactifs CO₂-philes/CO₂-phobes macromoléculaires pour développer des procédés en milieu CO₂ dense (figure 2).

La conception de la partie CO₂-phobe du tensioactif ne pose pas de difficulté particulière puisque la plupart des polymères sont CO₂-phobes. Le critère de sélection sera l'affinité de la partie CO₂-phobe avec la phase à disperser dans le CO₂. En revanche, le choix de la partie CO₂-phile se limite aux quelques polymères CO₂-philes (fluorés, siliciés, acétylés), ce qui présente une contrainte industrielle forte sur laquelle il reste à porter des efforts.

Les techniques récentes de polymérisation, telles que la polymérisation radicalaire contrôlée, permettent de synthétiser des polymères d'architectures variées. Nous avons montré que les copolymères à gradient sont avantageux par rapport à leurs homologues copolymères à blocs car ils sont solubles dans le CO₂ dense à plus faible pression (figure 3) [12].

Des modèles d'équations d'état existent pour prédire les courbes de points de trouble des polymères en milieu CO₂ dense. Par exemple, le modèle PC-SAFT (« perturbed chain-statistical association fluid theory ») a permis de prédire

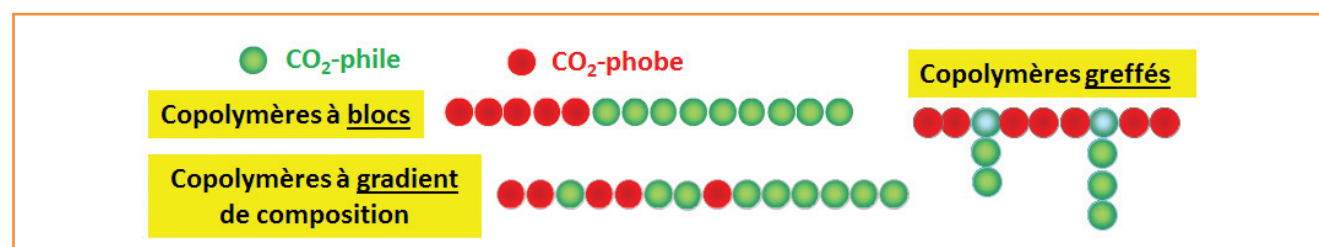


Figure 2 - Structures de tensioactifs macromoléculaires CO₂-philes/CO₂-phobes adaptés au CO₂ dense.

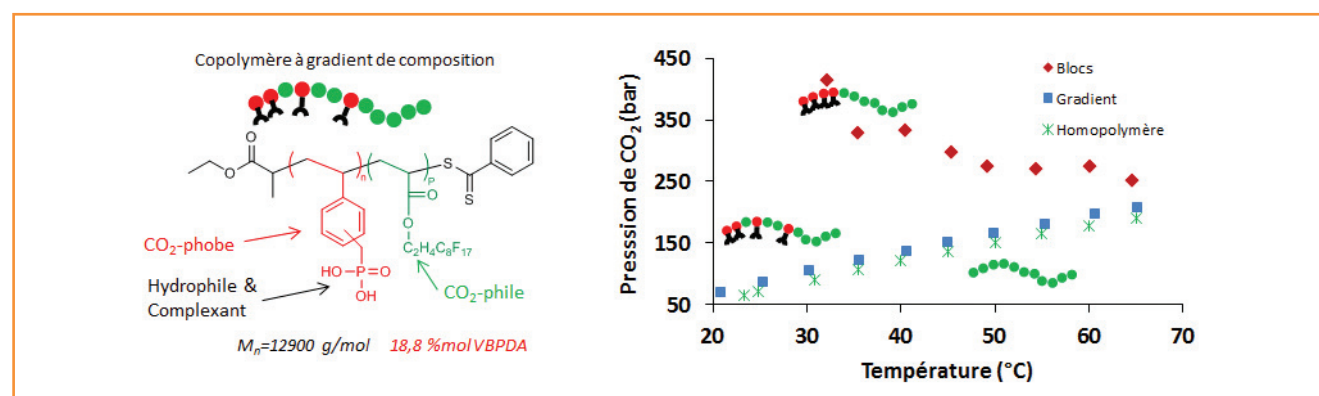


Figure 3 - Courbes de points de trouble de copolymères à gradient et à blocs.

avec succès les points de trouble de copolymères à blocs de type PEO-*b*-PDMS-*b*-PEO en utilisant comme seul paramètre ajustable un paramètre d'interaction binaire $k_{\text{PDMS-POE}}$ [13]. Ce modèle ne tient cependant pas compte de l'auto-assemblage des copolymères en milieu CO_2 dense.

L'autoassemblage des polymères en milieu CO_2 dense a été étudié par diffusion de rayonnements : diffusion dynamique de la lumière DDL ou DLS [14], diffusion des neutrons aux petits angles DNPA ou SANS [15], et diffusion des rayons X aux petits angles DXPA ou SAXS [16]. Les copolymères amphiphiles forment des micelles sensibles à la pression de CO_2 . En effet, en augmentant la pression de CO_2 , donc en améliorant son pouvoir solvant, on diminue le nombre d'agréga-tions des micelles pour conduire à une transition réversible micelles-unimères (figure 4).

L'activité interfaciale des copolymères amphiphiles en milieu CO_2 dense est également mise en évidence par un tensiomètre à goutte pendante. Par exemple, l'équation de Young-Laplace appliquée à une goutte d'eau formée dans une solution de copolymère POE-*b*-PPO-*b*-POE dans le CO_2 permet de déterminer la tension interfaciale entre l'eau et le CO_2 [17]. À 40 °C et 250 bar ($\gamma_{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}} = 12 \text{ mN/m}$), la tension interfaciale diminue avec la concentration en polymère pour atteindre un plateau vers 4 mN/m, signifiant la saturation de l'interface par le polymère amphiphile (figure 5).

Polymérisation en milieu CO_2 dense

La synthèse de polymère CO_2 -phile peut être conduite en solution dans le CO_2 dense. Ainsi des polymères fluorés ont été produits par polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT (« reversible addition-fragmentation chain transfer » : polymérisation par transfert de chaîne par addition-fragmentation réversible) [18] et RITP (« reverse iodine transfer polymerization » : polymérisation par transfert d'iode en mode inverse) [19]. Cependant, compte tenu de la bonne solubilité des monomères dans le CO_2 dense tandis que la plupart des polymères sont insolubles (CO_2 -phobes), le cas général consiste à pratiquer la polymérisation en dispersion : milieu réactionnel initialement homogène, nucléation et croissance de particules polymères insolubles dans le CO_2 et stabilisées stériquement par un polymère comportant une partie CO_2 -phile. Il est ainsi possible de produire des particules polymères micrométriques (typiquement 1-10 μm) ou nanométriques (typiquement 50-1 000 nm) apolaires (ex : PS) ou polaires (ex : poly(uréthane) [20], PHEMA [21]) (figure 6).

Dispersion de particules solides

Puisque les polymères amphiphiles permettent de constituer une barrière stérique CO_2 -phile, ils peuvent jouer le rôle de dispersant de particules solides dans le CO_2 dense. Ainsi, dans le contexte de la réduction des déchets dans l'industrie nucléaire, des nanoparticules d'oxyde de cérium CeO_2 , utilisées comme simulant inactif de particules d'oxyde de plutonium PuO_2 , ont pu être extraites de matrices contaminées (gants de boîtes à gants) par extraction en CO_2 dense assistée par des polymères PDMS-POE greffés ou à blocs en présence d'ultrasons [22].

Émulsification

Les petites molécules très polaires comme l'eau ou les liquides ioniques (ex : butyl méthyl imidazolium hexafluorophosphate, bmimPF₆) sont insolubles dans le CO_2 dense.

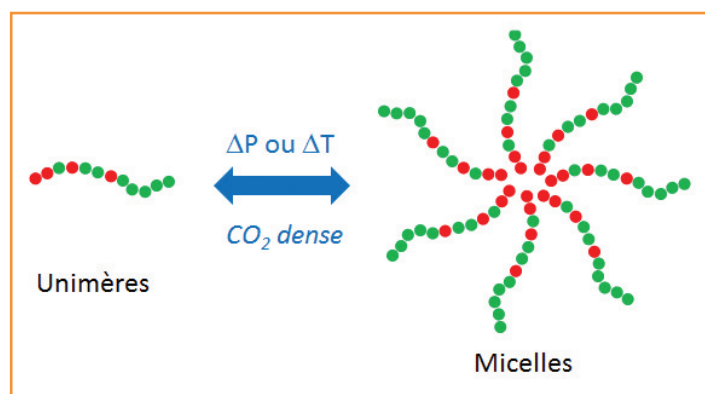


Figure 4 - Micellisation réversible de copolymères amphiphiles CO_2 -phobes/ CO_2 -philes en fonction de la pression ou de la température.

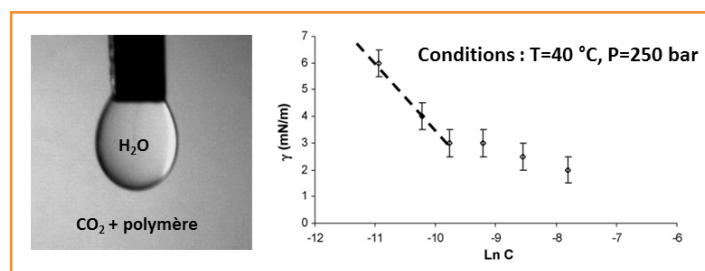


Figure 5 - Mesure de tension interfaciale eau/ CO_2 par la méthode de la goutte pendante.

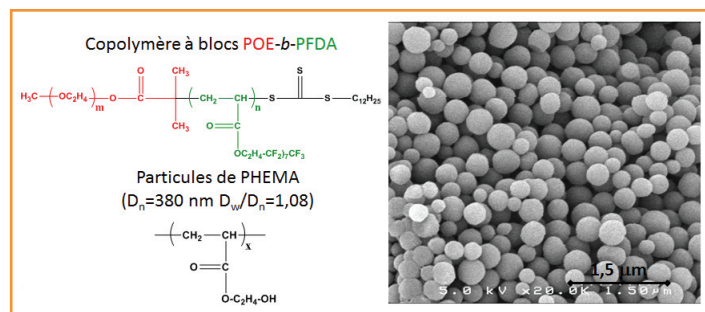


Figure 6 - Particules de poly(méthacrylate d'hydroxyéthyle) synthétisées par polymérisation en dispersion en milieu CO_2 .

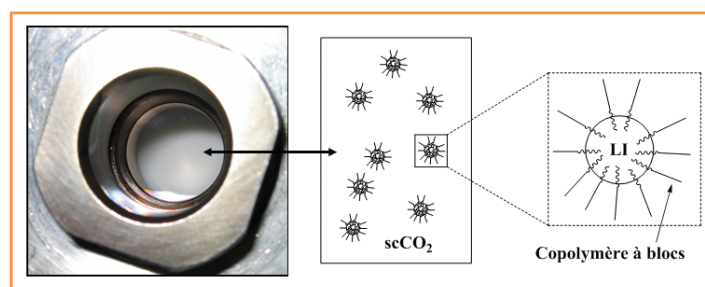


Figure 7 - Émulsion de liquide ionique (bmimPF₆) dans le CO_2 supercritique.

L'utilisation de copolymères amphiphiles CO_2 -solubles (ex : poly(oxyde d'éthylène)-*b*-PFDA) permet de former des émulsions eau-dans- CO_2 [23] et liquides ioniques-dans- CO_2 [24] (figure 7). À noter que le CO_2 dense acidifie l'eau (pH vers 2,9) et qu'il est capable de gonfler les liquides ioniques (diminution de la densité des liquides ioniques), ce qui contribue à diminuer leur viscosité. De manière intéressante, les émulsions

formées sont stimulables ; en effet, l'émulsion peut se former dès lors qu'on applique une pression de CO_2 supérieure à la pression de trouble du copolymère amphiphile, et inversement, on peut déstabiliser l'émulsion en diminuant la pression en-deçà de la valeur de pression de trouble du copolymère. Ces émulsions offrent des surfaces spécifiques élevées qui pourraient être mises à profit pour augmenter les vitesses de réactions/procédés limités par la diffusion. De plus, contrairement à un milieu macroscopiquement biphasique, ces émulsions peuvent être pompées, ce qui ouvre la voie à des procédés continus. Par rapport à des émulsions conventionnelles, ces émulsions dans le CO_2 supercritique ont l'avantage de présenter une faible viscosité et d'être stimulables en fonction de la densité du CO_2 , et donc de la pression et de la température.

Extraction par des copolymères amphiphiles complexants

L'extraction par CO_2 supercritique constitue une application historique du CO_2 . Cependant celle-ci se limite à l'extraction de composés solubles dans le CO_2 , ce qui en limite la portée puisque par exemple les ions métalliques sont insolubles dans le CO_2 . La conception de copolymères amphiphiles CO_2 -solubles porteurs de groupes complexants d'ions métalliques a rendu possible l'extraction d'ions cobalt à partir de matrice textile (contexte de décontamination dans l'industrie nucléaire) [25]. En effet, il a été montré qu'une microémulsion d'eau-dans- CO_2 , formée à partir d'un copolymère poly(vinyl benzyl phosphonique diacide-co-FDA) en présence d'une très faible quantité d'eau, permettait d'extraire jusqu'à 97 % du cobalt du support contaminé (figure 8).

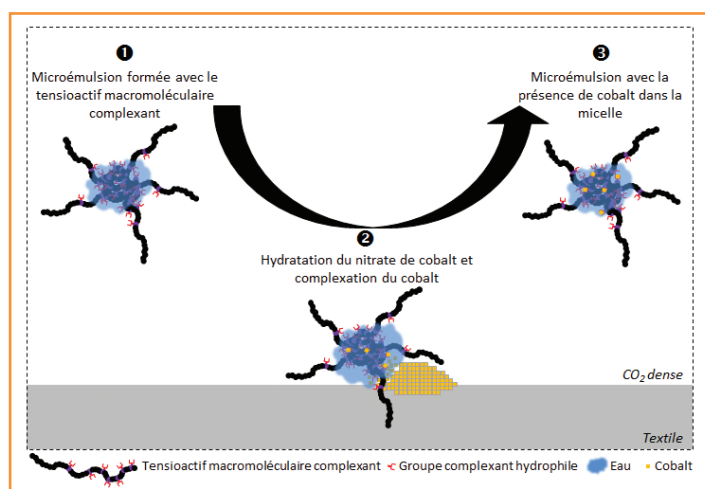


Figure 8 - Extraction d'ions cobalt par des tensioactifs macromoléculaires CO_2 -solubles complexants à partir d'une matrice textile contaminée.

Imprégnation avec des copolymères amphiphiles complexants

Les copolymères amphiphiles complexants CO_2 -solubles permettent de préparer des composés supramoléculaires par complexation d'ions métalliques. Ceux-ci sont de très bons vecteurs d'imprégnation en voie CO_2 dense. Par exemple, des ions Pd(II) ont pu être solubilisés dans le CO_2 dense par des copolymères du type poly(méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle-co-FDA). Ceci permet d'imprégner des matrices poreuses, telles que des silices mésoporeuses, par du Pd(II) en milieu CO_2 supercritique. Après réduction des ions

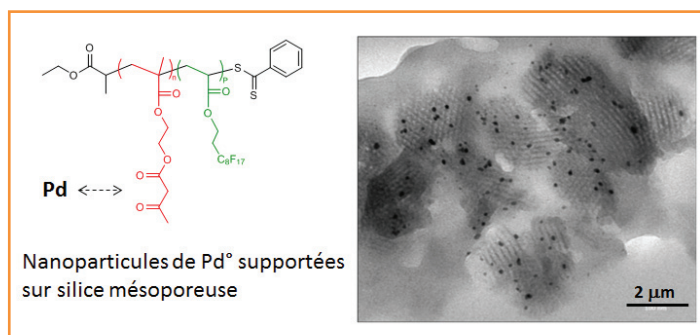


Figure 9 - Synthèse de catalyseur supporté Pd/SiO_2 par imprégnation en CO_2 supercritique assistée par des copolymères CO_2 -solubles.

métalliques par l'hydrogène H_2 , on obtient un catalyseur supporté constitué d'une matrice SiO_2 mésoporeuse contenant des nanoparticules de métal noble Pd^0 distribuées de manière homogène dans les mésopores (figure 9) [26].

Recyclage de métaux nobles à partir de catalyseurs supportés

Une problématique actuelle réside dans la gestion des métaux nobles et critiques qui sont de plus en plus utilisés et nécessitent le développement de procédés de recyclage. L'extraction de ces métaux par voie CO_2 dense assistée par des copolymères amphiphiles complexant CO_2 -solubles constitue une stratégie attractive. Des premiers résultats nous ont permis d'extraire jusqu'à environ 40 % de palladium à partir de catalyseur Pd supporté sur alumine, sans altération du support Al_2O_3 . Ces résultats préliminaires très prometteurs méritent sans aucun doute de poursuivre dans cette voie pour répondre aux enjeux environnementaux grandissant.

Conclusions

Le CO_2 dense (liquide ou supercritique) constitue un fluide très attractif pour développer de nouveaux procédés propres en lien avec les polymères. Le CO_2 dense est soluble dans un grand nombre de polymères où il joue le rôle de plastifiant. Sa capacité à diminuer la température de transition vitreuse T_g et la température de fusion T_f des polymères, et à diminuer leur viscosité, est mise à profit dans la mise en forme des polymères, dans leur modification chimique et la préparation de matériaux composites. Dans la très grande majorité des cas, le CO_2 dense est un non-solvant des polymères, ce qui conduit à préparer des particules polymères par des procédés anti-solvant. La conception de polymères CO_2 -solubles, amphiphiles CO_2 -phobes/ CO_2 -philes (capables de former des micelles et de stabiliser des émulsions), fonctionnels (ex : complexant) ouvre la voie à de nombreux procédés propres en milieu CO_2 dense assistés par ces polymères : synthèse de particules polymères (ex : polymérisation en dispersion), extraction, décontamination, imprégnation, fonctionnalisation de matériaux. Les champs d'application sont immenses pour ces nouvelles combinaisons CO_2 dense/polymères. Les réglementations de plus en plus sévères sur l'utilisation des solvants organiques devraient à moyen/long terme permettre à ces nouveaux procédés et produits basés sur le solvant vert CO_2 et les polymères de trouver toute leur place dans une chimie durable tant attendue par la société, pour la plus grande satisfaction des prochaines générations.

Références

- [1] Anastas P.T., Warner J.C., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, **1998**, p. 30.
- [2] Anastas P.T., Zimmerman J.B., Design through the twelve principles of green engineering, *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, *37*, p. 91A.
- [3] Lacroix-Desmazes P., *Les latex synthétiques : élaboration et applications*, J.-C. Daniel, C. Pichot, Tec & Doc/Lavoisier, **2006**, p. 911-933.
- [4] Tomasko D.L., Li H., Liu D., Han X., Wingert M.J., James Lee L., Koelling K.W., A review of CO₂ applications in the processing of polymers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, *42*, p. 6431.
- [5] Clifford A.A., Bartle K.D., Gelebart I., Zhu S., Fractionation of polymers using supercritical fluid extraction, *J. Chromatogr. A*, **1997**, *785*, p. 395.
- [6] Kazarian S.G., Polymer processing with supercritical fluids, *Polym. Sci., Ser. C*, **2000**, *42*, p. 78.
- [7] Woods H.M., Silva M.M.C.G., Nouvel C., Shakesheff K.M., Howdle S.M., Materials processing in supercritical carbon dioxide: surfactants, polymers and biomaterials, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, p. 1663.
- [8] Jung J., Perrut M., Particle design using supercritical fluids: literature and patent survey, *J. Supercrit. Fluids*, **2001**, *20*, p. 179.
- [9] Hay J.N., Khan A., Review environmentally friendly coatings using carbon dioxide as the carrier medium, *J. Mater. Sci.*, **2002**, *37*, p. 4743.
- [10] Nalawade S.P., Picchioni F., Janssen L.P.B.M., Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: processing aspects and applications, *Prog. Polym. Sci.*, **2006**, *31*, p. 19.
- [11] Zhang Y., Erkey C., Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: a review, *J. Supercrit. Fluids*, **2006**, *38*, p. 252.
- [12] Ribaut T., Oberdisse J., Annighofer B., Fournel B., Sarrade S., Haller H., Lacroix-Desmazes P., Solubility and self-assembly of amphiphilic gradient and block copolymers in supercritical CO₂, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115*, p. 836.
- [13] Stoychev I., Piter F., Kleiner M., Clerc S., Ganachaud F., Chirat M., Fournel B., Sadowski G., Lacroix-Desmazes P., Phase behaviour of poly(dimethylsiloxane)-poly(ethylene oxide) amphiphilic block and graft copolymers in compressed carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids*, **2012**, *62*, p. 211.
- [14] André P., Lacroix-Desmazes P., Taylor D.K., Boutevin B., Solubility of fluorinated homopolymer and block copolymer in compressed CO₂, *J. Supercrit. Fluids*, **2006**, *37*, p. 263.
- [15] Ribaut T., Oberdisse J., Annighofer B., Stoychev I., Fournel B., Sarrade S., Lacroix-Desmazes P., SANS study of the self-organization of gradient copolymers with ligand groups in supercritical CO₂, *Soft Matter*, **2009**, *5*, p. 4962.
- [16] Gasc F., Corso B., Causse J., Lacroix-Desmazes P., Study of self-association of gradient copolymers in supercritical CO₂ thanks to synchrotron and in-house small-angle X-rays scattering measurements, *J. Supercrit. Fluids*, **2016**, *114*, p. 26.
- [17] Galy J., Sawada K., Fournel B., Lacroix-Desmazes P., Lagerge S., Persin M., Decontamination of solid substrates using supercritical carbon dioxide: application with trade hydrocarbonated surfactants, *J. Supercrit. Fluids*, **2007**, *42*, p. 69.
- [18] Ribaut T., Lacroix-Desmazes P., Fournel B., Sarrade S., Synthesis of gradient copolymers with complexing groups by RAFT polymerization and their solubility in supercritical CO₂, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2009**, *47*, p. 5448.
- [19] Bouilhac C., Chirat M., Joly-Duhamel C., Lacroix-Desmazes P., Reverse iodine transfer polymerization (RITP) of 1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecylacrylate in supercritical carbon dioxide, *Macromol. Chem. Phys.*, **2013**, *214*, p. 2259.
- [20] Renault B., Cloutet E., Lacroix-Desmazes P., Cramail H., Synthesis of polyurethane-poly(1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate) particles in supercritical carbon dioxide, *Macromol. Chem. Phys.*, **2008**, *209*, p. 535.
- [21] Ma Z., Lacroix-Desmazes P., Dispersion polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate stabilized by a hydrophilic/CO₂-philic poly(ethylene oxide)-*b*-poly(1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate) (PEO-*b*-PFDA) diblock copolymer in supercritical carbon dioxide, *Polymer*, **2004**, *45*, p. 6789.
- [22] Fournel B., Stoychev I., Ribaut T., Lacroix-Desmazes P., Ruiz J.C., Sarrade S., Study of an innovative nuclear process based on dense CO₂: application to decontamination and Pu recovery, *Waste Management Conference 2010, Proceedings WM2010*, 7-11 mars **2010**, Phoenix (E.-U.), www.wmsym.org/archives/2010/pdfs/10394.pdf
- [23] Ma Z., Lacroix-Desmazes P., Synthesis of hydrophilic/CO₂-philic poly(ethylene oxide)-*b*-poly(1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate) PEO-*b*-PFDA block copolymers via controlled radical polymerizations and their properties in liquid and supercritical carbon dioxide, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2004**, *42*, p. 2405.
- [24] Lacroix-Desmazes P., Hesemann P., Boutevin B., Moreau J.J.E., Fluorinated block copolymer as steric stabilizer for the formation of ionic liquid-in-compressed carbon dioxide emulsions, *10th European meeting on supercritical fluids, Proceedings (ISASF)*, Colmar, 12-14 dec. **2005**, www.isasf.net/fileadmin/files/Docs/Colmar/Paper/P14.pdf
- [25] Chirat M., Ribaut T., Clerc S., Charton F., Fournel B., Lacroix-Desmazes P., Extraction of cobalt ion from textile using a complexing macromolecular surfactant in supercritical carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, *52*, p. 538.
- [26] Gasc F., Clerc S., Gayon E., Campagne J.-M., Lacroix-Desmazes P., Supercritical CO₂-mediated design of Pd supported catalysts using an amphiphilic functional copolymer, *J. Supercrit. Fluids*, **2015**, *105*, p. 136.



Patrick Lacroix-Desmazes

est directeur de recherche au CNRS dans l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM)* où il dirige l'équipe « Ingénierie et Architectures Macromoléculaires » (IAM).

* Institut Charles Gerhardt, UMR 5253 CNRS, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Université de Montpellier, 8 rue de l'École Normale, F-34296 Montpellier Cedex 5.
Courriel : patrick.lacroix-desmazes@enscm.fr



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

Tous les Bup de 1907 à ce jour
en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle
avec impression papier trimestrielle



Consultation du Bup en ligne
par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2012
- ◆ Pour les abonnés : 2013 → 2017



Un congrès organisé chaque année
par une académie différente



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

Espace Labo
Textes statutaires et documents
Gestion du laboratoire...

Espace Collège
Programmes
Liens intéressants

Espace Lycée
Enquêtes
Programmes...

Documents thématiques
Autour de la classification périodique
Métrologie...

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61 - secretariat.national@udppc.asso.fr