

L'actualité chimique

Le journal de la Société Chimique de France
Octobre-Novembre 2017 - N° 422-423

LES POLYMÈRES
FAÇONNENT LE FUTUR



Société Chimique de France





IPC : l'innovation et la R&D au service de la plasturgie et des composites

Rencontre avec Bertrand Fillon, Directeur Général de la Recherche d'IPC (Innovation Plasturgie et Composite), le centre technique industriel dédié à la plasturgie et aux composites.

IPC est le dernier centre technique industriel à avoir vu le jour. Pouvez-vous nous en dire plus ?

IPC a été créé fin décembre 2015. Jusque là et contrairement à de nombreuses autres filières industrielles, le secteur de la plasturgie et des composites, qui représente plus de 3000 entreprises, n'avait pas de centre technique dédié. Les centres indépendants existants ont depuis été intégrés à IPC: IPC Alençon, IPC Laval, IPC Oyonnax, IPC Chambéry et dernièrement IPC Clermont-Ferrand qui a rejoint IPC suite à une récente intégration. L'objectif derrière la création d'IPC était principalement de fédérer et de rassembler toutes ses entités sous une même tutelle, avec une organisation commune et optimisée. Aujourd'hui, les 5 sites d'IPC regroupent environ 130 personnes et disposent d'un budget de 14 millions d'euros pour l'année 2017. Enfin, en notre qualité de centre technique, nous percevons un financement issu d'une taxe payée par nos membres et qui représente une partie minime de notre budget.

Quel est le périmètre d'action d'IPC ?

Notre champ d'intervention couvre trois axes principaux :

- la prestation qui est une collaboration directe avec un industriel sur une activité couverte par un nos 5 centres (40% de notre activité totale) ;
- l'action collective qui apporte des réponses au niveau d'un besoin produit et/ou procédé pour les industriels sur le court et moyen terme ;

- les projets collaboratifs qui peuvent être financés par l'Europe ou l'État. Pour les projets européens, nous percevons 100% du financement, alors que pour les projets nationaux, nous recevons entre 40° et 50% des financements que nous complétons avec la taxe. Ce sont généralement des projets avec une maturité technologique (TRL) comprise entre 3 et 7.

Votre cœur de métier est exclusivement l'innovation et la R&D. Comment cela se traduit-il ?

La raison d'être d'IPC est d'améliorer la compétitivité et la performance de l'industrie nationale en misant sur l'innovation et la mise a disposition de moyens technologiques. Nous avons pour ambition d'être le leader des technologies dédiées à la plasturgie et aux composites en Europe. Nous accompagnons donc les entreprises dans cette démarche d'amélioration continue et d'innovation.

Plus particulièrement sur les prestations, il y a une relation classique de client et de fournisseur. Pour les actions collaboratives, les membres du consortium bénéficient des résultats, alors que pour les actions collectives, tous les industriels qui s'acquittent de la taxe pourront avoir accès aux résultats. À cela s'ajoutent des missions d'intérêt général de veille technologique que nous mettons à la disposition des industriels. Nous réalisons aussi un travail au niveau des normes et de leur intégration dans le monde industriel.

Dans cette optique, vous avez identifié six axes stratégiques. Quels sont-ils ?

Ces axes ont pour objectif de répondre à une problématique commune : « comment rendre les pièces de plastiques plus intelligentes en travaillant sur les processus, les matériaux et leur interface ? » Cela passe par :

- le développement de matériaux fonctionnels avancés ;
- le développement de procédés de fabrication alternatifs ;
- le développement de procédés de fabrication à haute valeur ajoutée ;
- le développement de technologies pour des produits intelligents ;
- la promotion de l'éco-plasturgie ;
- l'émergence d'une industrie 4.0 qui s'appuie sur la simulation pour atteindre le zéro défaut.

Pour atteindre ces objectifs, IPC mise principalement sur le déploiement de projets collaboratifs.

Et pour conclure ?

IPC accompagne et prépare les industriels à adapter leurs nouveaux produits aux besoins et attentes du marché afin qu'ils puissent se positionner comme des leaders aussi bien au niveau européen que mondial. ■

RÉDACTION

Rédactrice en chef par intérim :

Gilberte Chambaud

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Chef de rubrique, Collection « Chimie et » :

Minh-Thu Dinh-Audouin

Rédactrice en chef honoraire :

Rose Agnès Jacques

Secrétariat : Martine Maman

Webmestre : Pierre Miquel

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Séverine Bléneau-Serdel, Enseignement et formation : Katia Fajerberg, TP : Xavier Bataille, Industrie : Joël Barrault, Histoire de la chimie : Danielle Fauque, Un point sur : Jean-Pierre Foulon, Chimie des aliments et du goût : Hervé This, En bref : Séverine Bléneau-Serdel et Roselyne Messal, Actualités de la SCF et Agenda : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction :

J. Belloni, E. Bordes-Richard, C. Cartier dit Moulin, P. Colomban, C. de Novion, J. Fournier, Y. Génisson, A. Hervé, N. Jaffrezic, T. Hamaïde, F. Launay, J. Livage, V. Marvaud, M.-T. Ménager, C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, H. Toulhoat, L. Valade, P. Walter, S. Younes

Partenariat : CNRS, Fondation Internationale de la Maison de la Chimie

Publication analysée ou indexée par :

Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ÉDITION : Société Chimique de France

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

adhesion@societechimiquedefrance.fr

Tél. : 01 40 41 71 60/66

Rédaction : 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - www.lactualitechimique.org

redaction@lactualitechimique.org

Directrice de la publication : Gilberte Chambaud,

présidente de la Société Chimique de France

Imprimerie : N. Fortin & ses fils imprimeurs 94800

Villejuif

Maquette articles : Redouane Sahih

sahih.redouane@gmail.com

Maquette hors articles : Mag Design

mag.design@me.com - www.magdesign.fr

ISSN version papier 0151 9093

ISSN version électronique 2105 2409

PUBLICITÉ

FFE, 15 rue des Sablons, 75016 Paris

Tél. : 01 53 36 20 40 - www.ffe.fr

Index des annonceurs : p. 133

© SCF 2017 - Tous droits réservés

Dépôt légal : octobre 2017

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2017 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Abonnement papier + électronique

Particuliers : France 105 € - Étranger 110 €

Institutions : France 205 € - Étranger 220 €

Lycées : France 120 € - Étranger 140 €

Abonnement électronique seul (France/Étranger)

Particuliers : 55 € - **Institutions :** 155 € - **Lycées :** 70 €

Membres de la SCF : abonnement inclus

dans la cotisation ou à tarif préférentiel

Abonnement : SCF, Martine Maman

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61

abonnement@lactualitechimique.org

Prix de vente au numéro : 20 € (port inclus)



Aux chimistes allemands

La fin du siècle des Lumières voit le développement extraordinaire de la chimie avec l'abandon de la théorie du phlogistique mise en pièces par Antoine-Laurent de Lavoisier et l'avènement, au début du XIX^e siècle, de la chimie moderne portée par les écoles française, anglaise, allemande et suédoise qui communiquaient entre elles de manière parfois spectaculaire comme la venue en 1813 à Paris – en plein blocus continental – de sir Humphry Davy pour recevoir un prix de l'Académie des sciences !

Ces échanges ne se limitaient pas seulement aux savants, mais aussi à des jeunes gens qui portaient se former au contact des meilleurs chimistes de l'époque : Erasmus avant Erasmus ! Ainsi, grâce à une bourse du Grand Duché de Hesse-Darmstadt – entité membre de la Confédération germanique –, le jeune Justus Liebig vint se frotter en 1822 à la fine fleur des chimistes parisiens : Louis Joseph Gay-Lussac (grand ami d'Alexander von Humboldt), Louis Jacques Thénard et Jean-Baptiste Biot, mais aussi de Georges Cuvier, Etienne Geoffroy Saint-Hilaire, Pierre Louis Dulong et Nicolas Clément du Conservatoire des Arts et Métiers. Étudiant-chercheur (cela existait déjà !) dans le laboratoire privé de Gaultier de Claubry, il rentre finalement dans le laboratoire privé de Gay-Lussac à l'Arsenal. Ses deux années parisiennes lui permirent de soutenir en 1823 un doctorat *in absentia* de l'Université d'Erlangen. Il se voit ainsi nommé en 1824 à l'Université de Giessen où il y crée un laboratoire dédié à l'enseignement *pratique* de la chimie, outil illustrant le continuum de la recherche en chimie, prémisses de la dualité « science et industrie » de la chimie qui va faire école.

Liebig offre à l'un de ses élèves, August Wilhelm Hoffmann, alors enseignant à l'Université de Bonn, d'animer en Angleterre (1845) un centre d'enseignement semblable à celui de Giessen, financé par deux anciens élèves, John Lloyd Bullock et John Gardner, et parrainé par le Prince Albert : le Royal College of Chemistry. Une « success story » qu'il développera pendant vingt ans avec l'intégration de cette institution dans ce qui deviendra l'Imperial College et le conduira, de 1861 à 1863, à être président (mais oui !) de la Chemical Society of London... ancêtre de la Royal Society of Chemistry. Il retourne en 1864 sur le continent et se voit offrir une chaire universitaire à Bonn et une autre à Berlin, qu'il choisit finalement en 1865. Professeur de chimie et directeur du laboratoire de chimie s'inspirant du laboratoire de Giessen et de sa propre expérience londonienne, il poursuit ses travaux en chimie organique, mais nourri de l'expérience de la Chemical Society of London, il œuvre activement à la création de la Deutsche Chemische Gesellschaft zu Berlin en 1867, dont il sera le premier président.

Coïncidence ou pas, la Confédération germanique, formée lors du congrès de Vienne, est dissoute en 1866 à la suite de la guerre austro-prussienne et, à l'initiative du ministre-président de Prusse, Otto von Bismarck, la Confédération de l'Allemagne du Nord est instaurée : l'Allemagne existe et se devait d'avoir une société chimique !

Il est à noter qu'en ce milieu de XIX^e siècle et en l'espace de 35 ans, six des sociétés chimiques actuelles ont pris racine. Les organisations pré-décesseurs de la Royal Society of Chemistry remontent à 1841, de la Société chimique française à 1857, de la Czech Chemical Society à 1866, de la Deutsche Chemische Gesellschaft à 1867, de la D.I. Mendeleev Chemical Society à 1868, de l'American Chemical Society à 1876. Ceci reflète l'impact vital et bénéfique des grandes découvertes scientifiques qui ont eu lieu au tournant de ce demi-siècle et qui ont largement modelé la chimie, devenue une science centrale et l'industrie des industries.

La Deutsche Chemische Gesellschaft (DChG) a joué un rôle important dans le développement de la chimie pendant la période couverte par la Confédération allemande du Nord puis l'Empire allemand. Par une politique visionnaire en science et technologie (bien soutenue par une indemnité de guerre de 5 milliards de francs-or !), l'Allemagne a considérablement développé son réseau d'Universités et de Technische Hochschulen, ferments d'une dynamique industrielle qui supplantera rapidement les industries chimiques britanniques et françaises. De manière concomitante, la DChG voit apparaître en 1877 la « Verein Analytischer Chemiker » qui, de « Deutsche Gesellschaft für Angewandte Chemie » (dont le journal s'intitule... *Angewandte Chemie*) en « Verein Deutscher Chemiker » (VDCh), entretiendra des liens forts avec la DChG, comme de partager à Berlin-Tiergarten la Hofmann Haus, détruite en plusieurs étapes au cours de la Seconde Guerre mondiale par la RAF, injuste retour...

Il faudra attendre 1949 pour assister à la fusion de ces deux sociétés pour constituer la GDCh, présidée par Karl Ziegler (1949-1951), puis 1953 pour voir la création d'une « Chemische Gesellschaft » en République démocratique d'Allemagne... et 36 ans de plus pour assister à sa dissolution et au renforcement de la GDCh (Gesellschaft Deutscher Chemiker), première association de chimistes d'Europe continentale. Au cours des trois dernières décades, la GDCh a joué un rôle majeur dans la constitution du réseau européen des sociétés chimiques, maintenant EuCheMS, et le développement d'un ensemble homogène de revues européennes, ChemPubSoc Europe. Pour tout cela, disons « zu deutschen Chemikern », merci !

Igor Tkatchenko



Éditorial	1
Aux chimistes allemands, par I. Tkatchenko	1
Clin d'œil étymologique	4
À propos du quartz, par P. Avenas	4
Chroniques	5
Recherche et transition énergétique : quel chantier !, par J.-C. Bernier	5
Le grain de sel du réseau RJ-SCF	8
Les jeunes chimistes créent leur réseau international, par S. Carencio	8
À propos de	9
Séoul 1988 : l'analyse qui renversa l'idole, par P. Arpino	9



Polymères de demain, boosters d'innovations

15-126

Coordinateurs : **Thierry Hamaide** et **Henri Cramail**

Couverture :

Solar Impulse 1, © Stéphane Gros - Solvay. Voiture et panneaux solaires, © Plastics Europe. Prothèse, © Alexandr Mitiuc - Fotolia.com.

Conception graphique Mag Design - www.magdesign.fr

Introduction	15
Les polymères, véritables boosters d'innovation pour les applications de demain, par J.-M. Pujol, T. Hamaide et H. Cramail	15
Croissance et valorisation des matières plastiques à l'horizon 2020, par M. Loubry	20
Glossaire	23
Des polymérisations toujours plus performantes et innovantes	24
Les polyoléfines, des matériaux toujours aussi innovants, par V. Monteil et C. Boisson	24
Les silicones : état de l'art et nouveaux défis pour leur industrie, par J.-M. Francès	33
Ces élastomères qui prennent soin de nous, par B. Gabrielle	41
L'extrusion réactive : une voie privilégiée pour la synthèse de nouveaux matériaux polymères et composites, par V. Bounor-Legaré, F. Becquart et F. Fenouillot	47
Chromatographie d'exclusion stérique multi-détection : détermination des grandeurs macromoléculaires, par L. Picton et D. Le Cerf	59
Des fibres de polyéthylène au service de la protection : DuPont™ Tyvek® fête ses 50 ans, par R. Messal	65
Des polymérisations et des polymères mieux éco-conçus	68
Polymères biosourcés : principaux enjeux et perspectives, par L. Avérous, S. Caillol et H. Cramail	68
Polymères et CO ₂ supercritique, par P. Lacroix-Desmazes	76
Les plastiques recyclés dans l'automobile : quelles perspectives ?, par F. Viot	83

Merci à Thierry Hamaide et Henry Cramail d'avoir piloté ce numéro consacré aux polymères qui fera référence. La science des polymères a moins d'un siècle, et pourtant on les retrouve aujourd'hui dans tous les secteurs d'activité : l'énergie, les transports, la santé, l'habitat, les sports et loisirs, les nouvelles technologies... Les chimistes jouent un rôle majeur dans l'élaboration et le développement de ces matériaux, sources d'innovations incontournables, notamment en leur donnant des propriétés très élaborées. Ils offrent des solutions aux enjeux majeurs de notre planète et aux « rêves de demain ».

La Rédaction

Des polymères aux fonctions multiples

90

Dispersions de colloïdes polymères fonctionnels, stimulables pour des applications avancées,
par **M. Save**, **V. Héroguez** et **E. Cloutet**

90

Polymères et interactions avec les milieux biologiques, par **J. Nicolas**, **E. Garanger** et **S. Lecommandoux**

99

Les polymères conducteurs électroniques : de la chimie aux dispositifs électroactifs, par **P.-H. Aubert**, **C. Plesse**,
F. Vidal et **C. Chevrot**

105

La simulation atomistique de polymères amorphes : application à la conception d'une membrane
pour piles à combustible, par **F. Godey**, **A. Fleury** et **A. Soldera**

115

Polymères et enseignement

122

Du bon usage du degré de polymérisation en nombre, par **T. Hamaide**, **L. Fontaine** et **J.-L. Six**

122

En bref

127

Livres et médias

131

Agenda

134

Actualités de la SCF

135

Un point sur

143

Fiche n° 52 : L'astate-211 pour la radiothérapie vectorisée des cancers, par **F. Guérard**

143



7th EuCheMS Chemistry Congress

Molecular frontiers and global challenges

ACC LIVERPOOL, UK
26–30 August 2018

www.euchems2018.org



À propos du quartz

Les noms *quartz* en français et en anglais, *cuarzo* en espagnol, sont empruntés à l'allemand *Quarz*, de même sens, attesté au XIV^e siècle dans les régions minières d'Allemagne. *Quarz* est sans doute une déformation de *Querg*, variante ancienne de *Zwzeg*, « nain », en référence au lutin de



Le quartz, ou cristal de roche, est constitué de silice (SiO₂) cristallisée.

la mythologie germanique qui hantait les mines souterraines, le Kobold... dont le nom a été donné au *cobalt*, et indirectement au *nickel* (cf. L'Act. Chim. n° 386, juin 2014, À propos du nickel), ainsi probablement qu'au *quartz*, l'un des plus beaux minéraux que trouvaient les mineurs. L'autre nom du quartz est *cristal de roche*.

De l'eau gelée en glace... à la galerie des glaces !

L'expression *cristal de roche* remonte à l'Antiquité puisque Pline l'Ancien appelait déjà ce minéral *crystallus*, nom qui désignait aussi la glace (l'eau gelée). *Crystallus* est lui-même un emprunt au grec *krustallos*, d'abord le nom de la glace, du grec *kruos*, « froid » (cf. l'élément *cryo-* en français), puis par métaphore le nom du cristal de roche. L'évolution sémantique a donc été : la glace, puis le cristal de roche qui lui ressemble, puis, au-delà du quartz, tout cristal en minéralogie. Ensuite, on a nommé *cristal* le verre au plomb, qui a la transparence et l'éclat des plus beaux cristaux.

Le quartz se nommait aussi *terre vitrifiable*, car il servait depuis l'Antiquité à fabriquer le verre (en latin *vitrum*), et plus tard les vitres et les miroirs, et un grand miroir s'appelle... une glace (comme par effet miroir !).

Du quartz au silicium

Dans la *Nomenclature chimique* de 1787, les auteurs décident de « substituer la silice au quartz, à la terre vitrifiable, en laissant le mot *silex* en possession de représenter l'espèce déjà très composée dont on fait les pierres à fusil. » Ce texte crée donc le mot *silice* à partir de *silex*, *silicis*, le nom latin du silex. On savait en effet que le quartz était la forme la plus pure et la mieux cristallisée de l'oxyde d'un nouvel élément, cet oxyde composant l'essentiel du silex.

Ce nouvel élément n'a été obtenu qu'en 1824 par Berzelius, et il faut attendre les années 1830 pour que la formule chimique correcte, SiO₂, soit établie pour la silice, d'après laquelle le chimiste anglais H. Davy avait proposé en 1808 le nom *silicium*, avec la désinence *-ium* d'un métal. Ce nom a été adopté dans la plupart des langues, mais pas en anglais où, à l'instigation d'un autre chimiste anglais, Th. Thomson, on a préféré le nom *silicon*, le silicium n'étant en effet pas un métal mais un métalloïde. De ce fait, il ne faudra pas confondre en anglais *silicon* et *silicone* (cf. tableau).

latin	français	espagnol	anglais	allemand
<i>silex, silicis</i>	<i>silex</i>	<i>silex</i>	<i>flint</i>	<i>Feuerstein</i>
-	<i>silice</i>	<i>silice</i>	<i>silica</i>	<i>Kieselerde</i>
-	<i>silicium</i>	<i>silicio</i>	<i>silicon</i>	<i>Silizium</i>
-	<i>silicone</i>	<i>silicona</i>	<i>silicone</i>	<i>Silikon</i>

Le compagnon étymologique du silicium, l'aluminium

La silice et l'alumine sont les deux constituants principaux de la croûte terrestre, souvent sous forme d'aluminosilicates, d'où le nom de *sial* (Si + Al) parfois donné à cette partie de la Terre. Il se trouve que les étymologies de *silicium* et *aluminium* ont des analogies :

- *silicium* remonte au nom du silex, *aluminium* remonte au nom d'un autre minéral exploité depuis l'Antiquité, l'alun, en latin *alumen*, *aluminis*, dont le constituant principal est le sulfate d'aluminium ;

- c'est dans la *Nomenclature* de 1787 qu'apparaît le terme *silice*, et qu'est mentionné aussi le nom de l'*alumine*, identifiée, comme l'était la silice, à l'oxyde d'un nouvel élément ;
- enfin en 1808, Davy propose à la fois les noms *silicium* et *aluminium*, puis très vite *aluminium*, adopté dans quasiment toutes les langues, même en anglais, s'agissant cette fois sans conteste d'un métal.

Autre point commun entre ces deux éléments, leur importance technologique : l'aluminium dans la construction des avions, le silicium dans le photovoltaïque et surtout dans les semi-conducteurs du monde de l'informatique, comme en témoigne le nom de la *Silicon Valley*.

Un peu de latin-fiction dans l'épilogue

L'expression *in silico* est apparue vers 1990 dans des publications en anglais, pour qualifier un résultat de biologie obtenu par modélisation numérique, c'est-à-dire « dans le silicium », et non pas *in vivo*, « dans le vivant », ou *in vitro*, « dans le verre (des éprouvettes ou boîtes de Petri) ». *In vivo* et *in vitro*, c'est bien du latin, *vivo* et *vitro* étant des formes (l'ablatif) de *vivum* et *vitrum*, mais *in silico* est un néologisme, plutôt surprenant pour un francophone qui dériverait plus logiquement *in silicio* de *silicium* considéré comme du latin. Un anglophone au contraire, pour qui le silicium se dit *silicon*, pourrait penser à un latin *silico*, *-onis* (comme l'anglais *carbon* est formé sur le latin *carbo*, *-onis*), mais alors l'expression latine serait *in silicone*, qu'il ne faudrait pas prendre pour « dans le silicone »...



Les études dites *in silico* sont réalisées sur ordinateur, dont les composants actifs sont à base de silicium.

En définitive, il faut supposer un latin scientifique *silicum*, « silicium » : l'expression *in silico* se construit alors logiquement, comme *in vitro* sur le latin *vitrum*, « verre » (où l'on trouve déjà, ironie de la chimie, beaucoup de silicium !).



Pierre Avenas a été directeur de la R & D dans l'industrie chimique.

Courriel : pier.avenas@orange.fr

Recherche et transition énergétique : quel chantier !

La transition énergétique dépend de plusieurs facteurs : économiques, géopolitiques, sociétaux, technologiques et scientifiques. Pour passer d'un monde énergétique basé à 80 % sur les énergies fossiles à un monde d'énergie durable avec une consommation gérée avec parcimonie, l'objectif est tant ambitieux qu'il suppose des ruptures.

Une rupture ne repose pas sur une invention, elle implique une évolution industrielle, base d'une production de masse ; elle nécessite une nouvelle politique publique, une transformation des infrastructures pour assurer les nouveaux usages, et enfin une évolution sociétale pour encourager les nouveaux comportements.

C'est dire qu'il faut plus d'une vingtaine d'années pour la réaliser ; les exemples bien plus simples d'Internet ou des smartphones issus de la convergence de plusieurs innovations et technologies adoptées par un large public nous le démontrent. Voyons les domaines où la recherche et la technologie sont sollicitées par la transition énergétique*.

L'électricité

Pour le photovoltaïque et le silicium, on peut considérer que ce sont des technologies matures. Il faut maintenant plus s'inspirer de la photosynthèse et développer d'autres filières, dont les cellules à couches minces CGIS (cuivre indium gallium sélénium) avec un rendement qui atteint plus de 22 % mais attend un développement industriel. Les cellules CZTS (cuivre zinc étain soufre) et celles à pérovskites de type $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_2$ présentent une vraie rupture à condition de résoudre leur faible tenue thermique. La voie des multijonctions et des cellules tandem pour améliorer les rendements n'est pas à proprement parlé une rupture mais un développement courageux qu'implique la feuille de route « 30-30-30 » — 2030, 30 % de rendement photovoltaïque, 30 c\$ par watt crête !

Pour l'éolien, c'est une recherche incrémentale qui vise à une meilleure fabrication des pales géantes supérieures à 60 mètres en composite, leurs revêtements furtifs pour moins gêner les télécommunications et antigivres pour éviter la projection de glaçons. La recherche sur les moteurs vise à améliorer les bobinages cuivre pour les générateurs asynchrones des éoliennes terrestres à boîte de vitesses et à diminuer le poids de terres rares pour les générateurs synchrones des éoliennes offshore sans boîte de vitesses et exigeant moins de maintenance.



L'intermittence

Face à l'intermittence des productions renouvelables, il faut une stratégie à double face en recherche, soit comment organiser le réseau de distribution et comment stocker l'électricité ?

Les producteurs d'énergies renouvelables injectent de façon aléatoire les électrons dans le réseau en se moquant de son équilibre. Pour éviter que ce réseau ne s'effondre, il faut une exigence de maintien non à la demi-heure mais à la milliseconde. Avec la loi pour une République numérique d'octobre 2016, l'ouverture des données de consommation et de production aux niveaux local, régional, national va demander le développement de plateformes informatiques qui auront à gérer des millions de données en temps réel. C'est bien au-delà du « smart grid », le développement d'algorithmes de prévisions de consommation et de production pour ajuster constamment l'offre à la demande. Déjà sur le portail du réseau de transport d'électricité (RTE), il y a dix millions de données sur 43 jeux à gérer en temps réel ; si les illusionnistes de la transition écologique et solidaire du boulevard Saint-Germain continuent sur leur lancée, en 2025, c'est cent millions de données qu'il faudra gérer en temps réel pour éviter le chaos et la catastrophe prévisibles.

Autre face, la nécessité de maintenir l'inertie du réseau à côté des centrales nucléaires et thermiques : il faut créer une réserve par stockage de l'électricité. Ici encore, c'est une recherche incrémentale plutôt que de rupture. Il ne s'agit plus de réserves de quelques watts mais à l'échelle du mégawatt ou du gigawatt durant quelques heures, voire plusieurs jours. Même si Elon

Musk, le pdg de Tesla Motors, se dit capable d'assurer 100 MW durant quelques heures avec ses batteries Powerpack, pour le stockage sur site, les ions lithium devraient céder le pas aux batteries à flux, par exemple $(\text{V}^5+\text{V}^4+\text{V}^3+\text{V}^2+)$ en réduisant leurs volumes et en améliorant leurs rendements. Sinon la recherche s'oriente vers un tout autre domaine : la découverte de sites pour de nouvelles centrales hydro-électriques STEP (stations de transfert d'énergie par pompage), de cavités profondes pour le stockage d'air comprimé (CAES, « compressed air energy storage », et AA-CAES, « advanced adiabatic-CAES »), et aussi de nouvelles céramiques peu coûteuses pour le stockage de la chaleur (600-800 °C).

Les centrales solaires thermiques sont également une solution de lissage de la production à l'aide du stockage de sels fondus ou de fluides à haute température, à condition que la réglementation Seveso évolue pour ces sites à forts tonnages de sels et produits chimiques.

L'énergie nucléaire

La recherche s'est orientée vers plusieurs voies. Tout d'abord les RNR (réacteurs à neutrons rapides) qui permettent le recyclage des combustibles à base d'uranium et de plutonium. Le prototype ASTRID, réacteur de 600 MW refroidi au sodium, doit servir de démonstrateur pour le développement d'un parc de nouveaux réacteurs après 2030 permettant de recycler les stocks de combustibles U/Pu et de réduire drastiquement la consommation d'uranium.

La seconde voie est celle du réacteur à cycle de base thorium. Les recherches visent à comprendre et à évaluer le comportement de ce combustible sous

rayonnement neutronique, notamment celui des isotopes du protactinium mal connus, et à trouver le fluide échangeur d'alliages ou de sels fondus.

La troisième voie est une vraie rupture technologique : celle de la fusion nucléaire qui, maîtrisée, donnera une énergie quasi inépuisable sans émissions de gaz à effet de serre (GES) et avec moins de déchets radioactifs. Il n'y a pas d'année sans que l'annonce d'une nouvelle équipe ayant maîtrisé un plasma de quelques centaines de milliers de degrés durant quelques secondes ne relance le débat. Plus sérieusement, le projet mondial ITER, dont le chantier a débuté à Cadarache, devrait démontrer techniquement et scientifiquement que la fusion peut devenir une nouvelle source d'énergie à l'échelle industrielle à l'horizon 2030-2040.

Quelques ruptures technologiques et non les moindres se situent au niveau des alliages métalliques réfractaires internes, le système de chauffage du plasma, la maîtrise de sa stabilité dans la durée, et la récupération et le stockage des cendres radioactives tritiées.

Le CO₂ matière première

L'industrie consomme déjà du gaz carbonique lors de la synthèse de plusieurs produits — urée, méthanol, carbonates organiques et minéraux —, mais cela ne représentait que 150 Mt en 2016, soit 0,5 % en déduction de l'émission mondiale annuelle de 30 Gt. La recherche en ce domaine doit permettre de faire mieux en fabriquant des polymères, des mélamines par exemple, et en développant l'hydrogénation de CO₂ et l'activation électrocatalytique. Ce sont des secteurs très vastes dont les percées industrielles supposent une recherche intensive de nouveaux catalyseurs et photocatalyseurs sans métaux précieux. Aux États-Unis, en Allemagne et en Chine, des crédits importants sont consacrés à la captation, la séparation, l'absorption sélective, l'activation et aux nouvelles synthèses. En France, d'excellents laboratoires se sont lancés courageusement dans des voies innovantes, mais il semble que les crédits nationaux vont plutôt aux descriptions alarmantes et médiatiques du climat plutôt qu'aux moyens pour le signer.

Les transports

Hormis le saut technologique « Hyperloop » du train subsonique dans un tube sous vide lancé par Elon Musk, il n'y a pas de vraies ruptures. Le transport par avion, qui est le plus générateur de GES, bénéficie de la spectaculaire démonstration de Bertrand Picard et André Borschberg de l'avion solaire Solar Impulse. Il est l'application en chimie d'innovations séquentielles — allègement de la structure, cellules photovoltaïques à couches minces, batteries ultra légères... — issues de recherches incrémentales sur des concepts déjà mûrs. Déjà des firmes internationales et des PME fabriquent des avions électriques, et la recherche comme à l'ONERA en France est très avancée sur le sujet. Ici, comme pour l'automobile, le salut viendra des électrochimistes. Car dans le secteur automobile, l'innovation viendra plus d'une nouvelle stratégie d'organisation et des métiers. Les motoristes des moteurs thermiques devront se convertir aux moteurs électriques bien plus simples et le cœur de l'automobile ne sera plus le moteur mais le pack de batteries avec tous ses accessoires de contrôle de charge/décharge et de température. Même si le prix des batteries décroît avec la production de masse, il représentera entre un tiers et la moitié du prix de l'automobile. La course à l'autonomie se nourrira des recherches d'amélioration du rapport puissance/poids, donc l'innovation viendra non seulement de l'électrochimie, mais aussi des nouveaux procédés de mise en forme et de montage des châssis et carrosseries en composites carbone légers, compatibles avec une production de masse. Se greffe une recherche de nouveaux algorithmes, d'interprétations d'images en temps réel et d'intelligence artificielle, le tout embarqué sur des véhicules autonomes, et tant pis si vous aimez jouer les Hamilton sur les petites routes !

Les comportements

La transition énergétique, comme toute transition technologique, sera accompagnée d'une transformation industrielle, économique et sociétale. C'est dire que la recherche sera l'apanage

d'équipes pluridisciplinaires chassant en meutes. À quoi servirait une nouvelle méthode de synthèse de l'isopropanol à partir de la biomasse si elle implique une manipulation génétique de bactéries vite vilipendée et un procédé industriel non rentable ? L'acceptabilité d'une énergie renouvelable deux fois plus coûteuse pour l'utilisateur, celle d'un champ d'éoliennes modifiant un paysage, montrent qu'il faudra une recherche proche du marketing pour persuader l'opinion et tenir compte des changements de paradigmes sociétaux non exempts de contradictions. Les écologistes anti-nucléaire, pourtant favorables aux énergies décarbonées, en sont un exemple. Il ne pourra y avoir transition énergétique sans recherches poussées en économie et en sciences humaines et sociales qui, dès le début, doivent être associées à la recherche scientifique et technologique.

Le recyclage est aussi un bon exemple : il commence par l'attitude individuelle favorable ou non au tri des plastiques, des métaux... et l'implication ou non des fabricants et des industriels des procédés. La pénurie des ressources minérales et des métaux stratégiques demande un effort considérable de publicité, de réglementation et de recherche en procédés métallurgiques. Nos objets électroniques « obsolètes » constituant les « mines urbaines » demandent le même niveau d'études économiques et d'innovations techniques qu'exigent la réouverture des mines et l'exploitation des gisements à faible concentration. L'évolution des usages, de notre consommation, une population majoritairement de plus en plus connectée, les développements de l'intelligence artificielle, la recherche et l'innovation... induiront certainement des ruptures scientifiques et sociétales qui sont, comme les éruptions volcaniques ou les ouragans des Antilles, certaines mais imprévisibles.



Jean-Claude Bernier
Septembre 2017

*Voir le numéro spécial « Chimie et transition énergétique », *L'Act. Chim.*, 2016, 408-409.

Retrouvez-nous en ligne !
lactualitechimique.org
 Archives, actus, photothèque...

Formez-vous à l'ENSIC !

Stages en génie des procédés

NOS DOMAINES D'EXPERTISE

PROCÉDÉS - Modélisation réacteurs, Cinétique chimique, Conception de bancs d'essai, Intensification, Bio-technologies

SÉPARATION - Séparation membranaire, Distillation, Chromatographie préparative, Séparations mécaniques

ÉNERGIE - Choix des modèles thermodynamiques, Analyse énergétique, Valorisation thermochimique de la biomasse

ENVIRONNEMENT - Traitement des effluents aqueux, Bio-raffinerie, Analyse du cycle de vie

PRODUITS - Cristallisation, Rhéologie, Gels, Atelier polyvalent, émulsion

POLYMÈRES - Polymérisation, Extrusion réactive, Caractérisation des polymères et des matériaux

NOUVEAU

Du 2 au 6 juillet 2018

**ENSIC
TRAINING
CAMP**

Participez
à l'école d'été
de l'ENSIC

Découvrez l'ensemble de l'offre
sur notre site internet,
rubrique Formations.

www.ensic.univ-lorraine.fr



**Un logiciel unique pour gérer l'ensemble
de vos risques professionnels**

A PARTIR DE

**15 EUROS
HT/MOIS**

**OFFRE DÉCOUVERTE
30 JOURS D'ESSAI GRATUIT**

- Document Unique
- Risque Chimique
- Pénibilité au travail



www.easyprorisk.fr



Les jeunes chimistes créent leur réseau international

En juillet 2017, a été créé à São Paulo l'« International Younger Chemists Network » (IYCN), le réseau international des jeunes chimistes. Revenons sur les objectifs de ce réseau et sur les opportunités qu'il offre aux étudiants, docteurs, postdoctorants, enseignants et jeunes professionnels de la chimie.

Un réseau professionnel mondial, pour et par les chimistes



L'heure est à l'hyperconnectivité et à l'hypermobilité. Aux réseaux virtuels plus ou moins professionnels (LinkedIn, Twitter, ResearchGate, Facebook...) s'ajoute la mobilité des personnes – en particulier des étudiants – favorisée par de nombreux programmes français, européens et internationaux. **Que faire d'un réseau de plus ?**

Deux constats doivent être faits. D'abord, la chimie en tant que science fait face à un **déficit d'attractivité**, bien qu'elle soit au cœur des réponses technologiques à apporter aux grands défis de ce siècle (changement climatique, raréfaction des ressources, transition énergétique, etc.), notamment parce qu'elle fait face à certains lobbys puissants ou certains gouvernements peu éclairés sur les questions de science.

Ensuite, nombre de jeunes chimistes sont en situation de précarité dans un marché de l'emploi globalisé et fluctuant : il y a un **déficit d'information** pour cette population d'étudiants et de jeunes actifs, qui les conduit trop souvent à envisager leur avenir de façon binaire (secteur industriel vs. secteur académique) alors même que de très nombreux métiers apparaissent aux frontières avec l'enseignement (médiation scientifique), l'innovation (métiers de la valorisation), la réglementation (domaines des brevets et du conseil), la construction (secteurs des nouvelles énergies et du développement durable)... soit autant d'opportunités de carrières adaptées aux aspirations de chacun(e).

La création d'un réseau professionnel global répond à une demande internationale [1] mais aussi spécifiquement française [2-3] puisque 94 % des personnes que nous avons interrogées en 2016 la jugeaient utile, voire indispensable.

Qui sont les « jeunes chimistes » ?

Comme le réseau des jeunes chimistes de la SCF (RJ-SCF), l'IYCN considère comme « jeune chimiste » **toute personne de moins de 35 ans** [4] travaillant dans un domaine lié à la chimie : **recherche, enseignement, secteur privé, industrie...** Il intervient donc à la charnière entre formation et premier poste professionnel, une période d'indécision et de questionnement, mais aussi d'ouverture et d'autodétermination pour la décennie qui suit.

Quatre missions au cœur du réseau

Le réseau s'engage à œuvrer pour quatre missions, qui touchent à la fois ses propres participants mais aussi la société civile :

- **Communiquer** entre les chimistes de tous les pays, pour leur permettre de participer aux actions proposées et les inviter à contribuer, mais aussi avec le grand public, la société civile, les institutions, les politiques, les décideurs... ;
- **Collaborer** en favorisant les échanges entre différents pays et les projets scientifiques ou technologiques communs, sans frontière géographique ni thématique ;
- **Éduquer** les populations, les politiques, les élèves et les jeunes publics sur le rôle de la chimie et les enjeux qui y sont liés ;
- **Guider** les jeunes chimistes dans leur carrière en leur proposant un réseau de mentors et des opportunités de développer leurs compétences et leur CV.

Déjà sur cinq continents

Le réseau a été créé à l'occasion de l'Assemblée générale de l'IUPAC [5], lors d'une réunion partagée en temps réel sur Internet. Des représentants de treize pays étaient physiquement

présents à cet événement et de nombreux contacts ont été établis pour proposer des actions dans toutes les régions du globe, y compris les moins favorisées sur le plan économique.

La France est un membre moteur de l'IYCN depuis ses prémices, notamment avec le soutien du RJ-SCF et de la SCF.



Les treize pays représentés à São Paulo à la fondation de l'IYCN en juillet 2017.

L'IYCN dans le paysage mondial

Comme l'IUPAC, l'IYCN est une association non gouvernementale constituée de pays membres qui ont un droit de vote pour les décisions communes. Il se distingue en cela du réseau européen des jeunes chimistes (EYCN) [6] qui considère comme membres les sociétés savantes de chimie (au nombre variable selon les pays). Cette **complémentarité avec l'EYCN** lui permettra de toucher d'autres publics sur le sol européen. L'IUPAC soutient l'IYCN en lui reconnaissant le titre d'« organisation associée » et en lui apportant un soutien logistique et administratif appréciable, auquel s'ajoute un partage d'expériences entre jeunes chercheurs et collègues expérimentés.

L'IYCN inscrit dans ses statuts [7] la volonté de permettre la **participation libre et immédiate de tous les pays** qui en font la demande. Pour les individus, le mode d'adhésion formel n'est pas encore établi mais il est déjà possible de s'abonner au réseau et de participer aux différents projets.

En route pour 2019 !

Les membres actifs de l'IYCN ont déjà organisé un symposium sur la chimie verte au congrès de l'IUPAC en 2017, et ont participé à un symposium pour les jeunes chimistes en Allemagne en proposant des bourses (avec le soutien financier de la société de chimie allemande). De nombreuses autres actions sont lancées, notamment dans la perspective du congrès centenaire de l'IUPAC à Paris en 2019, pour lequel l'IYCN pilotera diverses contributions. Contactez-nous pour en savoir plus !

Sophie Carencio

[1] Dunne C., Gomollón-Bel F., IYCN: a journey that has just begun, *Chemistry International*, 2017, 39, <https://doi.org/10.1515/ci-2017-0204>.

[2] Carencio S., Oger C., Chatel G., Expectations of younger chemists in France, *ChemViews*, 2017, doi:10.1002/chemv.201700007.

[3] Carencio S., Oger C., Chatel G., Jeunes chimistes en France, qu'attendez-vous du futur Réseau international des jeunes chimistes ?, *L'Act. Chim.*, 2017, 416, p. 7, <https://www.lactualitechimique.org/Jeunes-chimistes-en-France-qu-attendez-vous-du-futur-Reseau-international-des-jeunes-chimistes>

[4] Personne de moins de 35 ans, ou ayant obtenu son dernier diplôme de chimie dans les cinq dernières années.

[5] Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC).

[6] Mougel V., Des nouvelles de l'EYCN, *L'Act. Chim.*, 2017, 420, p. 10, www.euchems.eu/divisions/european-young-chemists-network

[7] Les statuts sont en cours de révision et seront officiellement adoptés dans les prochains mois.



Sophie Carencio, chargée de recherche au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (UPMC/CNRS/Collège de France), représente la France à l'IYCN et est la correspondante IYCN du RJ-SCF.

• **Contacts IYCN France :**
iycn.rj-scf@societechimiquedefrance.fr
<http://iycnglobal.wixsite.com/iycniycn>

• [@IntlYoungerChem](https://twitter.com/IntlYoungerChem) [f](https://www.facebook.com/IYCN.global) IYCN.global

Séoul 1988 : l'analyse qui renversa l'idole

Patrick Arpino

- Résumé** Dans les années 1980, la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) est devenue une technique banalisée dans les laboratoires d'analyse et de contrôles, grâce à de nouveaux appareils compacts et moins onéreux que leurs prédécesseurs. Les résultats de leurs analyses ont eu parfois un retentissement sociétal considérable, comme l'illustre le cas du dépistage positif au stanozolol dans l'urine du sprinteur Ben Johnson, le finaliste de l'épreuve du 100 m aux Jeux olympiques de Séoul en 1988.
- Mots-clés** **GC/MS, antidopage, stéroïdes anabolisants, Ben Johnson, Séoul 1988.**
- Abstract** **Seoul 1988: the analysis that threw down the idol**
In the 1980s, gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS) became a commonplace technique in analytical and control laboratories, owing to new compact and less expensive instruments compared to their predecessors. The results of their analyzes sometimes had considerable societal repercussions, as illustrated by the case of the positive stanozolol detection in sprinter Ben Johnson urine, the 100 m finalist at the 1988 Olympic Games in Seoul.
- Keywords** **GC/MS, anti-doping control, anabolic steroids, Ben Johnson, Seoul 1988.**

L'émérgence de nouveaux appareils de la chimie analytique donne parfois une vision différente du monde chimique qui nous entoure. Les qualités intrinsèques de tout instrument d'analyse chimique sont bien connues. Pour pouvoir mettre en œuvre une méthode d'analyse certifiée auprès d'un organisme indépendant, tel le Comité français d'accréditation (Cofrac) [1], il faut qu'elle qui soit **sensible**, afin de déceler des traces de molécules données à des niveaux très bas ; **sélective**, afin de déterminer de manière qualitative et quantitative des molécules précises au milieu de mélanges complexes ; **robuste**, afin d'obtenir le même résultat dans des conditions expérimentales légèrement différentes. Deux qualités supplémentaires assurent le succès d'un nouvel équipement et des méthodes qu'il autorise désormais : la **rapidité** – pour pouvoir fournir les résultats dans un délai légal qui souvent n'excède pas quelques heures –, et un **coût raisonnable**, tant pour l'acquisition des équipements que pour l'utilisation et l'entretien.

Il existe parfois un avant et un après, la mise à disposition d'un nouvel appareil allant jusqu'à créer de véritables fractures sociétales, comme ce fut le cas par exemple en biologie avec l'introduction du microscope par Antony von Leeuwenhoek au milieu du XVII^e siècle [2]. Au début des années 1980, les nouveaux appareils pour effectuer le couplage de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse (GC/MS), plus compacts, moins onéreux et plus faciles d'emploi que les appareils précédents, ont révolutionné l'analyse chimique des traces de molécules organiques présentes dans des mélanges complexes. Beaucoup de domaines d'application en ont ainsi bénéficié. Un exemple a été décrit dans un précédent article : l'affaire des traces de benzène découvertes dans l'eau de Perrier [3]. Pour rappel, bien que le « Safe Water Drinking Act » fut voté par le congrès des États-Unis en 1974, fixant en particulier une limite maximale tolérable de 5 µg/L de benzène dans les eaux de boisson, les laboratoires d'analyse et de contrôle ne disposaient alors



Figure 1 - Arrivée de la finale du 100 m des JO de Séoul, 24 septembre 1988. © Photo by Professional Sport/Popperfoto/Getty Images.

pas des moyens nécessaires pour mettre en œuvre cette réglementation. Ce ne fut plus le cas une décennie plus tard, grâce à la généralisation des appareils GC/MS de paillasse. Une simple analyse dans un laboratoire de contrôle de l'agence américaine EPA en Caroline du Nord, en décembre 1989, pouvait déclencher un séisme planétaire.

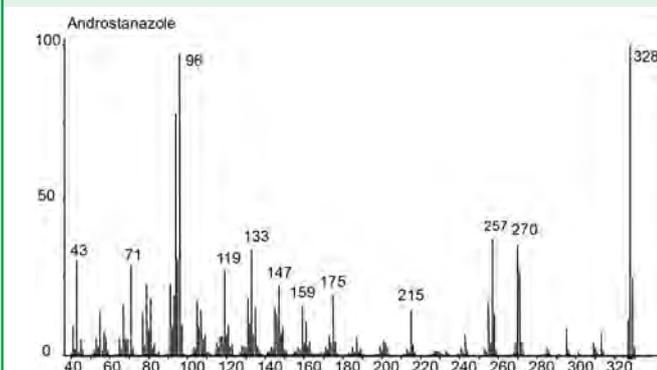
Un exemple similaire, tant par sa chronologie que par les conséquences gigantesques d'une seule analyse GC/MS, fut la détection de traces de stanozolol dans les urines du finaliste du 100 m aux Jeux olympiques de 1988 à Séoul, Ben Johnson.

Le dépistage des stéroïdes anabolisants

Très tôt dans l'histoire des compétitions, les instances sportives et le législateur ont eu le souci de combattre le

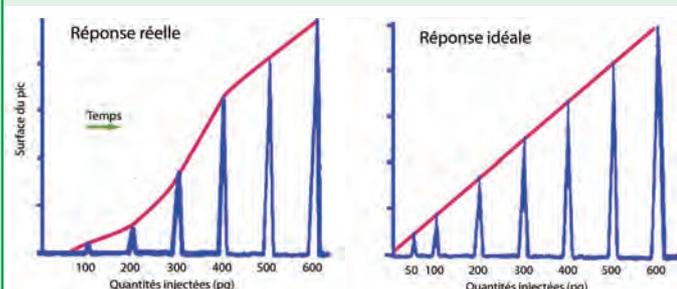
La préparation de dérivés volatils pour la GC/MS

Le cas du stanozolol illustre les contraintes de l'analyse par GC/MS d'un stéroïde anabolisant. Son dosage semble *a priori* facile, car il s'ionise très bien sous ionisation électronique à 70 eV. Le spectre de masse montre un ion moléculaire intense, et même le pic de base, à m/z 328, et des fragments caractéristiques à des masses élevées, par exemple à m/z 270, 257 et 215, qui permettraient de construire une méthode de repérage qualitatif et de dosage quantitatif.



Spectre de masse sous ionisation électronique de l'androstanazole (ou stanozolol), consigné dans la bibliothèque Nist 11.

Les difficultés proviennent de son adsorption sur certains sites de la colonne chromatographique et de possibles dégradations thermiques dans l'injecteur, car la température de vaporisation du stanozolol est élevée. La colonne doit être portée à haute température à des fins d'élution dans des temps raisonnables, d'où là aussi des risques de dégradations pyrolytiques. Si la transmission par la chromatographie reste correcte à l'échelle de quelques dizaines de nanogrammes déposés dans l'injecteur, ce n'est plus le cas pour des quantités de l'ordre du picogramme. Il en résulte une courbe de réponse pour le signal enregistré par le spectromètre de masse qui n'est plus linéaire, et qu'il est plus difficile de modéliser par une autre fonction, de type hyperbolique ou de puissance. De plus la limite inférieure de détection est augmentée, ce qui rend la méthode impropre à l'analyse de traces et au dépistage du dopage. Pour ces raisons, il faut au préalable bloquer les sites polaires de la molécule de stanozolol, responsables des phénomènes d'adsorption irréversibles à bas niveau, par la préparation de dérivés volatils, notamment silylés ou fluoroacylés [a], dont la masse moléculaire peut être accrue de manière significative, mais dont la température de vaporisation est plus faible, avec des risques d'adsorption et de décompositions amoindris.



Réponse idéale en l'absence de phénomènes d'adsorption à bas niveau : domaine linéaire passant par l'origine. Réponse réelle dans le cas d'une substance polaire et fragile thermiquement : le domaine de linéarité est restreint et la limite inférieure de détection est plus élevée. Ces figures sont des schémas de principe et non des réponses réelles dans le cas d'un dosage du stanozolol. Adapté de [b], p. 137.

[a] Price A.E., *Silylation of Organic Compounds: A technique for gas phase analysis*, Pierce Chemical Company, Rockford (IL, E.-U.), 1968.

[b] Millard B.J., *Quantitative Mass Spectrometry*, Heyden, 1978.



Figure 2 - Image d'archives d'un MSD Hewlett-Packard (modèle 5890 GC/modèle 5970B MS) identique à l'équipement en service au DCC/KIST de Séoul en 1988. Reproduit avec l'aimable autorisation d'Agilent.

dopage, mais sans grande efficacité faute de moyens analytiques suffisants pour le contrôler. En France, le Laboratoire national de dépistage du dopage (LNDD) est créé en 1965 [4]. Toutefois, le dépistage du dopage par des stéroïdes anabolisants prend de l'ampleur à la même période et dans les mêmes conditions que ce qui fut commenté sur le benzène dans les eaux de boisson.

Une législation stricte établie en 1974 par les commissions médicales du CIO (Comité international olympique) et de la FIAA (Fédération internationale d'athlétisme amateur, devenu IAAF – International Association of Athletics Federations – depuis 1993) bannit l'usage des stéroïdes anabolisants, créant deux ans plus tard une sous-commission spéciale à ce sujet, mais sans que les moyens techniques existent pour l'appliquer autrement que dans quelques cas [5]. La méthode utilisée dès les jeux de Montréal de 1976 reposait essentiellement sur un titrage radio-immunologique, le couplage GC/MS n'étant mis en œuvre que pour confirmer un résultat positif [6]. Si le résultat GC/MS est jugé être sans équivoque, contrairement à ceux d'un test radio-immunologique, on estime alors que cela demande du temps et l'emploi d'un matériel trop coûteux.

Il faudra attendre une décennie, là encore grâce à l'introduction des GC/MS « benchtops », pour que la GC/MS devienne la méthode de référence, notamment à partir de 1984 lors des Jeux olympiques de Los Angeles, et à la mise en place du laboratoire agréé pour effectuer les contrôles (Olympic Analytical Laboratory of the University of California, Los Angeles, dirigé par le Pr. Don Catlin) [7].

Un réseau de laboratoires internationaux spécialisés dans l'action antidopage se met progressivement en place, principalement en Europe au début, mais quelques-uns cependant sur les autres continents [8]. Parmi eux, à Séoul en Corée, le « Doping Control Center of the Korea Advanced Institute of Science and Technology » (DCC/KIST), dirigé par J. Park, créé pour les 10^e Jeux olympiques asiatiques de 1986 ; il devient le laboratoire agréé officiel du CIO pour les 24^e Jeux olympiques de l'ère moderne (Séoul, 17 septembre-2 octobre 1988). Comme la plupart des autres laboratoires agréés à cette époque, l'appareil GC/MS en service au DCC/KIST est l'association d'un chromatographe en phase gazeuse Hewlett-Packard (devenu Agilent en 1999), modèle 5980, et d'un spectromètre de masse à analyseur quadripolaire, modèle 5970B (figure 2). L'ensemble est référencé comme MSD (« mass selective detector ») et fut introduit par Hewlett-Packard sur le marché de l'instrumentation scientifique en 1982.

En 1988, le Canada accueille la première conférence mondiale permanente sur l'antidopage dans le sport [9], et les médias locaux s'intéressent de près à la fois au dépistage du dopage et aux Jeux olympiques qui s'annoncent.



Figure 3 - À gauche, la page d'accueil de la vidéo citée en [10] ; à droite, la recopie d'écran au temps $t = 32$ s de cette vidéo - une ellipse rouge entourant le terme « stanozolol » a été rajoutée.

Une émission de télévision est diffusée sur les antennes de Radio-Canada le 7 septembre 1988, soit peu de jours avant l'ouverture des jeux. L'intégralité de l'émission, sous la forme d'une vidéo, est toujours en ligne sur le site Internet de ses archives [10]. L'émission dure 3 min 24 s et alterne des images de différentes disciplines olympiques et d'interviews de sportifs avec une présentation des moyens analytiques du DCC/KIST et l'interview de son directeur, J. Park. Une courte liste de stéroïdes anabolisants apparaît brièvement au bout de 32 s (figure 3). En bas de cette liste, le nom du stanozolol figure explicitement, démontrant ainsi que le laboratoire de Séoul disposait des moyens de dépister ce stéroïde anabolisant : une analyse appliquée aux urines de chaque finaliste d'une épreuve olympique.

La finale du 100 m courue le 17 septembre consacre la victoire du favori, le Canadien d'origine jamaïcaine Ben Johnson, en 9,78 s (figure 1). Cependant, il est convaincu de dopage au stanozolol 62 h plus tard et perd sa médaille d'or ; son record du monde acquis l'année précédente à Rome est effacé des tablettes. Sa carrière subira dès lors une très longue descente. L'affaire devient immédiatement un scandale planétaire.

Il n'est pas question de résumer ici la littérature et les innombrables commentaires suscités par cette affaire. Une recherche en 2017 sur Google avec les seuls termes « Ben Johnson + Séoul + 1988 » génère environ 65 000 occurrences, certaines jusqu'en 2014, telle l'interview du sprinteur par un journaliste du journal *Le Monde* [12]. Il est préférable de s'attarder ici sur l'article publié par J. Park *et coll.*, soumis pour publication le 20 avril 1989 [13]. L'article décrit minutieusement une méthode de dosage quantitatif du stanozolol dans l'urine, sans jamais se référer explicitement aux analyses de septembre précédent, mais il est clair qu'il s'agit du protocole analytique ayant permis de confondre Ben Johnson.

L'article est le reflet des possibilités analytiques en matière de dépistage du dopage aux anabolisants à la fin des années 1980, et il montre déjà les limites des méthodes alors en vigueur qui devront être surmontées par la suite.

Le stanozolol (17 α -méthyl-17 β -hydroxy-5 α -androstano-(3,2-C)-pyrazole) est aussi connu sous une multitude de dénominations différentes (stomba, stanazol, androstanozole, winstrol...) (figure 4). Il diffère de la testostérone par un hétérocycle pyrazole en lieu et place du groupement carbonyle du cycle A, et par un groupement méthyle en position 17, qui lui confère des effets anabolisants après administration par voie orale [5].

Pour qu'un cas de dopage soit avéré, il faut déceler la molécule incriminée et au moins un de ses métabolites dans l'urine, afin de prouver que le dopant a été absorbé et métabolisé par l'athlète et non introduit fortuitement *a posteriori* dans l'urine. Seul le dérivé 3'-OH fut clairement identifié dans cette étude. D'autres métabolites de phase 1, avec des groupements hydroxyle dans des positions différentes, furent identifiés par la suite [14]. Le stanozolol et son métabolite ne sont pas présents dans l'urine ou dans les matières fécales sous forme libre, mais sous la forme conjuguée de glucuronides, qui ne sont pas vaporisables sans dégradation. La GC/MS ne pouvait donc pas les détecter ; il faudra attendre une décennie, grâce au couplage LC/MS, pour que cela devienne possible [15-16]. Le laboratoire de Séoul devait ainsi procéder à une hydrolyse enzymatique au moyen d'une glucuronidase, afin de restituer la molécule initiale et son métabolite 3'-OH, puis d'en préparer des dérivés volatils appropriés pour la GC/MS.

Cette étape de préparation de dérivés vaporisables sans dégradation a toujours été le point faible des protocoles utilisant la GC/MS. Elle devrait en théorie être rapide, quantitative, ne pas provoquer d'artefacts ; or il n'existe aucun réactif général remplissant toutes ces conditions et que l'on puisse appliquer à l'aveugle à n'importe quelle molécule dopante. Lorsqu'une molécule est spécifiquement ciblée, il est plus facile de choisir les réactifs et les conditions opératoires capables de bloquer ses sites polaires. Dans le cas du stanozolol et de son métabolite 3'-OH, ce furent deux réactions complexes consécutives, de silylation, puis de fluoroacylation (figure 5 p. 15). Ces deux transformations rendent les molécules vaporisables et détectables par GC/MS, mais en doublant pratiquement leurs masses moléculaires monoisotopiques qui passent respectivement de 328,2 et 344,2 Da, à 596,3 et 684,3 Da. Il est ainsi paradoxal que pour détecter des molécules dopantes susceptibles d'accroître la masse musculaire des individus dopés, on soit obligé de doper les molécules dopantes afin d'augmenter leurs masses moléculaires ! Le suivi des ions aux rapports m/z 581 ($M-15$)⁺ pour le stanozolol ; m/z 684 et 669 [M^+ et ($M-15$)⁺] pour le métabolite 3'-OH, fournissait cependant tous les éléments pour mettre au point une méthode de dosage quantitative, puis sa mise en œuvre lors des Jeux, aboutissant à incriminer de dopage au stanozolol le finaliste de l'épreuve du 100 m.

Le protocole général standard adopté par les laboratoires agréés du CIO pour l'analyse des stéroïdes anabolisants dans

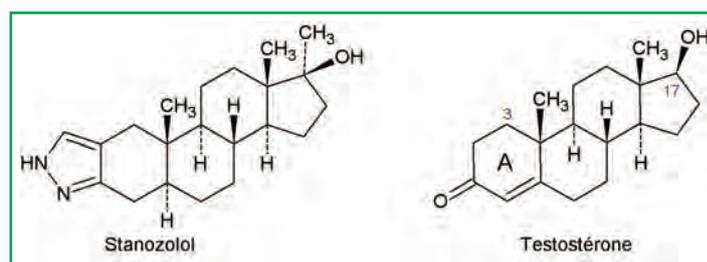


Figure 4 - Structures du stanozolol et de la testostérone.

les urines d'athlètes présumés dopés (figure 6) a prévalu tout au long des années 1980-90. Si les premières étapes sont applicables à la majorité des échantillons d'urine, il n'existe pas de méthode universelle de préparation de dérivés volatils,

quelle que soit la structure des molécules dopantes, mais à la place, de nombreuses recettes pour bloquer telle ou telle fonction polaire dans un environnement structural donné. Aucune ne réussit aveuglément et avec un haut rendement.

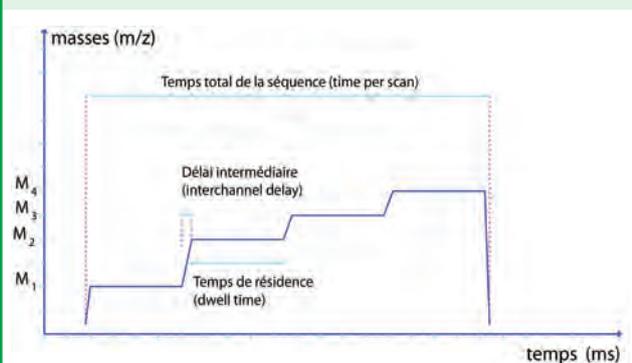
L'analyse qualitative et quantitative avec un GC/MS muni d'un simple filtre de masse

Possibilités et limites des performances

Les GC/MS des années 1980 et ceux actuels dans leur configuration d'entrée de gamme disposent d'un unique analyseur de masse, soit de type quadripolaire, soit de type à trappe tridimensionnelle (ou trappe 3D). Ces filtres de masse ne transmettent de la source jusqu'au détecteur, qu'un seul ion préalablement sélectionné, les autres étant perdus en route. La mise au point d'une méthode d'identification et de détection de traces de substances éluées de la colonne chromatographique consiste à suivre un petit nombre d'ions, le plus souvent quatre, dont trois sont dits « qualifiants » et servent à identifier la substance, et le dernier étant le plus abondant est dit « quantifiant » pour le dosage. Leur choix est primordial et s'effectue à partir du spectre de référence complet de la substance pure recherchée. Ne sont retenus que les ions de rapports m/z les plus élevés possibles et de plus grandes abondances : un compromis souvent difficile. L'ionisation électronique engendre souvent les ions très abondants aux masses en dessous de m/z 100, une région peu sélective, car commune à la majorité des substances organiques.

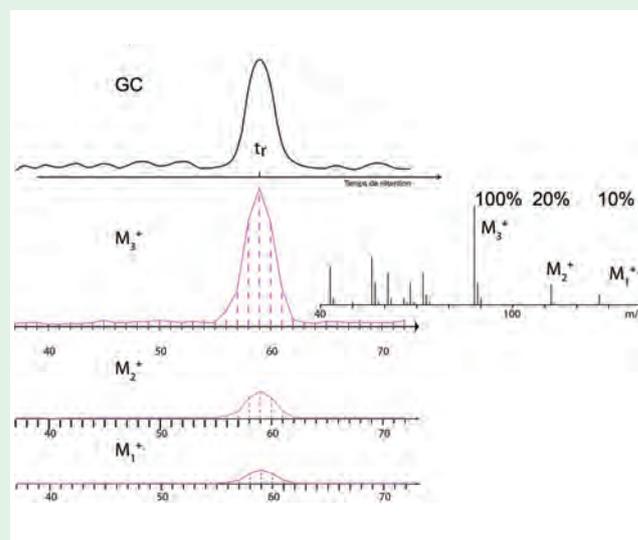
Principes d'un dosage GC/MS en mode MIM (« multiple ion monitoring »)

Les désignations de ce mode d'acquisition sont multiples et varient selon les constructeurs (« selective ion monitoring », « selective ion recording », « multiple ion monitoring »). M_1, \dots, M_4 sont les quatre ions choisis pour la méthode (de rapports $m_1/z, \dots, m_4/z$ donnés, mais z est pratiquement toujours égal à 1 dans les spectres obtenus sous EI). Un balayage d'acquisition (en anglais « scan ») est obtenu en variant les tensions électriques de réglage du quadripôle ou de la trappe, afin de « rester assis » pendant un certain temps de résidence (ou « dwell time ») sur la transmission de l'ion M_1 , puis de sauter vite, afin de « s'asseoir » sur l'ion M_2 , d'y rester un moment, de même vers les ions suivants, et à la fin de vite revenir sur M_1 . Cette séquence constitue un scan, reproduit ensuite de manière répétitive pendant toute l'acquisition des données de l'analyse GC/MS. Les temps de résidence sont typiquement de l'ordre de 30 ms et un « scan » d'environ 150 ms. Pour modéliser et restituer correctement un profil chromatographique, dont la largeur à la base est d'environ 1,5 s, il faut pouvoir effectuer une dizaine de « scans » consécutifs lors de l'élué chromatographique de la substance étudiée. Tous ces paramètres : le choix des conditions chromatographiques pour obtenir des pics de largeur à la base d'environ 1,5 s, le choix des ions $M_1 \dots M_4$, le temps de résidence sur chacun d'eux, constituent le point délicat de la mise au point d'une méthode de dosage par GC/MS. Il s'agit d'un mode de recherche ciblé, ou comme il se dit de nos jours, un mode « dépendant des données à acquérir » (« data dependant analysis », ou DDA).



Principe de l'acquisition des données d'un quadripôle de quatre ions présélectionnés en fonction de leur abondance et de leur sélectivité.

Pour repérer et identifier une molécule donnée, les profils d'élué des ions ciblés – le suivi de leurs abondances en fonction du temps d'analyse – doivent passer par un maximum aux mêmes temps de rétention et avec des formes de pics identiques. De plus, les rapports d'abondances des surfaces de ces pics de type chromatographique doivent être identiques à ceux des ions suivis dans le spectre de masse de la substance pure. Dans le cas du dosage aux JO de Séoul, les ions quantifiants sélectionnés étaient les ions m/z 581 ($M - 15$)⁺ du dérivé du stanozolol) et m/z 669 (M^+ du dérivé du métabolite 3'OH).



Pour simplifier, trois ions caractéristiques sont présentés ici. Ils ne doivent pas appartenir à toute autre interférence pouvant être éluée au temps de rétention t_r . Le tracé GC est le profil continu obtenu par un détecteur chromatographique traditionnel. Les profils $M_1 \dots M_4$ sont reconstruits à partir des balayages consécutifs. Les rapports des trois surfaces doivent être les mêmes que dans le spectre de masse. M_3^+ est l'ion « quantifiant ». Les valeurs absolues nécessitent un étalonnage au moyen de quantités connues de la substance.

Si les valeurs des rapports m/z obtenus sous EI avec un quadripôle ou une trappe 3D sont identiques, à $\pm 0,5$ Da/z près, les abondances varient parfois de manière très importante, par exemple selon les conditions de réglage, la présence d'un bruit de fond électronique ou chimique important. Ainsi, il faut éviter la présence d'une interférence au même temps d'analyse, et qui posséderait en commun au moins un seul des ions étudiés. Si cela se produit, la méthode ne peut être établie. Il faut alors soit améliorer la préparation des échantillons pour éliminer en amont de possibles contaminations chimiques, soit choisir d'autres ions pour le dosage et vérifier de nouveau leur caractère spécifique. Pour ces raisons, les temps d'analyse et les abondances sont définis dans des intervalles de confiance, plutôt qu'à des valeurs discrètes. Un seul résultat en dehors de ces créneaux invalide toute l'analyse. Ces aléas sont susceptibles d'être invoqués par les avocats d'athlètes incriminés dans des cas de dopage pour contester les résultats d'une analyse positive. Les protocoles expérimentaux doivent être particulièrement rigoureux afin de pouvoir contrer les objections possibles, en étant validés et certifiés.

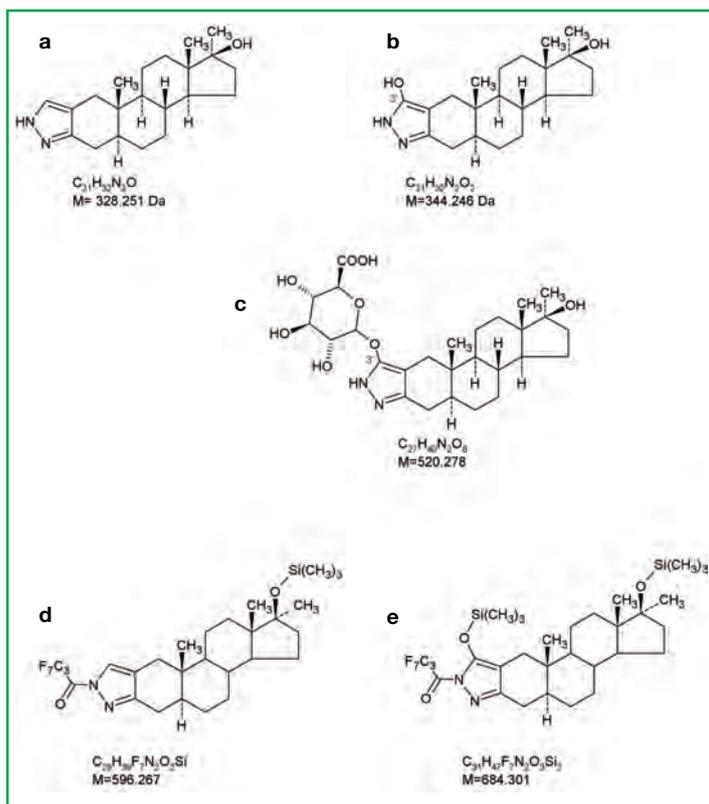


Figure 5 - Structures du stanozolol (a), du métabolite 3'-OH (b) et de son conjugué glucuronide (c), et des dérivés volatils obtenus après triméthylsilylation et fluoroacylation (d-e). Les masses indiquées sont les valeurs monoisotopiques.

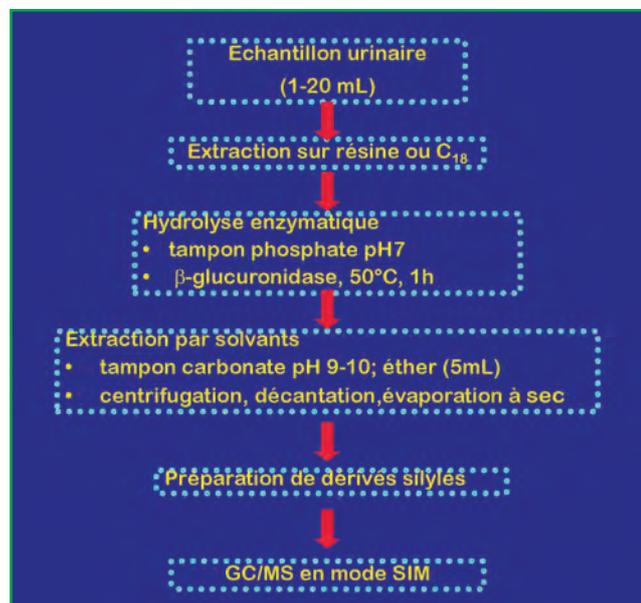


Figure 6 - Protocole d'analyse à la fin des années 1980 pour la caractérisation de stéroïdes anabolisants.

C'est un sérieux problème, surtout lorsque le laboratoire de contrôle ne dispose que de quelques heures entre le moment de la prise d'échantillons et la transmission du résultat aux instances olympiques. Pour des échantillons au contenu *a priori* inconnu, la seule approche est de tenter une réaction de pertriméthylsilylation la plus complète possible, et d'analyser ensuite les résultats par GC/MS.

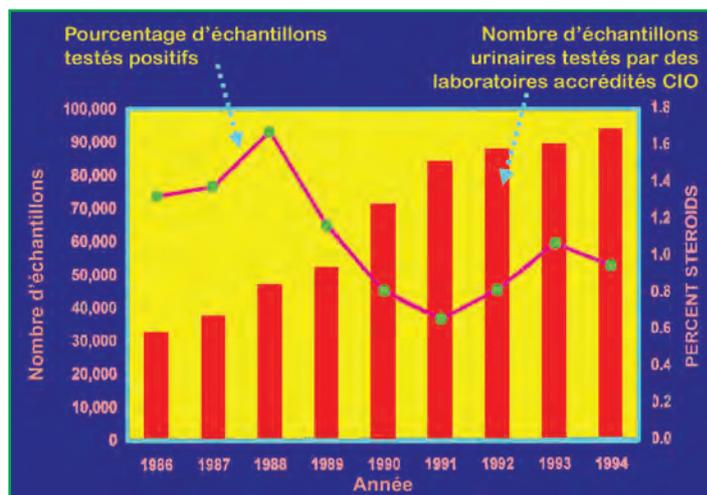


Figure 7 - L'impact des analyses de Séoul : évolution du pourcentage d'échantillons testés positifs par les laboratoires agréés du CIO et du nombre d'échantillons traités. Adapté de la figure 1, p. 1981, dans [17].

L'analyse GC/MS de Séoul provoqua une fracture sociétale identique à celle observée dans le cas du benzène dans l'eau de Perrier. Là aussi, il y eut un avant et un après, comme l'ont illustré Catlin *et coll.* dans un diagramme reproduit ici (figure 7) [17]. On observe un brusque décrochement des cas avérés de dopage par les laboratoires accrédités du CIO à partir de 1988, malgré un nombre accru d'analyses, atteignant 95 000 à la fin des années 1990, puis une lente, mais continue remontée, lorsque d'autres molécules dopantes furent progressivement mises à la disposition des athlètes tentés par ces pratiques.

Nous verrons dans un prochain article que des chimistes mal intentionnés conçurent au cours des années 1990 des molécules dopantes appartenant à la catégorie dite « designer drugs » – des produits de synthèse aux caractéristiques dopantes, non encore inscrits au rapport publié annuellement par l'agence mondiale antidopage (WADA). Qualifiées un temps « d'indétectables » dans les années 1990, ces molécules étaient en fait plus difficiles à détecter par GC/MS, entre autres parce que souvent peu réactives dans des conditions de pertriméthylsilylation appliquées aveuglément. Puis de nouvelles méthodes d'analyses, s'appuyant notamment sur le couplage entre la chromatographie liquide et la spectrométrie de masse (LC/MS), supplantèrent celles basées sur la GC/MS et ouvrirent de nouveaux chapitres dans la lutte antidopage.

Conclusion

Une nouvelle fois, un événement au retentissement considérable fut rendu possible par l'avènement d'une nouvelle méthode d'analyse, qui pouvait rattraper une législation mise en place bien avant, mais non applicable faute de moyens analytiques appropriés. À quelques années près, le dopage au stanozolol vu en 1988 serait passé facilement inaperçu. Si le législateur sait parfois ainsi anticiper les moyens techniques, on voit également l'intérêt de pouvoir conserver le plus longtemps possible des échantillons, aux contenus illégaux impossibles à mettre en évidence au moment du prélèvement. L'abaissement continu des limites inférieures de détection par les méthodes habituelles ou l'introduction de nouveaux instruments et protocoles analytiques permettent de réexaminer ces échantillons bien des années plus tard.

Les exemples très récents de remises en cause des résultats obtenus aux Jeux de Pékin (2008) ou de Londres (2012) en sont de parfaites illustrations.

Références

- [1] Cofrac, www.cofrac.fr
- [2] Arpino P., La face cachée de la chimie analytique, in *Chimie et expertise : Sécurité des biens et des personnes*, R. Amalberti, P. Arpino, P. Carlotti *et al.*, EDP Sciences, **2015**, p. 113-125.
- [3] Arpino P., Voici 20 ans : Perrier ou l'analyse qui fit « pschitt ! », *L'Act. Chim.*, **2010**, *341*, p. 46.
- [4] Lafarge J., Missions, organisation et fonctionnement des laboratoires antidopage, *Analisis*, **1994**, *22*, p. M10.
- [5] Beckett A.H., Problèmes posés par les stéroïdes anabolisants dans le domaine des sports, *Olympic Review*, **1976**, *4*, p. 591.
- [6] Ward R., Shackleton C., Lawson A., Gas chromatographic-mass spectrometric methods for the detection and identification of anabolic steroid drugs, *Br. J. Sports Med.*, **1975**, *9*, p. 93.
- [7] Mukhopadhyay R., Catching the bad sports, *Anal. Chem.*, **2007**, *79*, p. 3963.
- [8] Lafarge J., Les laboratoires internationaux spécialisés dans l'action antidopage, *Analisis*, **1994**, *22*, p. M13.
- [9] Histoire de l'antidopage au Canada, Centre Canadien pour l'Éthique dans le Sport, <http://cces.ca/fr/antidopage>
- [10] High tech equipment targets cheaters, CBC digital archives, **1988**, www.cbc.ca/archives/entry/high-tech-equipment-targets-cheaters-in-seoul
- [11] Alchetron, Ben Johnson (sprinter), **2017**, [https://alchetron.com/Ben-Johnson-\(sprinter\)-649155-W/#](https://alchetron.com/Ben-Johnson-(sprinter)-649155-W/#)
- [12] Vazel P.J., Ben Johnson accuse maintenant son ex-équipementier, *Le Monde, supplément sport*, 20 mai **2014**, p. 17.
- [13] Choo H.-Y.P., Kwon O.-S., Park J., Quantitative determination of stanozolol and its metabolite in urine by gas chromatography/mass spectrometry, *J. Anal. Toxicol.*, **1990**, *14*, p. 109.
- [14] Poelmans S. *et al.*, Analytical possibilities for the detection of stanozolol and its metabolites, *Anal. Chim. Acta*, **2002**, *473*, p. 39.
- [15] Schänzer W. *et al.*, Expanding analytical possibilities concerning the detection of stanozolol misuse by means of high resolution/high accuracy mass spectrometric detection of stanozolol glucuronides in human sports drug testing, *Drug Test. Analysis*, **2013**, *5*, p. 810.
- [16] Schänzer W., Thevis M., Human sports drug testing by mass spectrometry, *Mass Spectrom. Rev.*, **2017**, *36*, p. 16.
- [17] Catlin D.H., Hatton C.K., Starcevic S.H., Issues in detecting abuse of xenobiotic anabolic steroids and testosterone by analysis of athletes' urine, *Clin. Chem.*, **1997**, *43*, p. 1280.



Patrick Arpino*

est ancien directeur de recherche au CNRS et ancien président de la division Chimie analytique de la Société Chimique de France (2000-2005).

* Courriel : patrick.arpino@chimie-paristech.fr
https://www.researchgate.net/profile/Patrick_Arpino

LabCollector
www.labcollector.com

SOLUTION MODULAIRE DE CAHIER ET DE GESTION DE LABORATOIRE

Trouver

Construire

Insérer

CENTRALISE LA GESTION DE VOTRE INVENTAIRE
gestion de stocks, système de code barres intégré

OPTIMISE LA TRAÇABILITÉ DE VOS ÉCHANTILLONS
emplacement, historique des entrées/sorties

RÉPERTORIE VOS RÉSULTATS GRÂCE AU CAHIER
DE LABORATOIRE ÉLECTRONIQUE (ELN)
signature électronique, partage sécurisé

Scientists to Scientists

Solution adoptée dans plus de 600 laboratoires dans le monde !

AgileBio Paris, 01 41 79 15 85
contact@agilebio.com

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,

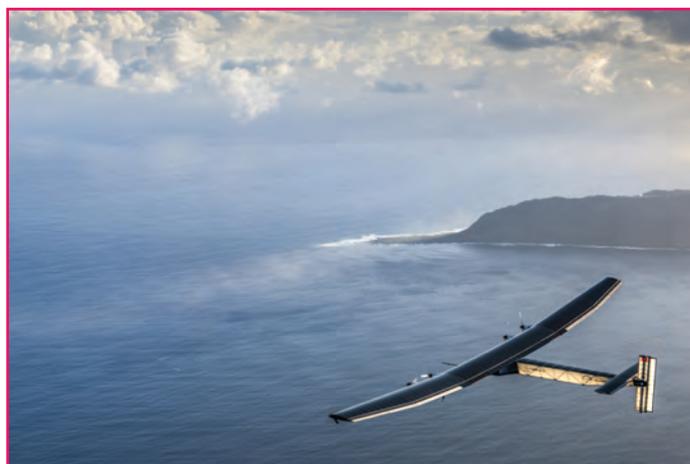


Figure 1 - Solar Impulse 2, l'avion construit avec dix polymères de natures différentes pour un tour du monde à l'énergie solaire [3]. © Jean Revillard Rezo.

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

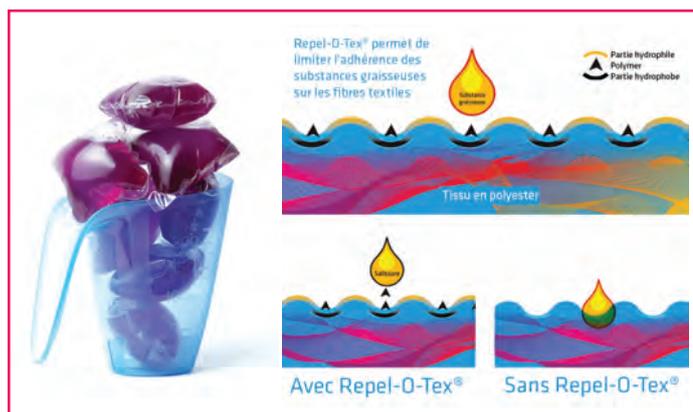


Figure 2 - Additif copolymère dans les détergents liquides concentrés à effet protecteur de textile [4] (photo © Sinisa Botas, illustration © Solvay).

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

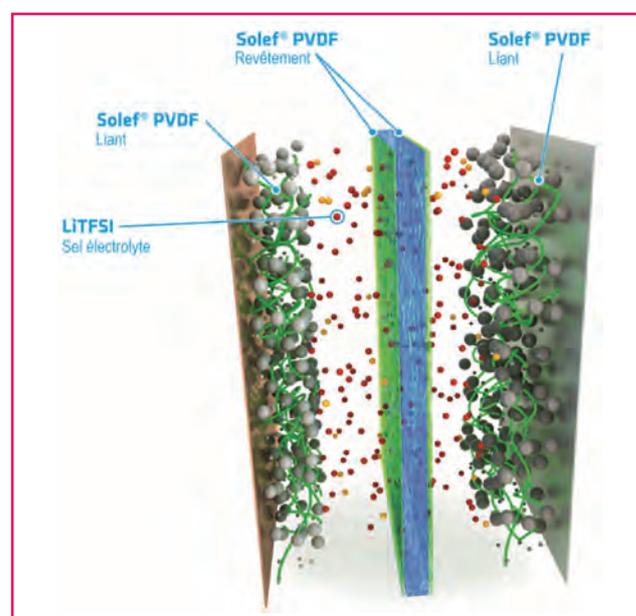


Figure 3 - Le PVDF séparateur et liant d'électrodes dans les nouvelles batteries [5]. © Solvay.



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

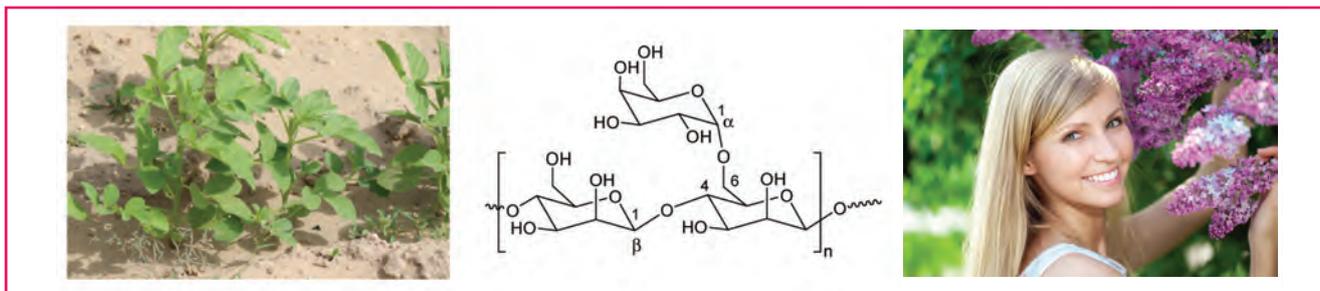


Figure 6 - La plante de guar pousse dans les sols arides (photo © Solvay - Flore Laurent). La gomme de guar est composée principalement de galactomannane, polysaccharide de masse variable ($n \sim 5\,000$) composé de chaînes de mannose en $\beta(1 \rightarrow 4)$ avec une unité galactose greffée en $\alpha(1 \rightarrow 6)$, 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 déclinés 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., Mouguel 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, 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, 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-harge-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
- [8] European Chemicals Agency (ECHA), *Guidance for monomers and polymers*, 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
- [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
- [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 Innovation¹ et président du Groupe Français d'Études et d'Applications des Polymères (GFP).

Thierry Hamaide

est professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1² 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 Bordeaux³.

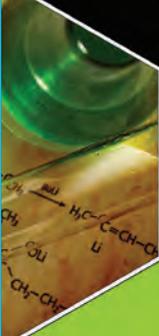
¹ Solvay Recherche et Innovation, 85 rue des Frères Perret, F-69190 Saint-Fons.
Courriel : jean-marc.pujol@solvay.com

² 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

³ Institut Polytechnique de Bordeaux, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, 16 avenue Pey Berland, F-33607 Pessac Cedex.
Courriel : 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

Croissance et valorisation des matières plastiques à l'horizon 2020

Michel Loubry

Résumé Pour 2016, la production mondiale de matières plastiques avec 335 Mt poursuit sa croissance. En Europe la demande a également crû de 3,2 % et la part des importations a augmenté, atteignant 17,7 %. En France, c'est la même dynamique de croissance grâce au maintien d'un pétrole à prix bas. Jusqu'à quand ? Tout dépendra de la demande en ressources fossiles, de leur prix et de l'intégration de matières plastiques recyclées. La France pourra prétendre à un taux de valorisation totale de ses déchets plastiques proche des 100 % si les législations mises en vigueur en 2015 sont respectées. En Europe, le volume global des déchets produits est resté stable, leur valorisation a atteint 69,2 % et le taux de recyclage s'élève à 29,6 %. Par ailleurs, la valorisation énergétique a fortement augmenté mais il reste un petit tiers des déchets plastiques encore mis en décharge. PlasticsEurope milite pour le zéro déchet plastique en décharge en 2025.

Mots-clés **Matières plastiques, production, valorisation, recyclage, développement durable.**

Abstract **Growth and recovery of plastic materials by 2020**
For 2016, the world production of plastics with 335 Mt continues its growth. In Europe demand also increased by 3.2% and the share of imports increased to 17.7%. In France, it is the same dynamic of growth thanks to the maintenance of a low-cost oil. Until when? Everything will depend on the demand for fossil resources, their price and the integration of recycled plastics. France will be able to claim a total recycling rate of its plastic waste close to 100% if the legislation implemented in 2015 is respected. In Europe, the total volume of waste produced remained stable, recovery was 69.2% and the recycling rate was 29.6%. In addition, energy recovery has increased sharply, but still a third of plastic waste remains in landfill. PlasticsEurope militates for zero plastic waste in landfill in 2025.

Keywords **Plastics, production, recycling, recovery, sustainable development.**

L'industrie des matières plastiques : un bon indicateur mondial de l'activité économique

Les plastiques affichent toujours un essor inégalé

La production mondiale de matières plastiques poursuit sa croissance et c'est peu de le dire. Passée de 1,5 million de tonnes (Mt) en 1950 à 335 Mt en 2016, elle a progressé de 4,5 % rien qu'entre 2015 et 2016. Entre 2008 et 2016, 90 Mt supplémentaires ont été produites, ce qui représente une augmentation de près de 40 % en moins de dix ans.

La demande suit la même tendance : dans les faits, c'est bien la production qui suit la demande. Elle est concentrée sur cinq polymères standards (PE, PVC, PET, PP, PS) qui totalisent 85 % de la demande avec un volume de 239 Mt. Ils poursuivent chacun leur progression sans qu'aucun ne faiblisse tant ils remplissent des fonctions dont le marché a besoin. Les polyoléfines (PE et PP) représentent toujours plus de 55 % de la demande globale, alors que le PVC reste le second polymère le plus utilisé au monde. La production mondiale de thermoplastiques a plus que triplé en vingt-six ans et devrait atteindre plus de 300 Mt vers 2018.

Matériaux récents dans l'histoire de l'humanité, les plastiques doivent leur expansion à leur grande diversité, à la multiplicité de leurs performances et à leur accessibilité en prix. Il y a une « solution plastique » à (presque) toutes les problématiques. Sources d'innovations permanentes, seuls ou en

combinaison avec d'autres (matériaux composites par ex.), ils poursuivent leur progression dans tous les secteurs aval. L'automobile et l'aéronautique les utilisent de plus en plus pour leur légèreté afin de réduire leur consommation d'énergie. Ils jouent un rôle de premier plan dans le développement des énergies renouvelables : éoliennes, panneaux solaires, batteries électriques... Dans le bâtiment et l'habitat, les plastiques sont les champions de l'isolation et des réseaux (eau, électricité et gaz), autant que des incontournables en matière de design. En Europe, la demande est estimée à 50,5 Mt en 2016, soit une augmentation de 3,2 % par rapport à 2015 (figure 1). Un beau score au regard du taux de croissance de l'Union européenne (1,9 %). Tous les polymères progressent. Sans surprise, l'emballage reste le principal secteur utilisateur, comme dans l'ensemble du monde. Il totalise pratiquement 40 %, loin devant les autres secteurs comme l'automobile, le bâtiment, l'agriculture et les équipements électriques et électroniques, qui sont tous en progression.

Les rééquilibres mondiaux n'évoluent pas en faveur de l'Europe

L'Europe voit sa part dans la production mondiale continuer à diminuer alors que la demande intérieure est repartie. Même si avec 19 % de la production mondiale, elle reste pour l'instant encore à égalité avec les États-Unis, elle a enregistré une baisse de 6 % en tonnage depuis 2009. La part de l'Europe dans la production ne cesse de diminuer.

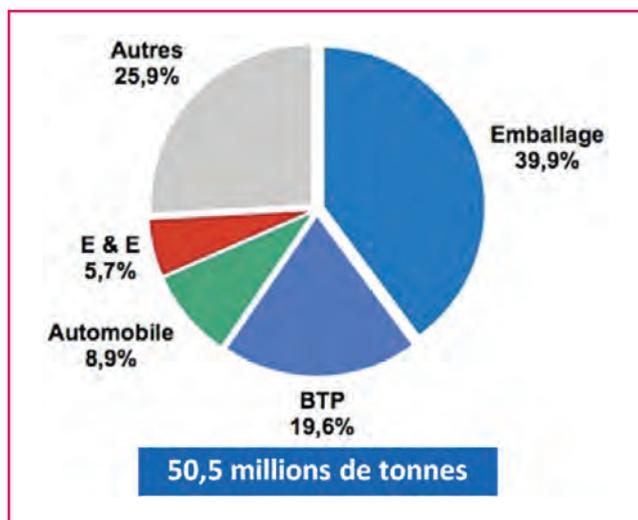


Figure 1 - Demande de thermoplastiques par secteur en Europe.

L'industrie européenne de production de matières plastiques participe positivement à la balance commerciale européenne puisqu'elle est encore exportatrice nette grâce à sa production de polymères techniques. Un indice préoccupant cependant est la part croissante des importations qui sont passées de 12 % en 2005 à 17,7 % en 2016. Il témoigne que la production domestique, tout en augmentant légèrement, ne suffit plus à faire face à la demande intérieure. Elle se trouve de ce fait compensée, pour les plastiques standards, ou encore dits de commodités, par des importations essentiellement en provenance des États-Unis et du Golfe.

Les investissements se font ailleurs qu'en Europe. Aujourd'hui, la moitié des 280 Mt de thermoplastiques sont produits sur le continent asiatique. La Chine à elle seule produit près du tiers (29 %) des matières plastiques consommées dans le monde. Les autres pays asiatiques (17 %) et le Japon (4 %) portent, pour la première fois, le total de la production du continent à 50 %. À terme, la part de la Chine devrait encore croître si se concrétisent les investissements prévus de craqueurs base charbon pour la production de polyoléfines (PE et PP).

Parallèlement, aux États-Unis, on observe une augmentation de 50 % de la production de pétrole et de gaz grâce aux ressources non conventionnelles qui représentent déjà plus de 55 % de la production. Des projets industriels, dont des craqueurs base gaz d'une capacité de 1,2 Mt d'éthylène, soit le triple de celles construites dans les années 1980 et dont 75 % vont à la production de PE, sortent de terre. La montée des investissements aux États-Unis confirme l'adaptation rapide des activités pétrochimiques aux différents scénarios d'évolution du cours des matières premières.

La mise en route de ces nouveaux craqueurs et la concrétisation de projets futurs consécutifs à l'exploitation des gaz de schiste américains confirment une redistribution des cartes au niveau mondial. Redistribution qui ne se fait pas au profit de l'Europe, c'est certain.

En France, les chiffres des plastiques annoncent une reprise

Avec une progression de la production de 1,1 %, la France n'a toujours pas retrouvé le niveau d'avant 2008, même si la fin de l'année 2016 a apporté quelques espoirs. La transformation, quant à elle, montre un certain dynamisme.

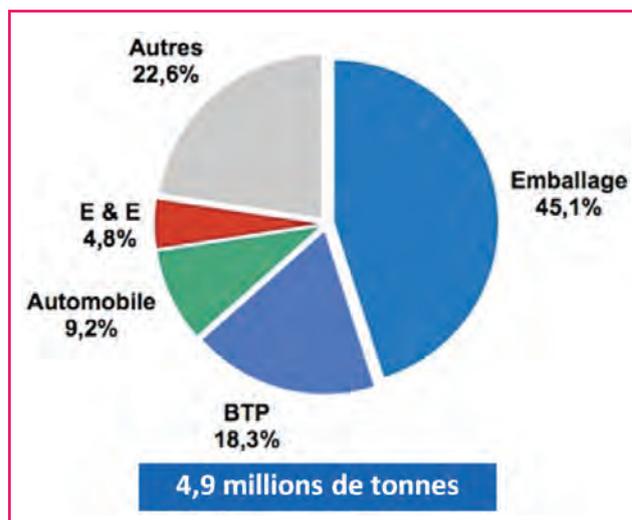


Figure 2 - Demande de thermoplastiques par secteur en France.

Avec un volume de 4,9 Mt (10 % de la demande européenne), la demande augmente (+ 2 %), tirée par les mêmes secteurs que dans le reste de la zone. Une mention particulière pour l'emballage, en constante progression (+ 224 kt depuis 2012), qui à lui seul assure plus de 45 % de la demande hexagonale (figure 2).

Le redressement de l'industrie automobile depuis 2015 et celui du bâtiment en 2016 se lisent dans les chiffres de l'industrie des plastiques. La transformation progresse de 4,2 % après avoir dépassé les 5 % (5,3 %) en 2015. Pour autant, seule l'industrie agroalimentaire, grosse consommatrice d'emballages en plastique, a retrouvé son niveau d'avant crise.

Les bons chiffres de la production et de la transformation de matières plastiques en France témoignent d'une reprise économique, particulièrement dans les secteurs gros consommateurs de plastiques, et plus largement dans l'industrie manufacturière qui a retrouvé son niveau d'avant 2011.

L'année 2016 a été bonne en France grâce au maintien d'un pétrole à prix bas toute l'année.

L'éthylène base naphtha européen reste compétitif face à l'éthylène base gaz États-Unis et Golfe, gage d'un bon équilibre et d'une stabilité économique pour les producteurs et les transformateurs. La question aujourd'hui est : jusqu'à quand ? Tout dépendra de la demande en ressources fossiles et de leur prix. Une composante supplémentaire du marché viendra de l'intégration de matières plastiques recyclées.

Valorisation des déchets plastiques : la filière plastique contribuera pleinement à la mise en place de l'économie circulaire en Europe

Depuis plus de dix ans, PlasticsEurope, l'association des producteurs de matières plastiques, publie les chiffres de la production et de la valorisation des déchets plastiques en Europe. Les résultats parus en 2014 montrent qu'en France, il reste du chemin à parcourir. Cependant, les signaux sont maintenant au vert et l'Hexagone devrait parvenir d'ici quelques petites années à des résultats équivalents à ceux d'un pays comme l'Allemagne. Si toutes les dispositions législatives d'ores et déjà prises sont mises en œuvre, notre

pays pourra prétendre à un taux de valorisation totale de ses déchets plastiques proche des 100 %. Pour PlasticsEurope, ce taux devrait se composer d'un taux optimal d'environ 40 % de recyclage et d'un taux complémentaire de valorisation énergétique à haut rendement d'environ 60 %.

Progression de la valorisation et recul de la mise en décharge en Europe

En Europe, le volume global des déchets produits est resté stable en 2014 (25,8 Mt contre 25,2 Mt en 2012) ; leur valorisation a atteint 69,2 %, soit une progression de 6,3 % depuis 2012. Le taux de recyclage s'élève à 29,6 %, soit une augmentation de 5,7 %. C'est la Norvège qui affiche le meilleur résultat avec quasiment 40 %, et côté produits, ce sont les emballages qui, à hauteur de près de 40 % (39,7 %) sont les plus recyclés. Par ailleurs, on note que parallèlement, la valorisation énergétique a fortement crû. Elle a permis de traiter 39,5 % des déchets de l'Union, en progression de 6,7 %. Un petit tiers des plastiques prend encore le chemin de la décharge, bien que la part de la mise en décharge ait reculé de 5,8 %.

Objectif 100 % de valorisation

Depuis plusieurs années déjà, neuf pays font figure d'exemples. Tous affichent des taux de valorisation totale allant de 96,3 à 99,8 %. En tête de peloton : la Suisse, l'Autriche, les Pays-Bas et surtout l'Allemagne, avec laquelle l'ambition de la France doit être de faire jeu égal à court terme. Cet écart est dû aux dispositions prises par ces pays pour une fin de la mise en décharge des plastiques. Un objectif que PlasticsEurope souhaiterait que l'Europe atteigne en 2025. Parallèlement, dans ces mêmes pays, la valorisation énergétique a largement contribué à une valorisation globale proche des 100 %. Ceci s'explique par le fait que l'état actuel des technologies ne permet pas de recycler tous les plastiques. La principale raison en est l'excellent pouvoir calorifique des déchets plastiques qu'il convient d'exploiter pour la production de chaleur ou d'électricité. Pour mémoire, un kilo de plastique équivaut à un kilo de fioul.

Pour PlasticsEurope, le corollaire de la fin de la mise en décharge est donc un mix de valorisation qui combine, à hauteur de 100 %, un taux optimal de recyclage et un taux de valorisation énergétique à haut rendement.

C'est déjà le cas de l'Allemagne qui a fait la preuve qu'un taux élevé de recyclage (36,5 %) peut s'accompagner d'une stratégie de valorisation énergétique à haut rendement. Ce pays a été pionnier dans l'incorporation des déchets plastiques dans des combustibles solides de récupération (CSR).

Le développement d'une telle filière est en général l'une des clés qui explique les taux de valorisation énergétique particulièrement élevés rencontrés dans le « top ten » des pays les plus performants en matière de gestion de leurs déchets plastiques.

Entre 2012 et 2014, la France a vu son taux de recyclage progresser de 3,8 % pour atteindre 21,3 %. Un signe encourageant qui montre que la première phase de l'extension des consignes de tri à tous les emballages plastiques ménagers porte ses fruits.

Alors que le volume de déchets produits est resté constant (3,3 Mt), la mise en décharge est passée à 36,4 % en 2014, contre 38 % en 2012 (39,1 % en 2011). Ce qui se traduit par une valorisation totale en légère progression de 1,7 %, soit un taux de valorisation totale de 63,6 % qui place la France au 14^e rang du classement européen. Toutefois, cette situation devrait évoluer rapidement sous l'effet de la mise en œuvre des différentes mesures législatives prises dans le cadre de la Loi de transition énergétique (LTE) et avec la parution du décret sur le tri à la source des déchets industriels et commerciaux. La généralisation dès 2022 sur l'ensemble du territoire des consignes de tri à tous les emballages plastiques ménagers a été entérinée par la LTE. D'ici là, la seconde phase d'expérimentation a couvert dès fin 2016 15,3 millions d'habitants (contre 3,8 millions habitants pour la phase 1), répartis sur un total de 200 collectivités pour 52 centres de tri. Elle prévoit la modernisation de 28 centres de tri et la création de 13 nouveaux centres de surtri.

Pour ce qui est du reste, l'obligation, bientôt effective, du tri à la source des déchets industriels devrait entraîner une augmentation importante de leur recyclage et de leur valorisation énergétique. Pour mémoire, le projet relatif à la promotion de l'économie circulaire et à la gestion des déchets prévoit « que les États membres de l'Union européenne mettent au minimum en place la collecte séparée de papier, métal, plastique et verre » et fixe « les bases réglementaires permettant la mise en œuvre du tri à la source et de la collecte séparée de [ces] déchets [...] afin de favoriser leur valorisation. »

Source : Analyse de la production, de la demande et de la valorisation des matières plastiques en Europe, téléchargeable sur le site de PlasticsEurope (www.plasticseurope.fr).



Michel Loubry
est « Director West Region » de PlasticsEurope*.

* PlasticsEurope, Le Diamant A, F-92909 Paris La Défense.
Courriel : michel.loubry@plasticseurope.org

Suivez les actus de la SCF, du RJ-SCF et de la Chimie

 Facebook Société Chimique de France

 Twitter @reseauSCF

 Facebook Réseau des Jeunes Chimistes-SCF

 Twitter @RJ_SCF

Glossaire

Un glossaire reprenant l'essentiel des termes relatifs aux polymères est disponible sur le site du Groupe Français des Polymères (GFP)*. La plupart des définitions ci-après en sont issues.

- **Chaîne** : tout ou partie d'une macromolécule.
- **Copolymère** : polymère formé de macromolécules dont les chaînes renferment au moins deux types d'unités monomère issues de monomères différents. Selon le nombre d'unités monomère différentes, on parle de copolymère binaire, ternaire, etc.
- **Copolymère à blocs** : copolymère constitué de macromolécules formées de deux ou plusieurs blocs adjacents qui sont constitutionnellement différents, i.e. les blocs adjacents comprennent des unités constitutives dérivées de monomères différents.
- **Copolymère statistique** : copolymère constitué de macromolécules dans lesquelles la distribution séquentielle des unités monomère obéit à des lois statistiques fonction des rapports de réactivité.
- **Degré de polymérisation** : par définition, nombre d'unités monomère d'une macromolécule.
- **Degré de polymérisation moyen en masse** : moyenne des degrés de polymérisation des macromolécules pondérées par leur fraction massique :

$$\bar{X}_n = \frac{\sum N_i \cdot X_i^2}{\sum N_i \cdot X_i} = \sum w_i X_i$$

- **Degré de polymérisation moyen en nombre** : rapport du nombre d'unités monomère de toutes les macromolécules d'un échantillon sur le nombre de moles de ces macromolécules. C'est la moyenne des degrés de polymérisation des macromolécules pondérées par leur fraction molaire :

$$\bar{X}_n = \frac{\sum N_i \cdot X_i}{\sum N_i} = \sum x_i X_i$$

- **Dispersité** : rapport de la masse molaire moyenne en masse sur la masse molaire moyenne en nombre (anciennement dénommé indice de polymolécularité I) :

$$D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

- **Homopolymère** : polymère formé de macromolécules dont les chaînes ne renferment que des unités monomère dérivées du même monomère.
- **Indice de polymolécularité** : voir *dispersité*.
- **Macromolécule** : molécule de masse molaire élevée dont la structure résulte essentiellement de la répétition d'unités dérivées, de fait ou conceptuellement, de molécules de faible masse molaire.

- **Macromolécule linéaire** : macromolécule dont les unités monomère s'enchaînent de façon linéaire. La linéarité n'implique pas la conformation étirée de la macromolécule.

- **Masse molaire moyenne en masse** : moyenne des masses molaires des macromolécules pondérées par leur fraction massique :

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} = \sum w_i M_i$$

- Note** : l'appellation « masse moléculaire moyenne en poids » est à proscrire.

- **Masse molaire moyenne en nombre** : rapport de la masse de l'échantillon sur le nombre de moles de macromolécules constituant cet échantillon. C'est la moyenne des masses molaires des macromolécules pondérées par leur fraction molaire :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum m_i}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} = \sum x_i M_i$$

- Note** : l'appellation « masse moléculaire moyenne en nombre » est à proscrire.

- **Monomère** : molécule pouvant être polymérisée et contribuant ainsi à la formation des unités constitutives et à la structure principale d'une macromolécule.

- Notes importantes** : le terme « monomérique » n'existe pas. D'autre part, il est préconisé de ne pas accorder monomère dans l'expression unités monomère, car on fait référence à des unités de type monomère (cf. liaisons hydrogène = liaisons de type hydrogène).

- **Polymère** : ensemble de macromolécules.

- Note importante** : polymère est à la fois substantif et adjectif. Le terme « polymérique » n'existe pas.

- **Polymérisation en chaîne** : réaction en chaîne dans laquelle la croissance d'une chaîne polymère procède exclusivement par réaction entre le monomère et le site réactif (radical libre, ion) de la chaîne polymère en croissance, avec régénération d'un site réactif de même nature que le précédent à la fin de chaque étape de la croissance.

- **Réseau, polymère réticulé** : ces termes désignent une structure dans laquelle les chaînes macromoléculaires ne sont plus individualisables et indépendantes, mais reliées entre elles pour former un ensemble tridimensionnel.

- **Thermodurcissable, thermodur** : matériau organique qui, par chauffage, donne une structure tridimensionnelle insoluble (thermodur).

- **Thermoplastique** : matériau organique à structure linéaire ou ramifiée, dont les macromolécules sont suffisamment indépendantes pour que, par chauffage, le matériau fonde ($T > T_f$) ou se ramollisse ($T > T_g$).

* www.gfp.asso.fr/ressources-documentaires/glossaire

Les polyoléfines, des matériaux toujours aussi innovants

Vincent Monteil et Christophe Boisson

Résumé Les polyoléfines présentent une importance économique et sociétale indéniable qui se traduit par un marché en croissance constante. La production de ces polymères requiert de maîtriser la chimie mais aussi l'ingénierie de la réaction de polymérisation. Cet article montre comment de par une combinaison astucieuse de réacteurs de polymérisation en série, il est possible de préparer des polymères aux propriétés physiques améliorées. De façon parallèle mais non opposée, le contrôle de la chimie *via* la conception de catalyseurs sur mesure permet de créer des polymères avec des microstructures originales conférant de nouvelles propriétés d'usage à cette famille de polymères. L'ensemble de ces travaux souligne combien l'innovation est forte dans le domaine de la catalyse de polymérisation des oléfines et est intimement liée à une recherche fondamentale. Une dernière partie concerne la polymérisation radicalaire de l'éthylène. Si cette chimie est généralement réalisée dans des conditions très dures de température et de pression, des travaux récents ont montré qu'il était possible de travailler dans des conditions plus douces. Les premiers exemples de polymérisation radicalaire contrôlée de l'éthylène sont rapportés.

Mots clés Polyoléfines, polyéthylène, polypropylène, polymérisation catalytique, polymérisation radicalaire.

Abstract **Polyolefins: ever-innovative materials**
Polyolefins display a major societal and economic impact in the society. The market is driven by the innovation and is in constant growing. The production of polyolefins requires to mastering the chemistry but also the polymerization reaction engineering. The ingenious association of polymerization reactors in series has permitted to produce high performance resins. In parallel, the control of the chemistry *via* the design of tailor made catalysts has led to original polymers with new usage properties. These innovations are all based on a fundamental knowledge of the olefin polymerization catalysis. A last part of the paper deals with the radical polymerization of ethylene. This chemistry is generally performed under high pressure and high temperature conditions but recent works have shown that it is possible to work under milder conditions. The first examples of controlled radical polymerization of ethylene are reported.

Keywords Polyolefins, polyethylene, polypropylene, catalytic polymerization, free radical polymerization.

Les polyoléfines sont les polymères de commodité par excellence. Leur production annuelle avoisine les 170 millions de tonnes par an et leur progression annuelle autour de 4 % pour les polyéthylènes et le polypropylène isotactique est remarquable. Cette famille représente à elle seule plus de 60 % de la production de matière plastique [1]. De façon simplifiée, on peut estimer qu'il existe quatre grandes classes de polyoléfines semi-cristallines qui sont le polypropylène isotactique (*i*PP), le polyéthylène de basse densité (PEBD), le polyéthylène de basse densité linéaire (PEBDL) et le polyéthylène haute densité (PEHD). Les polyéthylènes se différencient par la présence de ramifications courtes et longues qui vont impacter leur cristallinité et leurs propriétés d'usage.

Il semble paradoxal que des chaînes macromoléculaires constituées d'enchaînement de simples groupes CH₂, CH et CH₃ suscitent un tel engouement. Cela apparaît plus clair si nous mettons cela en perspective des possibilités incroyables d'arranger ces groupements afin de contrôler la distribution de composition et de masses molaires de ces matériaux, et donc leurs propriétés. Il en résulte l'existence de plusieurs centaines de références (grades) de polyoléfines pour des applications dans la vie de tous les jours (emballages, films, containers, matériaux pour l'automobile...). La créativité des

chercheurs autour de ces simples motifs que sont l'éthylène, le propylène et les α -oléfines supérieures semble donc inépuisable. L'avènement de la chimie organométallique a permis un contrôle de la microstructure des polyoléfines, i.e. l'homogénéité de la distribution des ramifications dans les chaînes de polyéthylène, le développement de l'ingénierie macromoléculaire, le contrôle de la stéréosélectivité de la polymérisation du propylène. Cependant, expliquer l'engouement suscité par les polyoléfines par le développement de catalyseurs moléculaires dans les années 1990 et 2000 serait très réducteur, tout du moins du côté de l'industrie. En effet, ce n'est pas un hasard si des millions de tonnes de PEBD sont produits annuellement par voie radicalaire et que la majorité des polyoléfines produites par catalyse de coordination le sont avec des catalyseurs hétérogènes classiques, à savoir les catalyseurs Ziegler-Natta (à base de titane) et Phillips (à base de chrome). Si le domaine de la polymérisation radicalaire de l'éthylène n'a que peu évolué, elle donne naissance à des produits tout à fait spécifiques (basse densité et pas de contamination métallique). En parallèle, les catalyseurs classiques ont subi un grand nombre d'évolutions qui ont donné naissance à des systèmes catalytiques toujours plus performants. De plus, un paramètre souvent oublié est l'importance du procédé de polymérisation. En effet, les polyoléfines

Classement des polymères suivant le caractère écologique de leur synthèse et selon une évaluation du cycle de vie. PLA : acide polylactique ; PHA : poly(hydroxyalcanoate).

Adapté avec permission de *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44, p. 8264-69. © 2010, American Chemical Society.

Matériau	Conception écologique	Évaluation du cycle de vie
PLA (naturel)	1	6
PHA (à partir de tiges de plantes)	2	4
PLA (général)	2	8
PHA (général)	4	9
Polyéthylène de haute densité	5	2
Polyéthylène téréphtalate	6	10
Polyéthylène de basse densité	7	3
Bio-polyéthylène téréphtalate	8	12
Polypropylène	9	1
Polystyrène	10	5
Polychlorure de vinyle	11	7
Polycarbonate	12	11

synthétisées par catalyse le sont généralement dans des unités de production en continu en utilisant des procédés en phase gaz et en suspension (« slurry » en anglais). L'utilisation de réacteurs en cascade ou la modification des conditions de polymérisation dans un réacteur unique a permis de réaliser des mélanges constituant des matériaux de haute performance qui sont venus compléter certains matériaux comme l'acier dans les canalisations d'eau par exemple. Ces unités de production dépassent de plus en plus des capacités de 500 000 tonnes par an.

Un autre aspect souvent ignoré et pourtant si important dans un monde où les ressources s'amenuisent est le caractère durable des polyoléfinés. En effet, lors de la transformation d'une oléfine en polymère, toute la matière est conservée et va être recyclée sous forme d'huile ou d'énergie. L'allègement des matériaux est également un point important qui permet d'économiser plusieurs fois le poids de l'objet *via* les économies d'énergie engendrées. C'est donc sans surprise ou une grande surprise pour d'autres qu'en termes de cycle de vie (« life cycle assessment » (LCA) – voir *tableau*), le polypropylène est classé n° 1, suivi du polyéthylène de haute densité (PEHD) et du polyéthylène de basse densité (PEBD).

Cet article a pour but de mettre en avant la richesse des polyoléfinés et le dynamisme du domaine de la synthèse de ces matériaux qui en font le numéro un des plastiques.

Polyoléfinés par le procédé

Trois composants principaux sont nécessaires à la synthèse des polyoléfinés :

- une combinaison de monomères (éthylène, propylène, α -oléfinés...);
- un système catalytique (précatalyseur + cocatalyseur) ou un système d'amorçage dans le cas du procédé radicalaire ;
- un réacteur de polymérisation.

La chimie sera traitée dans les paragraphes suivants mais il est indispensable de la considérer dans le contexte d'un procédé de polymérisation dans un réacteur. Si on met de côté le procédé radicalaire haute pression et haute

température très particulier, trois grandes familles de procédés sont utilisées : phase gaz, suspension (« slurry ») et solution.

Dans le cas des procédés solution, le catalyseur et le polymère sont solubles dans le milieu de polymérisation. Mise à part la synthèse de polyoléfinés amorphes comme les EPDM (terpolymère de l'éthylène, du propylène et d'un diène non conjugué), la synthèse de polyoléfinés semi-cristallins dans un procédé solution réclame l'utilisation de températures élevées (supérieures à 130 °C) pour éviter la cristallisation du polymère. De nos jours, les procédés solution comme ceux opérés par Borealis (« Compact Process »), Dow Chemicals (« Dowlex ») et Nova Chemicals (« Sclairtech ») permettent la production d'une large gamme de polyoléfinés de commodité et de spécialité. Si les procédés en solution permettent des changements de grades très rapides du fait des temps de résidence courts, ils présentent certains inconvénients : ils nécessitent l'utilisation de solvant, sont très demandeurs en énergie et la viscosité augmente très rapidement. Ils sont surtout utilisés pour la synthèse de polymères possédant une basse température de ramollissement ou/et très solubles. Il s'agit des polyéthylènes de basse densité linéaire (PEBDL), de très et ultra basse densité (VLDPE, ULDPE), les EPDM et les plastomères.

Les procédés les plus utilisés dans l'industrie, notamment pour la production de polyoléfinés de commodité, sont les procédés suspension (« slurry ») et phase gaz. Ces procédés sont caractérisés par le fait que le polymère est formé sous forme de particules sphériques de façon à ne pas encrasser les réacteurs. Ceci implique l'utilisation de catalyseurs hétérogènes qui sont généralement supportés sur des solides de grande surface spécifique (silice poreuse ou chlorure de magnésium). Le grain de catalyseur va se fragmenter en début de polymérisation pour donner lieu à une particule où les macromolécules vont se former autour des fragments de catalyseur. La particule de polymère va grossir au cours du temps. Dans le cas des procédés « slurry », on utilise soit un diluant qui est en général un alcane de C3 à C6, soit on polymérise en masse dans le propylène liquide dans le cas de la synthèse du polypropylène isotactique. Les réacteurs sont des autoclaves ou des réacteurs en boucle (« loop »). La polymérisation phase gaz est réalisée dans des réacteurs à lit fluidisé ou à lit agité de type horizontal ou vertical. Dans le premier cas, c'est le flux de gaz (monomère + azote) qui va permettre de fluidiser les particules de polymère, et dans le second, on utilise une agitation mécanique. La production de polyoléfinés peut être réalisée dans un seul réacteur mais l'utilisation de plusieurs réacteurs, souvent de nature différente, en série (cascade) a été largement développée. En fait, dans le cas des procédés pour lesquels le polymère est formé sous forme de particules, la croissance du polymère se fait à l'intérieur de celles-ci, là où se trouvent les fragments de catalyseurs actifs. Si les conditions de polymérisation sont modifiées d'un réacteur à l'autre, il est alors possible de réaliser des mélanges intimes de polymères au sein d'une même particule. Cette méthode est plus avantageuse que le mélange de polymères après polymérisation. L'utilisation de réacteurs en série permet de préparer du polypropylène à haute résistance aux chocs (« high impact polypropylene », HIPP). Un exemple de procédé est décrit sur la *figure 1*. Il s'agit du procédé Spheripol de LyonDellBasell qui combine un réacteur de pré-polymérisation boucle suivi de deux réacteurs boucle et de deux réacteurs phase gaz à lit fluidisé. La synthèse du polypropylène isotactique est réalisée dans les réacteurs boucle et les particules sont ensuite fluidisées dans des

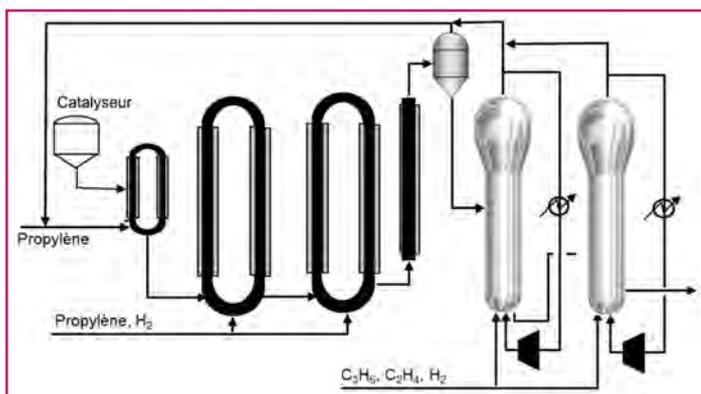


Figure 1 - Exemple de procédé en série (Spheripol de LyonDellBasell) pour la synthèse de polypropylène (PP) à résistance élevée aux chocs (PP choc). Trois réacteurs boucles tubulaires sont utilisés pour obtenir la partie homopolypolypolène isotactique du PP choc en suspension dans le propylène liquide puis deux réacteurs phase gaz à lit fluidisé sont utilisés pour obtenir la partie copolymère éthylène-propylène du PP choc.

réacteurs phase gaz où l'on va préparer un caoutchouc éthylène/propylène (« ethylene propylene rubber », EPR) qui apporte des propriétés de résistance aux chocs au matériau final. Ces polypropylènes chocs sont typiquement utilisés dans les pare-chocs de voitures. Les polyéthylènes bimodaux (gamme PE100) sont une autre gamme importante de « poly-oléfines de procédé ». Ineos a développé la première génération de ces polymères *via* son procédé Innovene™ S qui utilise deux réacteurs boucle (« slurry ») en série. Dans le premier réacteur, un polyéthylène de haute densité et de faible masse molaire est produit, alors que dans le second réacteur, un polyéthylène de basse densité linéaire de haute masse molaire est produit. Pour obtenir cette deuxième fraction de polymère, les opérateurs vont à la fois diminuer la quantité d'agent de transfert (H₂) et injecter de l'hexène (comonomère qui en s'insérant donne des ramifications C4). De cette façon, un matériau facilement transformable (distribution large des masses molaires) et avec une résistance mécanique accrue est produit (ramifications dans la fraction de haute masse molaire, voir encadré). Ces polyéthylènes sont utilisés notamment pour réaliser des canalisations d'eau potable qui ont une durée de vie supérieure à cinquante ans.

Le lecteur qui souhaiterait plus de détails sur les procédés et les réacteurs de polymérisation des oléfines peut se reporter au livre édité par J.B.P. Soares et T.F.L. McKenna [2].

Polyoléfines par la chimie (catalyse)

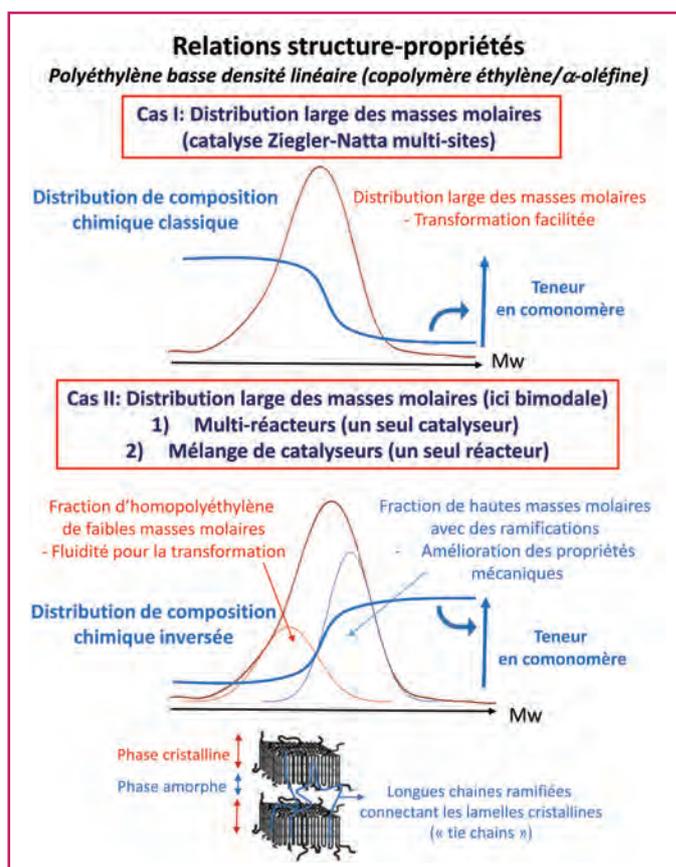
Catalyse hétérogène multi-site

La synthèse de polyoléfines reste malgré l'essor des catalyseurs moléculaires (présentés dans le paragraphe suivant) dominée au niveau industriel par la catalyse hétérogène multi-site. Deux grandes catalyses historiques sont à considérer : la catalyse Ziegler-Natta à base de titane et la catalyse Phillips à base de chrome.

La catalyse Phillips est très peu mise en avant mais elle est très importante au niveau industriel. Elle est uniquement utilisée pour la polymérisation de l'éthylène et fonctionne sans cocatalyseur (contrairement à la catalyse Ziegler-Natta). Sa caractéristique est de permettre de produire des polymères de très larges distributions de masses molaires (dispersités supérieures à 10) avec des ramifications longues (ce qu'il n'est pas possible d'obtenir en catalyse Ziegler-Natta)

combinant facilité de mise en forme et propriétés originales. Le catalyseur est obtenu en supportant des oxydes de chrome sur silice par exemple, puis le pré-catalyseur subit des traitements thermiques à haute température. Son mécanisme de polymérisation fait toujours l'objet d'intenses débats. Ses performances sont sans cesse améliorées mais les développements importants (hors études mécanistiques) sont surtout effectués au niveau industriel. On peut citer le contrôle des paramètres physiques des catalyseurs solides qui permet de gérer la formation de ramifications longues ou la génération *in situ* d' α -oléfines pour obtenir à partir seulement d'éthylène des polyéthylènes ramifiés (PEBDL) [3].

La catalyse Ziegler-Natta domine la synthèse des polyoléfines. Elle est utilisée pour la production des polyéthylènes (PEHD, PEBDL) ainsi que du polypropylène isotactique. Les catalyseurs modernes utilisés aujourd'hui sont toujours à base de chlorure de titane, activés par des composés organométalliques de l'aluminium, mais plusieurs générations de catalyseurs Ziegler-Natta se sont succédées depuis le travail pionnier de Ziegler dans les années 1950. Ceci a permis d'améliorer la productivité des catalyseurs (les résidus de catalyseur à l'état de traces ne sont plus séparés du polymère), la sélectivité, en particulier l'isospécificité de la polymérisation du propylène par des processus de sélection de sites actifs utilisant des bases de Lewis, mais aussi la morphologie du solide catalytique, paramètre essentiel pour garantir une croissance de particules de polymères (comme décrit dans le paragraphe précédent) [4]. Le travail sur le développement de nouvelles synthèses de catalyseurs n'a donc jamais cessé. Dans la période récente, on peut mentionner la prise en compte de contraintes « environnementales » avec les travaux sur le remplacement des phtalates comme base de Lewis dans les catalyseurs Ziegler-Natta de polymérisation stéréospécifique du propylène.



Enfin, les progrès à la fois des analyses de surface et de la modélisation théorique des surfaces ont conduit à revoir les mécanismes de polymérisation, de contrôle de sélectivité et à remettre parfois en cause certains mécanismes historiques [5].

Catalyse moléculaire : vers de nouveaux produits

Le développement de catalyseurs moléculaires de polymérisation des oléfines dans les années 1990 a permis de concevoir de nouveaux produits possédant des propriétés améliorées. Les catalyseurs les plus connus à l'origine de cette révolution technologique sont les métallocènes. Une chimie de ligands permet de maîtriser le fonctionnement moléculaire du catalyseur plus finement qu'en catalyse hétérogène multi-site, et donc d'accéder à un meilleur contrôle de la composition chimique des (co)polymères et donc de leurs propriétés. Dès le début des années 1990, Dow Chemical Company (Dow) a développé sa technologie INSITE™ basée sur des complexes à géométrie contrainte (CGC, *figure 2*) utilisés dans un procédé solution [6]. Même si les catalyseurs CGC ne sont pas à proprement parler des métallocènes, ils sont souvent référencés comme tels. Le développement de cette technologie a permis à Dow de lancer un certain nombre de nouveaux produits incluant des plastomères polyoléfinés (AFFINITY™) et des élastomères polyoléfinés (ENGAGE™).

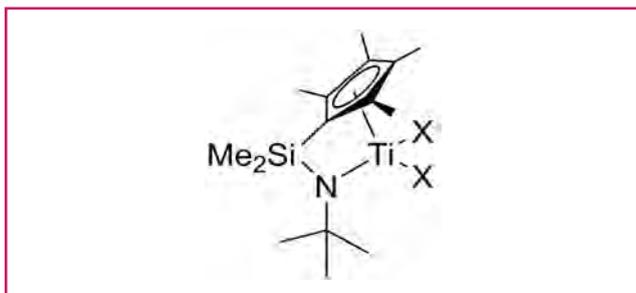


Figure 2 - Exemple de complexe à géométrie contrainte.

De son côté, Exxon a développé des catalyseurs métallocènes classiques pour produire des copolymères éthylène/hexène dans un procédé phase gaz. Ceci a abouti à un partenariat avec Union Carbide pour former Univation Technologies dans lequel Union Carbide a amené la partie procédé et Exxon ses catalyseurs. Les polyoléfinés basés sur la technologie métallocène trouvent des applications dans les domaines de l'emballage alimentaire sous forme de films, des fibres pour l'habillement, de l'isolation de câbles, et dans le domaine de l'automobile pour améliorer les propriétés de résistance aux chocs des polyoléfinés thermoplastiques.

Plus récemment, le développement de catalyseurs non métallocène, les catalyseurs pyridyl-amine d'hafnium (*figure 3*) [7], a conduit au lancement d'une nouvelle famille de copolymères propylène/éthylène (VERSIFY™). Il s'agit d'élastomères et de plastomères propylène/éthylène produits dans un procédé solution. Ces produits présentent d'excellentes performances dans les applications élastomères. Sur une base de polypropylène isotactique, l'incorporation de 19,4 mol% d'éthylène permet d'abaisser la température de transition vitreuse, Tg, à - 20 °C, apportant ainsi d'excellentes performances à basse température.

Dans le domaine des élastomères, la catalyse moléculaire a permis d'apporter de nouvelles solutions à leur production. Historiquement, les élastomères EPDM sont produits par

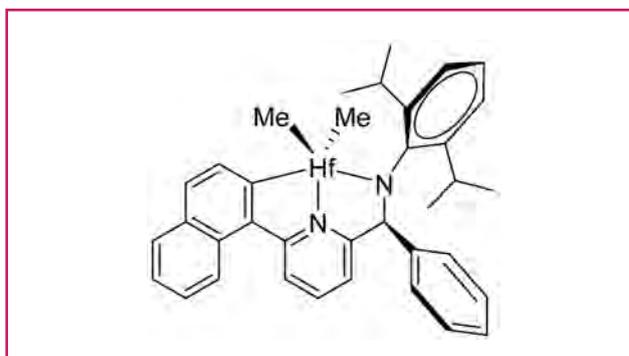


Figure 3 - Exemple de pré-catalyseur pyridyl-amine d'hafnium.

catalyse Ziegler-Natta homogène par des catalyseurs au vanadium, par exemple à partir de VOCl₃ en combinaison avec un composé alkylaluminium. Cependant, ces catalyseurs se désactivent rapidement avec le temps et la température de polymérisation est limitée, ce qui entraîne des coûts énergétiques élevés pour refroidir les réacteurs. Le développement de catalyseurs moléculaires a constitué une formidable opportunité vers la recherche de systèmes catalytiques plus efficaces. La technologie INSITE™, discutée plus haut, a permis de réaliser la synthèse d'élastomères EPDM de la gamme NORDEL™ commercialisés par Dow. Plus récemment, un travail remarquable basé sur le développement de catalyseurs cyclopentadiényl-cétimino et cyclopentadiényl-amidinato du titane (*figure 4*) a permis la commercialisation d'une nouvelle gamme d'EPDM sous la marque Keltan Ace™ (Advanced Catalysis Elastomers) [8]. Les composés cétimide du groupe 4 (Cp')(N=CR¹R²)MX₂ (Cp' = C₅H₅ ou C₅Me₅ ; M = Ti, Zr, Hf ; X = Cl, Me, Bn) ont été décrits par Nova Chemicals et DSM a acheté une licence de ce type de catalyseur pour la production d'élastomères. Sur cette base, des catalyseurs encore plus efficaces ont été développés jusqu'au complexe cyclopentadiényl-amidinato du titane (*figure 4b*). Les monomères diène utilisés pour la synthèse des EPDM sont le dicyclopentadiène (DCPD), l'éthylidène norbornène (ENB) et le 5-vinyl norbornène (VNB) (*figure 4c*). L'introduction d'unités VNB dans un élastomère est recherchée car ces dernières possèdent une meilleure réactivité lors de l'étape de réticulation. La copolymérisation du VNB entraîne avec les catalyseurs Ziegler-Natta classiques la formation de gel, alors que de façon avantageuse, les catalyseurs cyclopentadiényl-amidinato du titane insèrent quasi exclusivement le VNB *via* la double liaison tendue du cycle. Cette technologie a été acquise par Lanxess en 2011. Actuellement, 95 000 tonnes par an d'EPDM sont produites sur le site de Geleen au Pays-Bas en utilisant la technologie Keltan ACE et une usine d'une capacité de 160 000 tonnes par an a été construite en Chine.

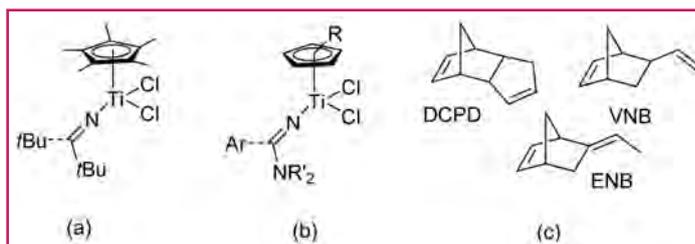


Figure 4 - Complexes cyclopentadiényl-cétimino (a) et amidinato (b) développés pour la synthèse d'EPDM de nouvelle génération à partir de différents diènes non conjugués (c).

Les catalyseurs Ziegler-Natta sont utilisés industriellement pour la synthèse de polyoléfines et d'élastomères polybutadiène. Cependant, un défi depuis la découverte de cette catalyse consiste à copolymériser ces deux types de monomères d'importance industrielle. La difficulté concernant la copolymérisation des oléfines avec les diènes conjugués est liée aux deux mécanismes de polymérisation différents. En effet, en polymérisation des oléfines, l'insertion du monomère se fait dans une liaison métal-alkyle, alors que dans le cas des diènes conjugués (butadiène, isoprène), il s'agit d'une liaison métal-allyle plus stable. Les catalyseurs Ziegler-Natta de polymérisation des oléfines conduisent généralement, en présence de diènes conjugués, à la formation de copolymères à structure à blocs, mais surtout ceci est accompagné de la formation de gels et d'une forte désactivation du catalyseur. Le laboratoire Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (C2P2/CNRS, ESCPE, Univ. Claude Bernard Lyon 1), en collaboration avec la société Michelin, a développé les premiers catalyseurs efficaces pour la copolymérisation de l'éthylène et du butadiène, en travaillant sur les complexes métallocènes de néodyme. Le complexe *ansa*-bis(fluorényl) de néodyme $\{(Me_2Si(C_{13}H_8)_2)Nd(\mu-BH_4)[(\mu-BH_4)Li(THF)]\}_2$ a permis l'accès à une nouvelle gamme d'élastomères par copolymérisation de l'éthylène et du butadiène *via* la formation d'unité cyclohexane dans le squelette du polymère (figure 5). Ces nouveaux élastomères sont connus sous le nom de caoutchouc éthylène butadiène (EBR) [9].

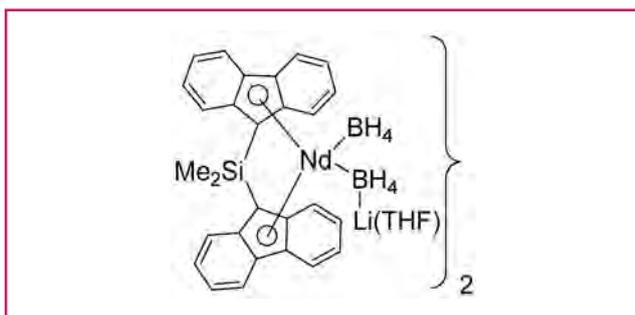


Figure 5 - Complexe *ansa*-bis(fluorényl) de néodyme utilisé en copolymérisation éthylène-butadiène.

L'utilisation de catalyseurs moléculaires est parfaitement adaptée pour la synthèse de polyoléfines dans les procédés solution. Nous avons vu plusieurs exemples de production de nouveaux polymères dans des procédés solution. Cependant, la majorité des procédés industriels (phase gaz et suspension), en particulier pour les polyoléfines semi-cristallines, sont des procédés hétérogènes pour lesquels il faut être capable de contrôler la formation des particules de polymère. Pour cela, il faut utiliser des catalyseurs supportés et être capable de contrôler la fragmentation du grain de catalyseur pour que chaque grain donne naissance à une particule de polymère qui grossira au cours de la polymérisation. Le contrôle de la morphologie des particules est un point clé du procédé comme mentionné dans la partie précédente. Le greffage de catalyseurs moléculaires sur des supports est un axe majeur et continu de recherche qui a abouti à la production de plusieurs millions de tonnes par an de PEBDL à partir de catalyseurs moléculaires supportés, notamment des métallocènes du groupe 4 [10]. Les supports les plus employés sont $MgCl_2$ et la silice de précipitation mais des supports polymères ont également été utilisés. Les solutions actuelles, qui consistent notamment à utiliser du méthylaluminoxane (MAO, $[-(CH_3)_{1,4-1,5}AlO_{0,80-0,75}]_n$) supporté sur

silice, présentent quelques limitations, ce qui ouvre un large champ de recherche pour trouver des systèmes plus simples à obtenir, plus stables, moins dangereux (le MAO est un produit qui s'enflamme à l'air) et moins onéreux [11].

Nous avons vu que la préparation ingénieuse de polymère bimodal dans deux réacteurs en cascade permet d'atteindre des propriétés remarquables (voir encadré p. 26). La synthèse de polymère bimodal en combinant deux catalyseurs dans un seul réacteur a également été un challenge important ces dernières années. De façon remarquable, Univation Technologies a développé la synthèse de polyéthylènes bimodaux dans son procédé Unipol avec un réacteur unique en phase gaz *via* la combinaison de deux catalyseurs métallocènes co-immobilisés sur le même support. D'autres combinaisons ont été utilisées comme des catalyseurs Ziegler/métallocène et métallocène/post-métallocène. Cette société a ainsi développé les catalyseurs Prodigy pour les applications dans le domaine des tuyaux de type PE100 (transport de l'eau potable) [12]. Les polymères bimodaux présentent un grand nombre d'avantages (voir encadré p. 26). En effet, une polyoléfine de distribution de masses molaires étroite va être très difficile à transformer. À l'inverse, dans une distribution large, la présence de chaînes relativement courtes va permettre d'améliorer la capacité du polymère à être transformé. Si la distribution des masses molaires large est un avantage pour la transformation des polyéthylènes obtenus par catalyse classique Ziegler-Natta, la distribution de composition chimique pénalise énormément les propriétés mécaniques du fait que les ramifications sont principalement localisées dans la fraction de basses masses molaires. L'ingénierie catalytique basée sur la co-immobilisation sur un même support de plusieurs catalyseurs a permis de produire des polymères pour lesquels les ramifications sont situées sur la fraction de hautes masses molaires, conférant ainsi des propriétés remarquables à ces polymères. C'est ce que l'on désigne comme une distribution de composition chimique inverse (voir encadré p. 26).

D'autres sociétés comme LyondellBasell ont aussi développé leurs propres combinaisons de catalyseurs moléculaires pour la préparation de polymères multimodaux. De façon remarquable, Mülhaupt *et coll.* ont rapporté la synthèse de polymères basée sur la co-immobilisation de trois catalyseurs moléculaires sur de la silice mésoporeuse [13]. Ces polymères de très large distribution de masses molaires possèdent de façon originale une fraction de polyéthylène de ultra haute masse molaire (UHMWPE). Le lecteur est invité à lire la revue très complète de Mülhaupt *et coll.* pour avoir une vision plus large des développements dans le domaine des catalyseurs multi-sites avancés et les propriétés des polymères pouvant ainsi être produits [4b].

Parmi les différentes gammes de polyéthylène, le polyéthylène de ultra haute masse molaire (UHMWPE) tient une place à part. Il s'agit d'un matériau extraordinaire qui est un des plastiques les plus solides qui soit. Ces propriétés les plus impressionnantes sont son inertie chimique, son faible coefficient de frottement, sa résistance à l'impact et à l'abrasion. C'est un matériau de haute performance utilisé dans le domaine médical comme matériau de support pour les articulations artificielles [14], mais aussi dans les domaines de l'habillement (fibres), des chaussures de sport, des équipements sportifs ou des gilets pare-balles et des chaînes synthétiques [15]. L'enchevêtrement des chaînes de polyéthylène rend très difficile la transformation du UHMWPE par les techniques classiques comme l'extrusion. Différents procédés ont été élaborés pour transformer le UHMWPE, comme

par exemple la dissolution du polymère dans un solvant suivie d'un filage de la solution visqueuse pour la synthèse de fibres. Récemment, Rastogi *et coll.* ont montré qu'en contrôlant la synthèse du polymère il était possible de diminuer l'enchevêtrement des chaînes [16]. En utilisant des catalyseurs moléculaires, le même groupe a déterminé que favoriser la cristallisation par rapport à la croissance de chaînes et éloigner les centres actifs étaient les deux paramètres clés pour diminuer l'enchevêtrement des UHMWPE, facilitant ainsi la transformation de ce matériau [17]. La littérature brevets montre également comment le développement des catalyseurs moléculaires supportés a catalysé la recherche dans le domaine du UHMWPE, notamment vers la synthèse de copolymères [18].

Copolymérisation catalytique des oléfines apolaires et polaires

Les polyoléfines sont des polymères composés uniquement de carbone et d'hydrogène. L'absence de fonctions polaires leur confère des propriétés d'interface limitées. La synthèse directe de copolymères d'oléfines apolaires et de monomères vinyliques fonctionnels polaires représente donc une attente importante car l'incorporation de groupements fonctionnels polaires dans des polyoléfines permettrait de leur amener des propriétés d'usage importantes, par exemple dans les domaines de la coloration, de l'impression ou de l'adhésion. Pratiquement, on pourrait imprimer directement sur un sachet plastique sans passer par un post-traitement physico-chimique du film de polyéthylène [19].

La copolymérisation directe d'oléfines apolaires comme l'éthylène et de monomères vinyliques polaires ((méth)acrylates, acétate de vinyle...) est néanmoins un important challenge car la plupart des catalyseurs classiques (Ziegler-Natta, Phillips, métallocènes...) sont empoisonnés par les fonctions polaires. Le développement à partir des années 1990-2000 de catalyseurs moléculaires de polymérisation des oléfines à base de métaux de transition de la droite de la classification périodique (Fe, Co, Ni, Pd) a ouvert des perspectives nouvelles dans ce domaine. En effet, ces métaux moins oxophiles sont moins sensibles aux fonctions polaires.

En 1996, une percée majeure a été effectuée dans ce domaine par Brookhart *et coll.* qui ont rapporté la copolymérisation d'éthylène et d'acrylates en utilisant des complexes cationiques α -diimine de palladium(II). En raison d'un mécanisme de polymérisation plus complexe que le mécanisme de base, en impliquant une isomérisation de l'extrémité de chaîne (dit de « chain walking »), les polymères sont très ramifiés et les unités acrylate sont principalement localisées en extrémité des ramifications. Les activités et les incorporations d'unités acrylate sont plutôt limitées (jusqu'à 15 % en mole) [20].

En 2002, une seconde avancée importante a été rapportée par Drent *et coll.* En utilisant des complexes neutres de palladium(II), générés *in situ*, portant des ligands phosphino-sulfonate, ils obtinrent des copolymères linéaires d'éthylène et d'acrylate grâce à une moindre importance du mécanisme de « chain walking » [21]. Depuis quelques années, des composés neutres parfaitement définis, $[P, S(O)]PdMe(L)$ ($L =$ pyridine, 2,6-lutidine, TMEDA, DMSO...) (figure 6), sont synthétisés, conduisant à des copolymères linéaires d'éthylène et d'acrylates (le plus souvent l'acrylate de méthyle) [22]. Des incorporations d'acrylate de méthyle allant jusqu'à 52 % en mole ont été observées. Ces complexes de palladium ont également démontré leur capacité à copolymériser l'éthylène

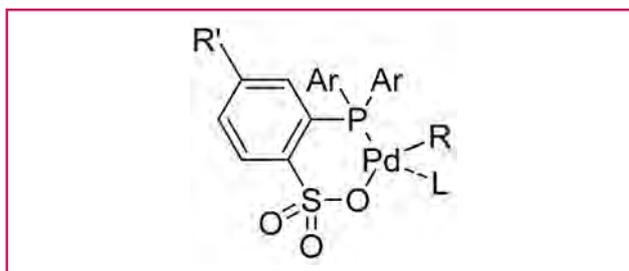


Figure 6 - Complexes phosphino-sulfonate de palladium développés pour la copolymérisation d'éthylène et de monomères vinyliques polaires.

avec un grand nombre de monomères vinyliques polaires comme l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile, les éthers vinyliques, les halogénures de vinyle, la *N*-vinylpyrrolidone, l'acrylamide ou l'acide acrylique.

Dans tous les cas, la polymérisation est inhibée par la présence du comonomère polaire, même si c'est dans une moindre mesure avec ces complexes neutres phosphino-sulfonate de palladium qu'avec des complexes métalliques à base d'autres métaux (Ti, Zr...). Les activités en copolymérisation sont donc pour l'instant trop faibles pour que ces technologies soient transférées au niveau industriel, en particulier à cause du coût des catalyseurs.

Néanmoins, il a été démontré que le choix de métaux de la droite de la classification périodique était pertinent en copolymérisation des oléfines polaires et apolaires. Une autre illustration du côté moins oxophile de ces métaux a été également apportée par Mecking qui a montré qu'il était possible de polymériser l'éthylène dans l'eau à partir de complexes hydrosolubles de nickel(II) ou de mini-émulsions de complexes hydrophobes de nickel(II) [23].

Un concept alternatif a été proposé en 2011, basé sur la combinaison de mécanismes catalytiques (par coordination-insertion) et radicalaires dans le milieu de polymérisation. En particulier, des complexes neutres de nickel(II) actifs en polymérisation catalytique ont été combinés à des amorceurs radicalaires, conduisant à des copolymères à tendance multi-blocs d'éthylène et de monomères vinyliques polaires comme des acrylates ou des méthacrylates [24]. Les mécanismes d'interaction complexe métallique/radicaux sont très complexes et cette voie reste pour l'instant encore très prospective.

Polymérisation de coordination contrôlée : vers de nouvelles architectures

L'avènement de la polymérisation radicalaire contrôlée a constitué une percée dans le domaine de la chimie de polymérisation permettant l'accès à des architectures macromoléculaires originales pour un grand nombre d'applications. Le domaine de la catalyse de polymérisation n'est cependant pas resté en reste et d'intenses efforts de recherche depuis les années 1990 ont conduit à des avancées décisives.

C'est sûrement en 1993 que l'on trouve le premier rapport concernant le contrôle de la croissance de chaîne polyéthylène sur le magnésium par l'équipe de Mortreux [25]. Le mécanisme de contrôle (figure 7) est basé sur un transfert dégénéralif similaire à celui de la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (« reversible addition-fragmentation chain transfer » (RAFT))

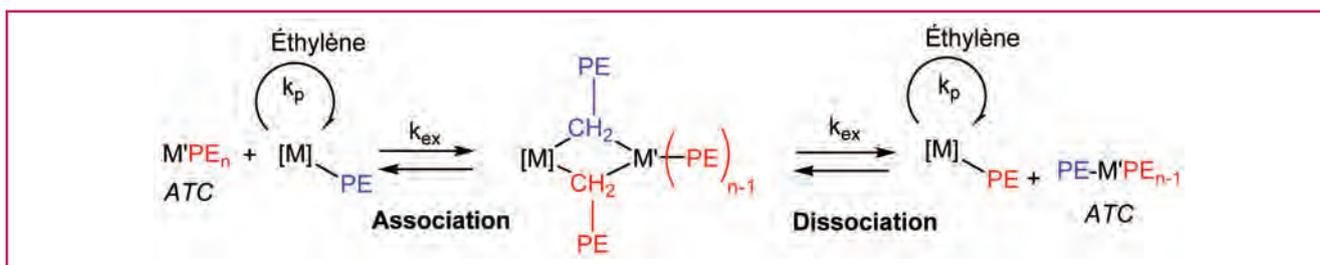


Figure 7 - Mécanisme général de polymérisation par transfert de chaîne par coordination.
M : métal de transition ; M' : Al, Mg, Zn ; ATC : agent de transfert de chaîne.

[26]. Cette technique de polymérisation est souvent nommée polymérisation par transfert de chaîne par coordination (CCTP), mais ce qu'il est important de retenir, c'est que les chaînes croissent sur un complexe de métal de transition et sont transférées de façon réversible sur un métal d'un groupe principal ou le zinc. Le fait que les chaînes de polyoléfines soient stockées sur un métal en fin de polymérisation a été mis à profit pour introduire des fonctionnalités en extrémité de chaînes du polyéthylène [27] et pour la production unique de polyéthylènes α - ω -difonctionnels (téléchéliques) [28].

À l'Université de Maryland, Sita *et coll.* ont développé un catalyseur mono(pentaméthylcyclopentadiényle)-amidinate d'hafnium (*figure 8*) particulièrement performant pour le contrôle de la polymérisation des oléfines lorsqu'il est associé avec $ZnEt_2$ ou AlR_3 ou un mélange de ces composés [29]. Ce catalyseur permet non seulement le contrôle de la polymérisation de l'éthylène mais aussi du propylène (polypropylène atactique) et des α -oléfines supérieures. Sur la base de ces travaux, Sita a fondé en 2008 la société Precision Polyolefins qui commercialise des huiles polyoléfines (amorphes).

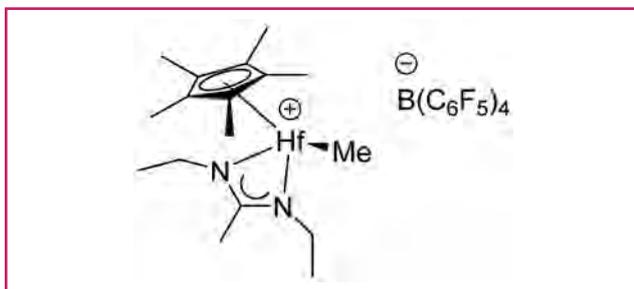


Figure 8 - Catalyseur mono(pentaméthylcyclopentadiényle)-amidinate d'hafnium.

Une version plus élaborée de l'ingénierie catalytique a été réalisée par les chercheurs de Dow. Ils n'ont plus considéré un catalyseur en association avec un agent de transfert mais la combinaison de deux catalyseurs (*figure 9*) et d'un agent de transfert. Cet agent ne permet plus seulement de stocker les chaînes sur un métal mais va permettre aux chaînes de faire la navette entre deux centres actifs. L'utilisation d'un catalyseur pyridyl-amine d'hafnium capable de copolymériser efficacement l'éthylène avec l'octène et d'un catalyseur bis(phénoxy-imine) du zirconium qui insère très mal l'octène a permis de préparer des copolymères multiblocs possédant des segments mous (copolymère éthylène-octène) et des segments durs de polyéthylène (*figure 10*) [30]. Ces nouveaux matériaux, dénommés copolymères oléfines à blocs (OBC), ont été commercialisés sous la marque INFUSE™ par Dow et sont produits dans un procédé solution [31].

Pour une vision plus complète sur ce domaine de recherche, le lecteur est invité à lire la revue de Zinck *et coll.* [32].

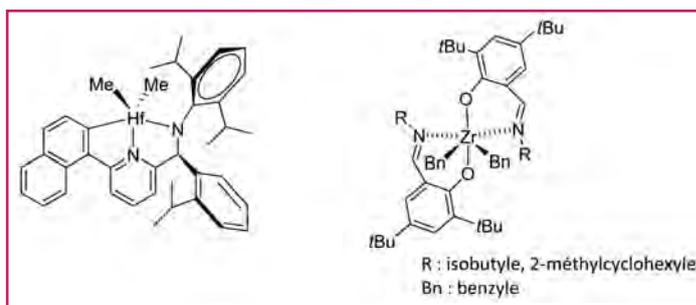


Figure 9 - Exemples de précatalyseurs utilisés pour la synthèse de copolymères oléfines à blocs.

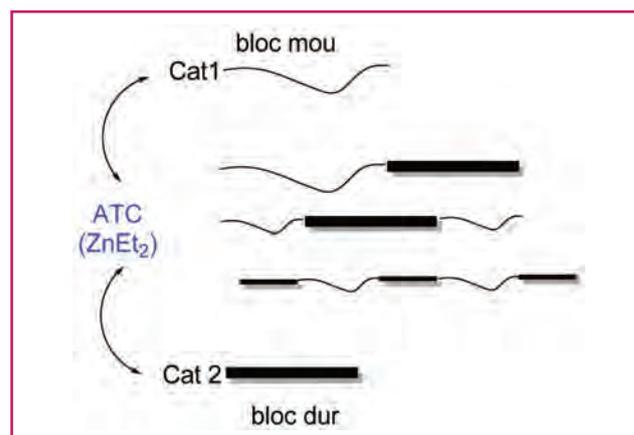


Figure 10 - Représentation schématique de la synthèse de copolymères oléfines à blocs.

Progrès en polymérisation radicalaire de l'éthylène

La polymérisation radicalaire de l'éthylène est un procédé très ancien développé dès les années 1930 par ICI. Les conditions de polymérisation sont extrêmes avec des pressions et des températures très élevées ($P > 1\ 000\ \text{bar}$; $T > 150\ ^\circ\text{C}$). Dans ces conditions, des réactions de transfert intra- ou intermoléculaires au polymère sont très fréquentes, et en conséquence, le polyéthylène obtenu est très ramifié, donc moins cristallin et moins dense que les polyéthylènes obtenus par catalyse de polymérisation. C'est le cas du polyéthylène basse densité (PEBD). Des copolymères polaires sont également obtenus notamment des copolymères de l'éthylène et de l'acétate de vinyle (EVA) de compositions très variées.

Contrairement à la polymérisation catalytique des oléfines sans cesse en évolution, la polymérisation radicalaire des

oléfines n'a que peu évolué depuis les années 1930 mais elle n'a pas disparu. À cela deux raisons principales :

- le PEBD est un polymère particulier mais très utile et difficile à reproduire par catalyse, notamment à cause de la présence de ramifications longues ;
- la chimie radicalaire reste la solution de choix pour copolymériser oléfines apolaires et polaires, la catalyse n'ayant pas réussi jusqu'à présent à répondre au défi des monomères polaires (voir paragraphe « Copolymérisation catalytique des oléfines apolaires et polaires » p. 29).

Néanmoins dans la période très récente, quelques groupes de recherche se sont intéressés à nouveau à la polymérisation radicalaire de l'éthylène en allant vers des conditions plus douces de polymérisation moins demandeuses en énergie [33]. Il a été démontré en particulier qu'il était possible d'activer l'homopolymérisation de l'éthylène à basse température ($T < 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) et moyenne pression ($P > 200\text{ bar}$) en utilisant des solvants inhabituels comme les dialkylcarbonates ou le THF, voire l'eau. Cet effet activateur du solvant est peu courant en polymérisation radicalaire et a pour origine une organisation particulière des molécules d'éthylène dans un solvant polaire.

Le procédé moyenne pression/basse température en solvant organique permet de synthétiser un polyéthylène de masse molaire moyenne proche d'un PEBD bien que moins ramifié [34]. Le procédé dans l'eau permet d'obtenir un polyéthylène de haute masse molaire plus proche du PEBD sous forme de dispersions stables de nanoparticules ellipsoïdales de 10 à 100 nm de diamètre moyen [35]. Ils permettent également de produire des copolymères de l'éthylène et des monomères vinyliques polaires comme l'acétate de vinyle.

Dans ces conditions plus douces que le procédé industriel de synthèse de PEBD, le premier exemple de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) de l'éthylène a été rapporté en 2014 en utilisant la technique RAFT⁽¹⁾ (figure 11) [36]. La PRC de l'éthylène n'en est qu'à ses débuts. Les masses molaires atteintes sont encore faibles mais cette technique devrait permettre de synthétiser des copolymères à blocs polaires/apolaires à base de segments semi-cristallins d'éthylène et d'acétate de vinyle par exemple. Dans le domaine de la synthèse de copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA), une autre technique utilisant comme agent de contrôle des complexes de cobalt a permis d'atteindre un très bon contrôle de

la copolymérisation et de synthétiser des copolymères EVA à blocs [37].

Un autre résultat remarquable a été rapporté par Michl *et coll.* qui ont réussi à polymériser par chimie radicalaire les oléfines dont l'éthylène dans des conditions très douces en utilisant un acide de Lewis très particulier, $\text{LiCB}_{11}\text{Me}_{12}$, qui vient interagir avec la double liaison de l'oléfine, la rendant beaucoup plus réactive [38]. Si ce dernier exemple a peu de chance d'être transféré au niveau industriel, la polymérisation radicalaire en milieu solvant organique ou en milieu aqueux semble plus prometteuse.

Conclusion

La synthèse des polyoléfines est souvent considérée comme un domaine de recherche mature pour lequel tout a été découvert dans les années 1950-80. Il paraît pourtant évident à la lecture de ce qui précède que c'est un domaine de recherche foisonnant avec un flux continu d'innovations tant au niveau chimie (catalyse notamment mais pas seulement) qu'au niveau procédé, les deux étant en fait intimement liés. Il apparaît également que les matériaux polyoléfines ne sont plus seulement des polymères « basiques » de grande diffusion mais ont conquis des marchés dans le domaine des polymères de spécialité. Le polyéthylène de ultra haute masse molaire (UHMWPE) en est une remarquable illustration.

La catalyse occupe une place centrale dans la synthèse des polyoléfines. L'essor de la catalyse moléculaire n'a pas fait disparaître les catalyses « historiques » hétérogènes multi-sites Ziegler-Natta et Phillips qui restent très efficaces et surtout très robustes. Elle a en revanche permis d'accéder à un niveau de contrôle supérieur de la microstructure des polymères, de l'homogénéité des compositions des copolymères, et donc *in fine* à de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées.

Le contrôle de l'architecture, préoccupation récente en catalyse de polymérisation des oléfines, a ouvert de nouvelles perspectives, avec par exemple des polyoléfines multiblocs ou téléchéliques qui devraient permettre d'élargir encore les domaines d'application de ces polymères en allant davantage encore vers les polymères de spécialité.

La recherche incessante d'innovation a même réussi à toucher très récemment le procédé de polymérisation radicalaire de l'éthylène qui semblait pourtant immuable. L'accès à des conditions plus douces de polymérisation laisse entrevoir là encore des perspectives intéressantes, en particulier avec les premiers exemples de polymérisation radicalaire contrôlée de l'éthylène ou la synthèse de dispersions aqueuses de polyéthylène.

La recherche en synthèse des polyoléfines dans toute sa pluridisciplinarité a plus que jamais de l'avenir. Il reste encore des défis à relever. L'introduction de fonctions polaires dans le squelette apolaire des polyoléfines en est une très bonne illustration. Des avancées décisives en catalyse de polymérisation ont permis d'introduire des fonctions en extrémités de chaîne, mais la copolymérisation directe des oléfines apolaires avec des monomères vinyliques polaires d'usage doit encore faire des progrès pour accéder à un développement industriel.

Note et références

- (1) La « RAFT » est une technique de polymérisation radicalaire contrôlée procédant par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (« reversible addition-fragmentation chain transfer » en anglais). Les agents de transfert utilisés sont des dérivés thio-thiocarbonylés de formule générale R-S-C(=S)-Z .

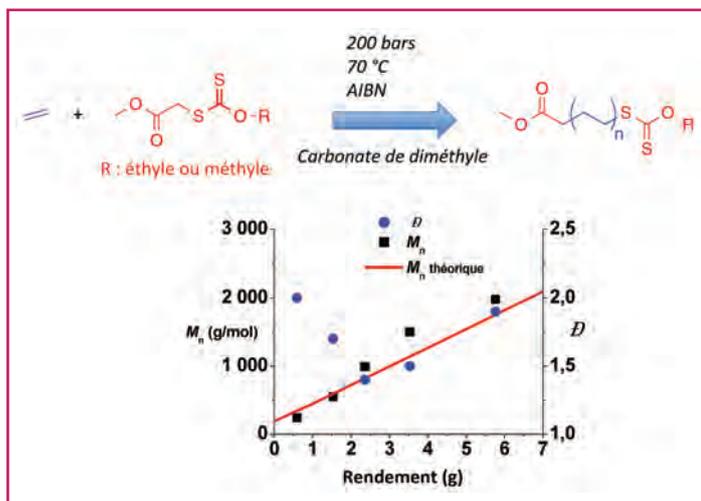


Figure 11 - Premier exemple de polymérisation radicalaire contrôlée de l'éthylène par la technique RAFT (adapté avec permission de *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, p. 6683 ; © 2014, Wiley).

- [1] Hutley T.J., Ouederni M., *Polyolefin Compounds and Materials: Fundamentals and Industrial Applications*, M.A.-A. AlMa'adeed, I. Krupa (eds), Springer Series on Polymer and Composite Materials, Springer, **2016**, p. 13-50.
- [2] Soares J.B.P., McKenna T.M.L., *Polyolefin Reaction Engineering*, Wiley-VCH, **2012**.
- [3] McDaniel M.P., A review of the Phillips supported chromium catalyst and its commercial use for ethylene polymerization, *Adv. Catal.*, **2010**, *53*, p. 123.
- [4] a) Mülhaupt R., Catalytic polymerization and post polymerization catalysis fifty years after the discovery of Ziegler's catalysts, *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, *204*, p. 289; b) Stürzel M., Mihan S., Mülhaupt R., From multisite polymerization catalysis to sustainable materials and all-polyolefin composites, *Chem. Rev.*, **2015**, *116*, p. 1398.
- [5] Yu Y., Busico V., Budzelaar P.H.M., Vittoria A., Cipullo R., Of poisons and antidotes in polypropylene catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, p. 8590.
- [6] Chum P.S., Swogger K.W., Olefin polymer technologies: history and recent progress at the Dow Chemical Company, *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, *33*, p. 797.
- [7] Boussie T.R. et al., Nonconventional catalysts for isotactic propene polymerization in solution developed by using high-throughput-screening technologies, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, p. 3278.
- [8] Baier M.C., Zuideveld M.A., Mecking S., Post-metallocenes in the industrial production of polyolefins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, p. 9722.
- [9] a) Thuilliez J., Ricard L., Nief F., Boisson C., Boisson C., ansabis(fluorenyl)neodymium catalysts for cyclocopolymerization of ethylene with butadiene, *Macromolecules*, **2009**, *42*, p. 3774; b) Nsiri H., Belaid I., Larini P., Thuilliez J., Boisson C., Perrin L., Ethylene-butadiene copolymerization by neodymocene complexes: a ligand structure/activity/polymer microstructure relationship based on DFT calculations, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, p. 1028.
- [10] a) *Tailor-Made Polymers*, J.R. Severn, J.C. Chadwick (eds), Wiley-VCH, **2008**; Severn J.R., Chadwick J.C., Duchateau R., Friederichs N., "Bound but not gagged": immobilizing single-site α -olefin polymerization catalysts, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, p. 4073; b) Heurtefeu B., Bouilhac C., Cloutet E., Taton D., Defieux R., Cramail H., Polymer support of "single-site" catalysts for heterogeneous olefin polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, *36*, p. 89.
- [11] a) Prades F., Broyer J.-P., Belaid I., Boyron O., Miserque O., Spitz R., Boisson C., Borate and MAO free activating supports for metallocene complexes, *ACS Catal.*, **2013**, *3*, p. 2288; b) Sauter D.W., Popoff N., Ahsan Bashir M., Szeto K.C., Gauvin R.M., Delevoye L., Taoufik M., Boisson C., Design by surface organometallic chemistry of a bipodal bis(pentafluorophenoxy)aluminum supported on silica as activator for ethylene polymerization, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, p. 4776.
- [12] Liu H.T., Davey C.R., Shirodkar P.P., Bimodal polyethylene products from UNIPOL™ single gas phase reactor using engineered catalysts, *Macromol. Symp.*, **2003**, *195*, p. 309.
- [13] Kurek A., Mark S., Enders M., Kristen M.O., Mülhaupt R., Mesoporous silica supported multiple single-site catalysts and polyethylene reactor blends with tailor-made trimodal and ultra-broad molecular weight distributions, *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, *31*, p. 1359.
- [14] Kurtz S.M., *UHMWPE Biomaterials Handbook (3rd ed.)*, **2016**.
- [15] www.dsm.com/products/dyneema/en_GB/home.html
- [16] Rastogi S., Lippits D.R., Peters G.W.M., Graf R., Yao Y., Spiess H.W., Heterogeneity in polymer melts from melting of polymer crystals, *Nat. Mat.*, **2005**, *4*, p. 635.
- [17] a) Pandey A., Champouret Y., Rastogi S., Heterogeneity in the distribution of entanglement density during polymerization in disentangled ultrahigh molecular weight polyethylene, *Macromolecules*, **2011**, *44*, p. 4952; b) Rastogi S., Yao Y., Ronca S., Bos J., van der Eem J., Unprecedented high-modulus high-strength tapes and films of ultrahigh molecular weight polyethylene via solvent-free route, *Macromolecules*, **2011**, *44*, p. 5558.
- [18] Severn J.R., Berthoud R., Kidd T.J., Préparation d'un copolymère de l'éthylène à ultra-haute masse moléculaire, **2015**, WO2015059280, DSM.
- [19] Franssen N.M.G., Reek J.N.H., de Bruin B., Synthesis of functional "polyolefins": state of the art and remaining challenges, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, p. 5809.
- [20] a) Johnson L.K., Mecking S., Brookhart M., Copolymerization of ethylene and propylene with functionalized vinyl monomers by palladium(II) catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *116*, p. 267; b) Mecking S., Johnson L.K., Wang L., Brookhart M., Mechanistic studies of the palladium-catalyzed copolymerization of ethylene and α -olefins with methyl acrylate, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, p. 888.
- [21] Drent E., van Dijk R., van Ginkel R., van Oort B., Pugh R.I., Palladium catalyzed copolymerisation of ethene with alkyacrylates: polar comonomer built into the linear polymer chain, *Chem. Commun.*, **2002**, p. 744.
- [22] Nakamura A., Ito S., Nozaki K., Coordination-insertion copolymerization of fundamental polar monomers, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, p. 5215.
- [23] a) Mecking S., Polymer dispersions from catalytic polymerization in aqueous systems, *Colloid Polym. Sci.*, **2007**, *285*, p. 605; b) Godin A., Göttker-Schnetmann I., Mecking S., Nanocrystal formation in aqueous insertion polymerization, *Macromolecules*, **2016**, *49*, p. 8825.
- [24] Leblanc A., Broyer J.-P., Boisson C., Spitz R., Monteil V., Synthesis of copolymers of ethylene and (meth)acrylates or styrene by an original dual radical/catalytic mechanism, *Pure Appl. Chem.*, **2012**, *84*, p. 2113.
- [25] a) Olonde X., Mortreux A., Petit F., Bujadoux K., A useful method for the synthesis of neodymocene homogeneous catalysts for ethylene polymerization, *J. Mol. Catal.*, **1993**, *82*, p. 75; b) Pelletier J.-F., Mortreux A., Olonde X., Bujadoux K., Synthesis of new dialkylmagnesium compounds by living transfer ethylene oligo- and polymerization with lanthanocene catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1996**, *35*, p. 1854.
- [26] a) D'Agosto F., Boisson C., A RAFT analogue olefin polymerization technique using coordination chemistry, *Aust. J. Chem.*, **2010**, *63*, p. 1155; b) Ribeiro R., Ruivo R., Nsiri H., Norsic S., D'Agosto F., Perrin L., Boisson C., Deciphering the mechanism of coordinative chain transfer polymerization of ethylene using neodymocene catalysts and dialkylmagnesium, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, p. 851.
- [27] Mazzolini J., Espinosa E., D'Agosto F., Boisson C., Catalyzed chain growth (CCG) on a main group metal: an efficient tool to functionalize polyethylene, *Polym. Chem.*, **2010**, *1*, p. 793.
- [28] a) German I., Kelhifi W., Norsic S., Boisson C., D'Agosto F., Telechelic polyethylene from catalyzed chain-growth polymerization, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, p. 3438; b) Norsic S., Thomas C., D'Agosto F., Boisson C., Divinyl-end-functionalized polyethylenes: ready access to a range of telechelic polyethylenes through thiol-ene reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, p. 4631.
- [29] a) Zhang W., Wei J., Sita L.R., Living coordinative chain-transfer polymerization and copolymerization of ethene, α -olefins, and α,ω -nonconjugated dienes using dialkylzinc as "surrogate" chain-growth sites, *Macromolecules*, **2008**, *41*, p. 7829; b) Wei J., Zhang W., Sita L.R., Aufbaureaktion redux: scalable production of precision hydrocarbons from AlR_3 ($\text{R}=\text{Et}$ or iBu) by dialkyl zinc mediated ternary living coordinative chain-transfer polymerization, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 1768.
- [30] Arriola D.J., Camahan E.M., Hustad P.D., Kuhlman R.L., Wenzel T.T., Catalytic production of olefin block copolymers via chain shuttling polymerization, *Science*, **2006**, *312*, p. 714.
- [31] Hustad P.D., Frontiers in olefin polymerization: reinventing the world's most common synthetic polymers, *Science*, **2009**, *325*, p. 704.
- [32] Valente A., Mortreux A., Visseaux M., Zinck P., Coordinative chain transfer polymerization, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, p. 3836.
- [33] Merna J., Vlček P., Volkis V., Michl J., Li^+ catalysis and other new methodologies for the radical polymerization of less activated olefins, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, p. 771.
- [34] Grau E., Broyer J.-P., Boisson C., Spitz R., Monteil V., Free ethylene radical polymerization under mild conditions: the impact of the solvent, *Macromolecules*, **2009**, *42*, p. 7279.
- [35] Grau E., Dugas P.-Y., Broyer J.-P., Boisson C., Spitz R., Monteil V., Aqueous dispersions of nonspherical polyethylene nanoparticles from free-radical polymerization under mild conditions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 6810.
- [36] Dommanget C., D'Agosto F., Monteil V., Polymerization of ethylene through reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, p. 6683.
- [37] Kermagoret A., Debuigne A., Jérôme C., Detrembleur C., Precision design of ethylene- and polar-monomer-based copolymers by organometallic-mediated radical polymerization, *Nat. Chem.*, **2014**, *6*, p. 179.
- [38] Vyakaranam K., Barbour J.B., Michl J., Li^+ -catalyzed radical polymerization of simple terminal alkenes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 5610.



V. Monteil

Vincent Monteil et **Christophe Boisson** sont directeurs de recherche au Laboratoire Chimie, Catalyse, Polymères, Procédés (C2P2), UMR 5265 (CNRS/ Université Claude Bernard de Lyon/ESCE Lyon), École Supérieure de Chimie Physique Électronique de Lyon (ESCE Lyon)*.



C. Boisson

* Laboratoire C2P2, Équipe Chimie et Procédés de Polymérisation, ESCPE Lyon, 43 bd du 11 Novembre 1918, BP 2077, F-69616 Villeurbanne Cedex.
Courriels : vincent.monteil@univ-lyon1.fr ; christophe.boisson@univ-lyon1.fr

Les silicones

État de l'art et nouveaux défis pour leur industrie

Jean-Marc Francès

Résumé

L'industrie des silicones affiche une belle croissance sur de nombreux marchés et les progrès réalisés ces vingt dernières années pour améliorer les procédés de production sont notables. En particulier, cette industrie s'est orientée vers des technologies qui permettent l'obtention de gains d'énergie et le recyclage des sous-produits. Les procédés de synthèse sont aujourd'hui fiables et génèrent des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sans résidus catalytiques. Une gamme importante de silicones fonctionnels est accessible grâce aux progrès réalisés pour maîtriser la réaction d'hydrosilylation (rendements et sélectivité). Un des enjeux est aujourd'hui de trouver des substituts réactionnels ou de catalyse pour remplacer les catalyseurs à base de platine très onéreux. Cette industrie affiche des signes de grande activité où de nombreuses applications mettant en jeu des nouveaux matériaux continuent à voir le jour. En effet, les grandes tendances actuelles impactent l'utilisation des silicones et leurs développements. Quelques exemples d'avancées dans le domaine des élastomères et des revêtements silicones qui suivent l'évolution des technologies sont présentés dans cet article, ainsi que des matériaux nouveaux dits « intelligents » ou à mémoire de formes. Les silicones autocicatrisants, les membranes architecturées peuvent par exemple modifier leur comportement sous sollicitations. Les silicones participent par ailleurs au développement durable en améliorant les consommations en énergie des applications dans lesquelles on fait intervenir ces matériaux (durabilité, légèreté, revêtements sans encrassement...). Dans ce cadre, les silicones sont développés en utilisant de nouveaux procédés de synthèse validés au laboratoire qui préfigurent une partie de ce que sera l'usine du futur. Enfin, on peut déjà affirmer que la fabrication des matériaux et revêtements silicones utilisera de plus en plus des technologies innovantes et digitales comme l'impression 3D pour les élastomères.

Mots-clés

Silicone, polydiméthylsiloxane, élastomère, revêtement, hydrosilylation, réticulation, matériaux supramoléculaires, biomimétisme, impression 3D.

Abstract

Silicones industry: state of the art and new challenges

The silicones industry situation shows strong growth in many markets and the progresses made in the last twenty years to improve production processes are noticeable. In particular this industry moved towards technologies that allow obtaining energy savings and recycling of by-products. The methods are now reliable and generate very pure polydimethylsiloxane without catalytic residues. A wide range of functional silicones is available through advances in controlling the hydrosilylation reaction (yield and selectivity). One of the challenges today is to find new crosslinking reactions or catalysts to replace the very expensive platinum catalysts. This industry is showing signs of great activity where many applications involving new materials continue to emerge. Indeed, the current megatrends affect the use of silicones and their developments. Some advances in silicone elastomers and coatings that follow the evolution of modern technologies are exemplified in this article. New materials called "smarts" or with shape memory are described. Self-healing silicones, architectural membranes for example can modify their behavior under stress. Silicones are also known to contribute to sustainable development by improving energy consumption in applications where these materials are used (durability, lightness, antifouling coatings...). In this context, new silicones will be created using synthetic methods validated at the laboratory stage as part of the factory of the future. Finally, without major risk on the vision of the future, we can already say that the manufacture of silicone materials and coatings will use more and more innovative digital technologies like 3D printing for elastomers.

Keywords

Silicone, polydimethylsiloxane, elastomer, coatings, hydrosilylation, crosslinking, supramolecular materials, bio-imitation, 3D printing.

Du fait de leurs hautes performances, les silicones font partie des polymères incontournables. Leurs applications sont multiples et on ne saurait toutes les citer. Dans le domaine des transports et du bâtiment, ils apportent des solutions de collage souvent dans des conditions extrêmes de par leur tenue en température (froid, chaleur). La tenue à la chaleur combinée à une faible tension superficielle est mise à profit dans le cadre d'applications démoulage ou anti-adhérence

alimentaire. Ils sont incontournables quand il s'agit de câbles électriques, d'électronique, pour apporter des propriétés d'isolation électrique. Leurs propriétés de faible tension superficielle en font des polymères de choix pour les applications antimousses ou pour maîtriser la structure des mousses polyuréthanes. Les silicones sont hydrophobes et ainsi largement utilisés pour protéger les bâtiments de l'humidité ou des dommages causés par la pénétration de



Figure 1 - L'industrie des silicones : répartition par secteurs d'activité [1].

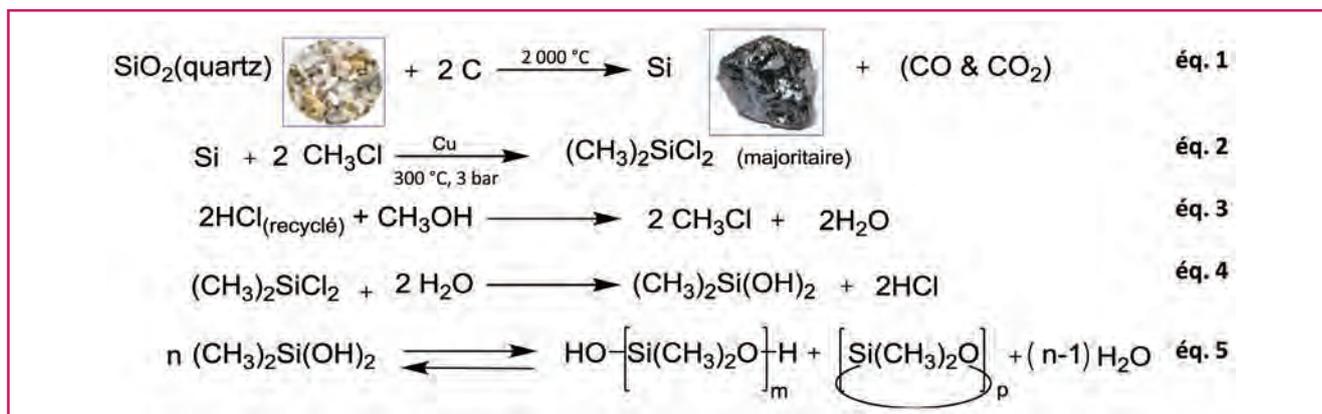


Figure 2 - Synthèse industrielle des intermédiaires chlorosilanes et oligomères siloxane (oligomères cycliques et linéaires).

l'eau. Le touché doux n'est pas en reste avec une large utilisation des silicones comme additifs dans les cosmétiques ou les traitements textiles. Enfin, la faible absorption de la lumière dans le domaine UV-visible 300-1 300 nm en fait un atout pour des matériaux de choix pour la transmission optique ou la transparence.

De nouvelles tendances fortes émergent avec les nouveaux défis technologiques qui orientent de plus en plus vers des matériaux, objets ou textiles connectés et/ou dits intelligents, dans le secteur de l'énergie (encapsulation de LED, véhicules électriques...) et de la santé. Dans ce cas, il s'agira d'améliorer les performances de conductivité ou d'isolation (thermique ou électrique) des silicones, de créer des objets de plus en plus personnalisés grâce à l'impression 3D/4D des silicones, par exemple dans le domaine de la santé...

Tous ces bénéfices à utiliser les silicones ne doivent pas se faire au détriment de l'environnement. L'industrie des grands producteurs de silicones a mis en place de grands programmes d'études pour identifier comment les produits se comportent dans l'environnement, quantifier les niveaux, et préconiser des traitements adaptés pour viser le zéro impact.

Procédés de synthèse

L'industrie des silicones s'est beaucoup développée depuis deux décennies. On comptait en 2013 un chiffre d'affaires mondial de 11 milliards de dollars pour 2,1 millions de tonnes de silicones formulés vendues dans le monde et réparties sur huit grands secteurs d'activité [1] (figure 1).

Du quartz aux précurseurs silicones

Cette industrie nécessite une intégration de la production du silicium métal au polymère pour être hautement compétitive. La chimie des silicones est bien développée dans l'un des ouvrages de la commission Enseignement du Groupe français d'étude et d'application des polymères (GFP) sur la base d'un cours donné par le Pr. E. Fleury [2].

Le silicium utilisé pour la synthèse des silicones est produit par électrosynthèse et réduction du quartz avec du charbon de différentes sources (houille, pétrole, bois) (figure 2, éq. 1). La plupart des usines de production de silicium utilisent de l'énergie hydroélectrique pour cette synthèse. Mis en place en 1950, le procédé de synthèse des intermédiaires alkylchlorosilanes connu sous le nom de procédé Rochow (éq. 2) n'a jamais été remis en cause, du moins au niveau industriel.

Le diméthylchlorosilane, produit majoritaire, est hydrolysé (éq. 4) pour conduire à la formation d'un mélange d'oligomères siloxane par condensation et cyclisation d'intermédiaires à fonctionnalité silanol (éq. 5). Une des grandes forces du procédé actuel est de recycler l'acide chlorhydrique produit lors de la synthèse des chlorosilanes par réaction de ce dernier avec le méthanol pour former le chlorure de méthyle nécessaire à la synthèse des chlorosilanes (éq. 3).

Une équipe de chercheurs américains a récemment publié (2014) – puis retiré la publication pour des raisons de droits de propriété industrielle [3] – la synthèse de siloxanes par réaction directe de la silice ou du quartz par électrosynthèse avec des alcools (principalement du méthanol). Si ce nouveau procédé s'avérait performant, il pourrait changer

les données fondamentales de la production des silicones. On éviterait ainsi les deux premières étapes de production de silicium et de chlorosilanes très consommatrices en énergie, qui libèrent des quantités importantes d'oxydes de carbone et nécessitent un recyclage du chlore introduit sous forme de chlorure de méthyle.

Polymérisation

Ces dernières années ont été particulièrement riches en développements pour la polymérisation par ouverture de cycles des siloxanes cycliques. La polymérisation anionique des diméthylcyclosiloxanes est décrite avec de nombreux catalyseurs à base d'anions de métaux alcalins et de sels de phosphonium (figure 3, éq. 6 et éq. 7).

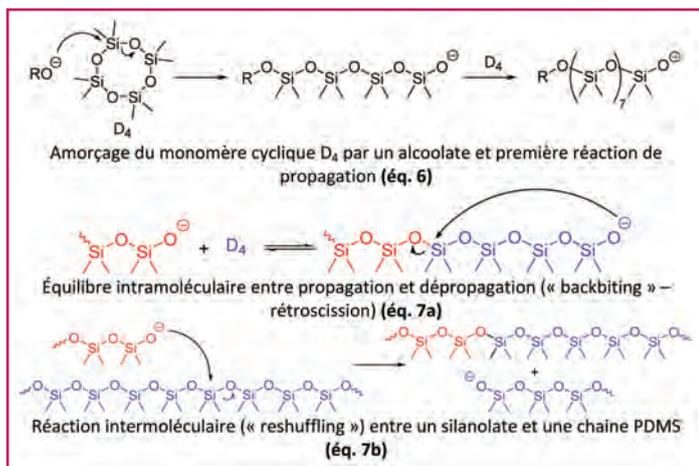


Figure 3 - Synthèse des silicones par polymérisation anionique par ouverture de cycle anionique du monomère cyclique D_4 . Les réactions intra- et intermoléculaires conduisent à une redistribution des masses molaires moyennes et à une plus large dispersité de celles-ci.

Dans ce cas, l'espèce clé de la propagation est le silanolate formé *in situ* par ouverture de cycle (figure 3). La vitesse de réaction est liée à la taille du contre-ion et peut être accélérée en cryptant le cation. La découverte de la polymérisation des cyclosiloxanes par des molécules organiques neutres comme par exemple les phosphazènes [4] (figure 4 1a) ou les carbènes *N*-hétérocycliques (NHC) [5] (figure 4 1b) constitue une réelle avancée pour la polymérisation des silicones. On obtient des PDMS (polydiméthylsiloxanes) de grande pureté, sans métal, ne contenant que des traces de catalyseurs résiduels (quelques ppm) et pouvant atteindre des masses molaires très élevées supérieures à 50×10^6 g/mol.

La polymérisation cationique des cyclosiloxanes est une deuxième voie largement décrite avec les acides protiques forts comme catalyseurs. Par exemple, l'acide triflique est un catalyseur très efficace qui peut poser certains problèmes

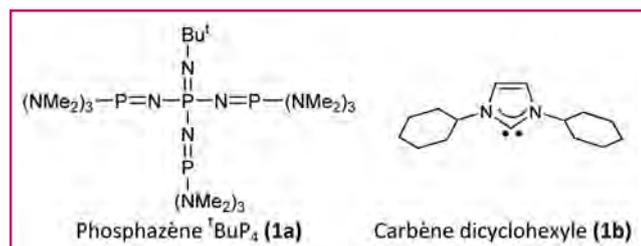


Figure 4 - Catalyseurs de polymérisation anioniques des cyclosiloxanes neutres.

de corrosion ou environnementaux au niveau des sels formés après neutralisation. Aujourd'hui, il existe de nombreux exemples dans la littérature revendiquant l'utilisation d'acides et super-acides supportés permettant une polymérisation efficace et un recyclage efficace du catalyseur après utilisation. Ce type de polymérisation cationique est cependant peu utilisé industriellement car on forme beaucoup de macrocycles en début de polymérisation.

Fonctionnalisation

Les propriétés des PDMS sont liées en grande partie à la structure moléculaire de la liaison siloxane Si-O-Si et des deux groupes méthyle sur chaque atome de silicium (flexibilité et mobilité de la liaison siloxane avec un angle de liaison important, Si-O-Si = 143° , et une distance interatomique élevée Si-O de $1,63 \text{ \AA}$). Cette mobilité confère aux PDMS des propriétés uniques qui sont exploitées avantageusement dans un grand nombre d'applications :

- faible tension superficielle (21 mN/m) : antimousses, anti-adhérents, hydrofugeants... ;
- résistance thermique et à l'oxydation, température de transition vitreuse (-123°C) : fluides hydrauliques, tenues thermiques (froid -50°C et chaud $+300^\circ\text{C}$, avec peu d'impact sur la viscosité) ;
- faible conductivité (résistivité transversale d'élastomères : 12 à $15 \text{ } \Omega/\text{cm}$) : fluides isolants électriques.

On peut modifier les propriétés intrinsèques des silicones par greffage de fonctionnalités organiques sur la chaîne polymère ou en générant des copolymères silicones-organiques. Une réaction de choix pour introduire des groupements organiques sur un polyorganohydrogénosiloxane (PMHS) est la réaction d'hydrosilylation. Celle-ci consiste à ajouter un groupement Si-H sur un groupe insaturé en présence d'un catalyseur (figure 5, éq. 8). Les meilleurs catalyseurs pour la réaction d'hydrosilylation doivent être solubles dans les silicones et les catalyseurs à base de platine homogène sont préférés bien que coûteux pour les réactions de fonctionnalisation et de réticulation de par leur efficacité et faible inhibition par l'oxygène de l'air pour la réticulation en particulier. Le catalyseur de Karstedt (figure 5, 2a) où le platine est à l'état

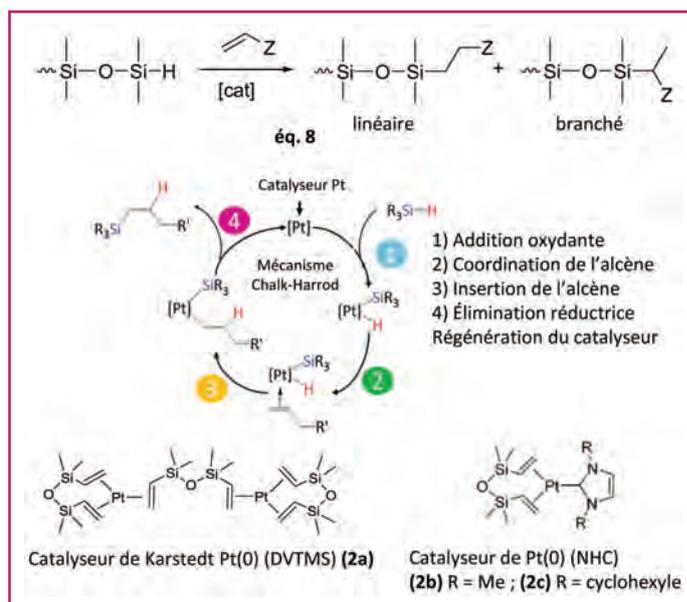


Figure 5 - Catalyseurs d'hydrosilylation à base de complexes du platine au degré d'oxydation zéro.

d'oxydation zéro est particulièrement efficace [6]. Ce complexe génère les espèces actives très rapidement avec une courte période d'induction (figure 5), mais il présente parfois l'inconvénient d'induire la formation d'une quantité importante de sous-produits (isomérisation de l'oléfine, couplage déshydrogénant...) et peut se désactiver en formant des colloïdes de platine inactifs en fin de réaction. Pour certaines réactions, on préférera pré-mélanger le catalyseur avec les réactifs par exemple pour des réacteurs à activation thermique. Dans ce cas, on peut utiliser avantageusement des complexes carbène hétérocycliques (NHC) [7] du platine (figure 5, 2b-2c) où le ligand carbène σ -donneur stabilise fortement le complexe à température ambiante en présence des réactifs.

De nombreux travaux visent à remplacer les complexes du platine très onéreux. On peut citer les remarquables performances des complexes de fer à ligands bis(imino)pyridine décrits par Chirik *et coll.* pour la première fois en 2004 [8]. Depuis, de nombreuses équipes ont étudié des complexes de fer fonctionnant en hydrosilylation avec des ligands redox. Ces dérivés du fer n'ont cependant pas remplacé les catalyseurs au platine car ils sont très sensibles à l'oxygène de l'air et fortement inhibés par des traces d'oxygène.

La liste des fonctionnalités organiques accessibles par cette réaction d'hydrosilylation est grande et quelques exemples sont rapportés dans la figure 6.

Les applications des silicones fonctionnels ne sont pas limitées à celles décrites dans la figure 6. L'introduction par exemple de groupements perfluorés change les paramètres de solubilité dans les alcanes (essences, huiles) et on trouve ainsi de nombreuses applications liées à l'introduction de ces groupements fluorés (lubrifiants de pompes à vide, pièces automobiles et aéronautiques...). On pourrait ainsi multiplier les exemples d'utilisations de silicones fonctionnels à haute valeur ajoutée.

Réticulation des silicones pour générer des matériaux innovants

Les gels, élastomères et autres revêtements silicones sont obtenus par réticulation pour atteindre les propriétés finales d'utilisation. Pour cela, on utilise généralement un réticulant qui est un silane ou silicone spécifique multifonctionnel pouvant réagir avec un autre polymère silicone. La réaction de réticulation est généralement catalysée et accélérée par la chaleur, les UV, l'humidité de l'air.

Les élastomères silicones

La chimie des silicones s'est ainsi très bien développée pour l'obtention d'élastomères réticulés à froid ou à chaud, mono- ou bicomposants classés en différentes catégories :

- EVF : élastomères vulcanisés à froid par polycondensation SiOH/SiOR/H₂O (mono EVF1, bicomposants EVF2) ;
- RTV : élastomères réticulés à température ambiante par polyaddition SiH/SiVi (mono RTV1, bicomposants RTV2), déclenchés à température ambiante et accélérables à chaud ;
- EVC : élastomères vulcanisés à chaud par peroxydes ou polyaddition SiH/SiVi (mono, bicomposants) ;
- LSR : élastomères silicones dits liquides et réticulés à chaud par polyaddition SiH/SiVi (mono LSR1 et bicomposants LSR2).

Les propriétés mécaniques des élastomères silicones sont obtenues par la sélection des polyorganosiloxanes et par la formulation de ces derniers avec des charges (résines, silices) renforçantes et des additifs de formulation (promoteur d'adhésion, additifs de tenue au feu...). Les propriétés mécaniques sont obtenues après réticulation au moment de la mise en œuvre des élastomères par les utilisateurs. Quelques exemples d'élastomères silicones correspondant aux différentes familles citées et avec une mise en perspective par

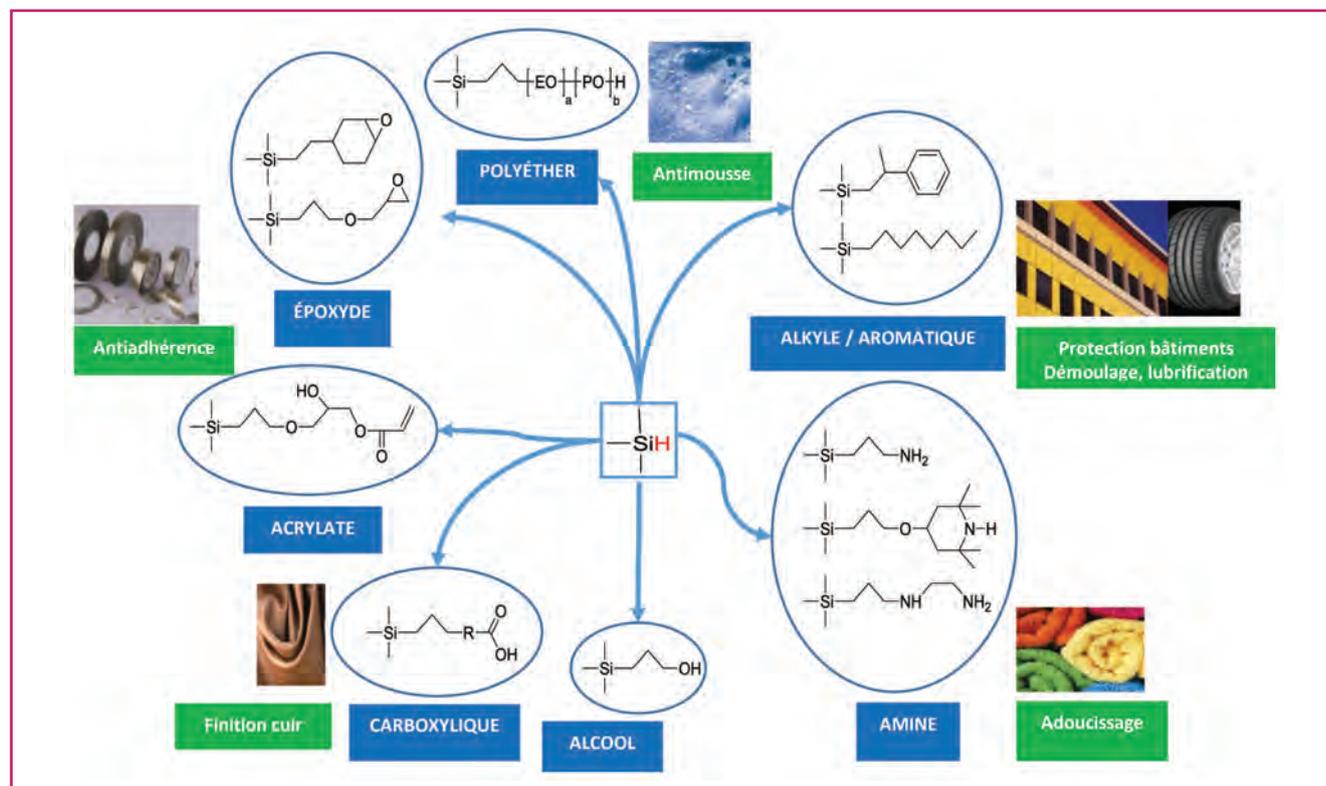


Figure 6 - Fonctionnalisation des silicones par des groupements organiques.

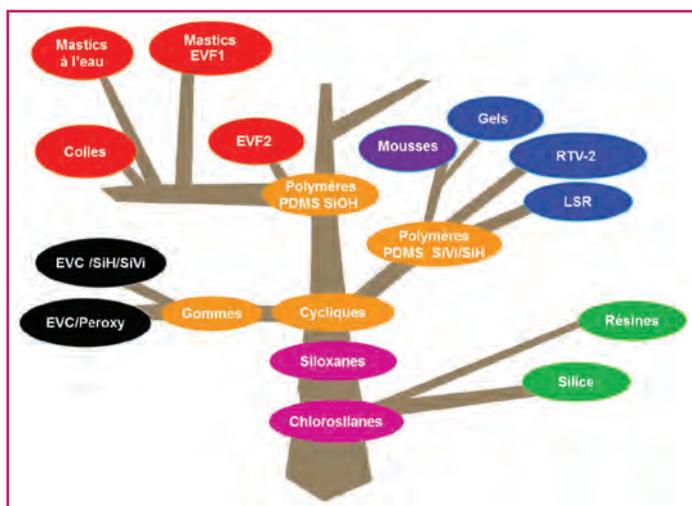


Figure 7 - Arbre technologique des principaux élastomères silicones à Elkem Silicone.

rapport aux matières premières utilisées sont donnés sur la figure 7.

De nombreuses applications ou secteurs d'activité mettent en œuvre des propriétés ultimes des élastomères silicones, notamment un allongement > 1 000 %, une tenue au feu pour des couches minces 2 mm (classement V₀), une tenue à des températures supérieures à 300 °C pendant sept jours.

D'autres applications reposent sur la modification de certaines propriétés intrinsèques des élastomères silicones, par exemple :

- hydrophobe → hydrophile : cas des applications lentilles de contact avec la biocompatibilité des silicones ;
- isolant électrique → conducteur électrique : cas de l'introduction des nanotubes de carbone multi-parois ou mono-paroi permettant un gain de densité par rapport aux charges conductrices métalliques (Cu, Ag) ;
- bas indices de réfraction → hauts indices de réfraction : cas des gels encapsulant des LED avec des résines silicones phényles.

Les revêtements silicones

Les applications liées aux revêtements silicones n'échappent pas aux progrès des technologies de réticulation associées. En effet, la mise en œuvre de la réticulation des silicones par voie solvant tend à disparaître car elle est coûteuse en énergie par évaporation du solvant et pénalisante d'un point de vue environnemental.

Aujourd'hui, des technologies comme la réticulation sous UV ou sous faisceau d'électrons, peu consommatrices d'énergie en comparaison des procédés de réticulation thermique, sont en plein essor. Les silicones UV développés pour la fabrication de revêtements antiadhérents protecteurs d'adhésifs filmiques (étiquettes ou rubans adhésifs) sont des silicones à fonctionnalité époxyde ou acrylate photopolymérisables et applicables par exemple par enduction (figure 8, éq. 9). Les silicones époxyde polymérisent en présence d'un acide fort formé lors de la photodécomposition d'un photoamorceur cationique [9] (figure 8, 3a). Ces systèmes sont préférés quand il n'y a pas d'inhibition de surface des supports car ils peuvent être mis en œuvre sans précautions particulières d'inertage. D'un autre côté, les silicones acrylate qui réticulent par un processus radicalaire en présence d'un

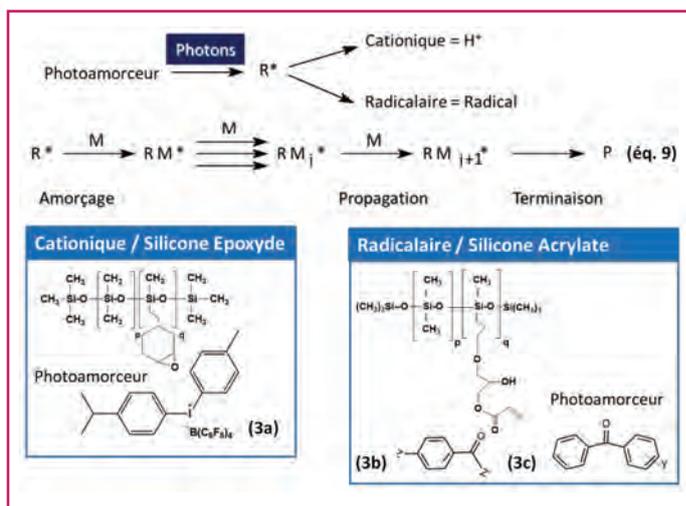


Figure 8 - Revêtements silicones à base de silicones photopolymérisables.

photoamorceur radicalaire [10] de type Norrish I (figure 8, 3b) (avec un processus de rupture homolytique intramoléculaire de liaison C-C sous l'activation d'un photon) ou Norrish II (figure 8, 3c) (avec transfert d'hydrogène d'un co-amorceur dans un processus bimoléculaire sous l'activation d'un photon) sont préférés quand il s'agit de polymériser sur des supports aux surfaces imprimées (généralement avec des encres UV radicalaires contenant des amines). Compte tenu de la perméabilité à l'oxygène des silicones, ces systèmes radicalaires nécessitent un bon inertage à l'azote (< 50 ppm de O₂) pour obtenir des taux de conversion importants des fonctions acrylates.

Une autre voie de séchage ou de réticulation des revêtements silicones développés pour l'hydrofugation des matériaux de construction, du bois, papier ou des textiles est de travailler avec des systèmes en émulsion. Les émulsions silicones sont très utilisées et pour les systèmes de base, ce sont des émulsions huile dans eau stabilisées par un ou plusieurs tensioactifs. Les tensioactifs peuvent être de type anionique (sulfates, sulfonates d'alkyle...), cationique (ammonium quaternaire...), non ionique (alcools gras éthoxylés...), ou encore des colloïdes protecteurs (alcool polyvinylique...). Un exemple typique de stabilisation d'une émulsion silicone est l'utilisation d'un tensioactif non ionique tel que le polyéthylène glycol monoisotridécyl éther C₁₃H₂₆-(OCH₂CH₂)₈-OH ayant une chaîne hydrophobe et une tête hydrophile. Le choix des tensioactifs se fait en fonction des applications et des conditions d'utilisation (en particulier la température est un paramètre important qui peut engendrer des démixtions des tensioactifs). Les systèmes réticulant par polycondensation ou polyaddition dans l'eau sont faciles d'emploi par pulvérisation ou imprégnation et ne génèrent pas de COV lors du séchage thermique. Pour le traitement du bois, on voit apparaître des techniques d'imprégnation sous vide. Pour l'enduction sur les papiers utilisant un procédé de couchage où la pâte à papier est pressée en cours de séchage avec le bain d'émulsion silicone, un des facteurs clé de succès est de résister à la coalescence dans cette phase sous régime turbulent (cisailant) et de ne coalescer que dans des fours situés en aval de l'enduction dans le procédé de fabrication. Pour ajuster les formulations d'émulsions réglant le meilleur compromis stabilité-réactivité, on peut s'aider de modèles et d'expériences de tenue en cisaillement qui calculent et mesurent l'augmentation de la taille moyenne des gouttelettes au cours du temps (figure 9).

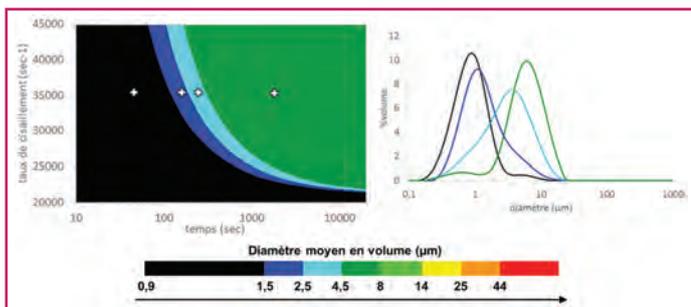


Figure 9 - Représentation de la déstabilisation par cisaillement des émulsions silicones.

Les émulsions d’huiles silicones à haute masse molaire et les gommes de silicone sont également très intéressantes pour des revêtements de finition des textiles et pour des applications dans les cosmétiques. Dans ce cas, les moyens physiques traditionnels d’émulsification (mélangeurs, broyeurs) ne suffisent plus. On peut faire appel à des procédés de polymérisation en émulsion, mais ils sont difficiles à maîtriser et nécessitent des tensioactifs bien particuliers. On préférera utiliser des outils et des formulations adaptées à ces viscosités pour obtenir des granulométries faibles et une bonne stabilité sans excès de tensioactif.

Il existe de nombreux autres exemples de revêtements silicones. Un exemple certainement intéressant d’un point de vue mécanistique est celui des revêtements antifouling (cas des bateaux, des tours aéroréfrigérées...) où deux écoles s’affrontent pour démontrer qu’un revêtement antiadhérent silicone hydrophobe est plus ou moins efficace qu’un revêtement silicone hydrophile pour empêcher la formation du biofilm responsable de l’accrochage des organismes vivants.

Les matériaux silicones intelligents ou « smart »

Les matériaux silicones sont utilisés aujourd’hui pour leurs fonctions de protection et leurs performances. Même s’il existe des champs exploratoires pour de nouveaux matériaux fonctionnels comme les mousses silicones, les gels, on voit de plus en plus apparaître la notion de matériaux ou revêtements dits intelligents.

Un matériau dit intelligent ou adaptatif est un matériau qui présente un changement rapide reproductible, réversible et important en réponse à un stimulus externe. Un cas simple est l’élastomère silicone qui modifie sa couleur sous l’effet de la température. Pour atteindre cet effet, on peut modifier la formulation de l’élastomère ou du revêtement silicone en introduisant des pigments à changement de phase, réversible en fonction de la température.

Un deuxième exemple intéressant est celui des matériaux silicones dits autocicatrisants qui réticulent non plus par des liaisons chimiques, mais par des liaisons hydrogène ou ioniques réversibles ; on parle alors de chimie supramoléculaire.

Sur la base des travaux de Sibejma *et coll.* [11], la société Suprapolix [12] a mis au point des silicones supramoléculaires basés sur le concept d’une quadruple liaison hydrogène pour la partie supra organique (uréidopyrimidone) (figure 10). Ces silicones forment des gels au pouvoir auto-associatif (gels supra) et autocicatrisant quand ils sont sollicités en cisaillement ou après déchirure.

Les polymères supramoléculaires sont également connus pour pouvoir être obtenus à partir de synthons greffés portant

des charges ioniques. Dans ce cas, les liaisons ioniques sont beaucoup plus fortes que les liaisons hydrogène vues précédemment et on peut obtenir des propriétés mécaniques élevées en fonction du taux de liaisons ioniques introduites. Le caractère réversible cicatrisant est plus difficile à obtenir que dans le cas précédent mais ces polymères constituent des polyélectrolytes aux propriétés viscoélastiques ou élastomères intéressantes.

Un exemple assez ancien de silicones à liaisons ioniques est donné par Graiver *et coll.* [13] à partir de zwitterions (ammonium-3-propane-sulfonate) greffés sur une chaîne PDMS (figure 10). La concentration en groupements ioniques détermine les propriétés du PDMS supramoléculaire. On peut en effet passer du matériau mou (gel) à l’élastomère à hautes propriétés mécaniques en changeant la concentration des liaisons ioniques du polymère pour un même degré de polymérisation. Il est rapporté que les courbes de contrainte-déformation ne suivent pas une loi linéaire d’augmentation de module et sont typiques de matériaux hétérogènes qui contiennent des phases rigides dans un élastomère (voir tableau I). Ces matériaux sont très sensibles à la reprise en eau. À forte concentration de zwitterions (10 % molaire), on peut avoir une reprise en eau de 10 % en poids qui diminue les interactions dipolaires entre zwitterions et fragilise les matériaux par perte de module.

De nouveaux copolymères silicones à fonctionnalités triazole (figure 10) qui génèrent des liaisons dynamiques avec les complexes du Fe(III) ont été récemment publiés [14]. Les matériaux obtenus sont très extensibles (> 3 000 % d’allongement) et le caractère autocicatrisant après rupture se manifeste à assez basse température dans ce cas (60 °C). Les liaisons dynamiques dans le cas d’un matériau autocicatrisant sont essentielles car même si elles sont rompues dans

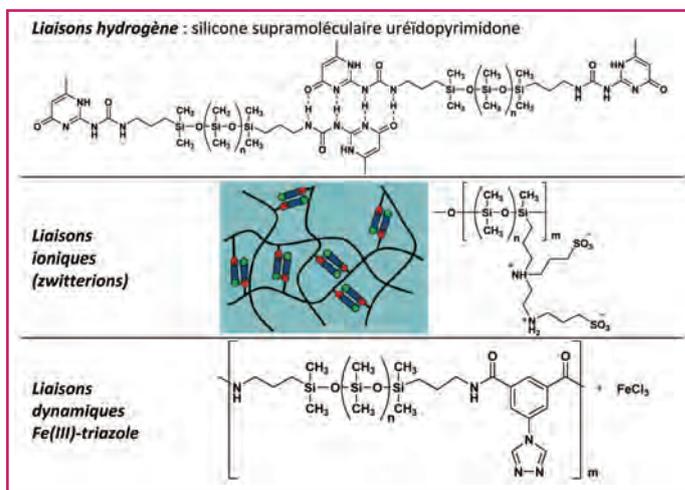


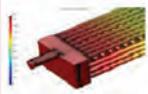
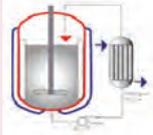
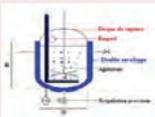
Figure 10 - Exemples de silicones supramoléculaires.

Tableau I - Évolution des propriétés élastiques d’un PDMS (degré de polymérisation moyen en nombre = 500).

*Élongation à 40 mm/min.

Teneur en zwitterions (% molaire)	Allongement* à la rupture (%)	Module élastique (MPa)
1	175	0,075 ± 0,005
2	195	1,70 ± 0,05
5	50	15 ± 1
10	50	73 ± 8

Tableau II - Réacteurs de synthèse de polyorganosiloxanes organofonctionnels.

Réacteur	Échangeur de chaleur en carbure de silicium	Échangeur de chaleur	Tubulaire	Batch avec un échange extérieur de chaleur	Batch
Description					
Coefficient de transfert de chaleur h (W/m ² ·K)	7 000	2 500	500	1 000	400
Temps de séjour	Quelques minutes	Quelques minutes	Quelques minutes	Quelques heures	Quelques heures
Rapport surface/volume (m ² /m ³)	2 000	400	400	10	2,5
Capacité d'échange de chaleur hS/V (kW/m ³ ·K)	14 000	1 000	200	10	1

un premier temps quand le matériau subit des dommages sous contrainte, elles se reforment pendant la phase de cicatrisation.

Dans un autre domaine, si on reprend l'exemple des revêtements silicones antisalissures (sans biocides), on trouve une description de surfaces amphiphiles-super hydrophiles et autonettoyantes obtenues par introduction d'oxyde de titane photocatalytique à une concentration particulière de 0,5 % dans un revêtement silicone de polyaddition (SiH/SiV) [15]. L'effet antisalissure est lié à la sélection des nanoparticules sphériques de rutile de 15 nm qui s'agrègent sous l'effet de l'irradiation, conduisant à des surfaces de beaucoup plus haute énergie. Selon la description, par exposition au soleil des coques de navire où ces revêtements sont appliqués, on obtient rapidement (dix jours) une surface super hydrophile qui permet un nettoyage rapide et une résistance aux microorganismes marins accrue.

Il y aurait bien d'autres exemples à mentionner sur la richesse des développements sous sollicitations des silicones qui pourraient faire l'objet d'une revue complète.

Quels procédés et matériaux silicones pour demain ?

Le futur des silicones dépend en partie des nouvelles technologies qui voient le jour, mais aussi des enjeux industriels importants par rapport aux demandes et exigences réglementaires. Nous avons déjà établi que les silicones permettent aujourd'hui de contribuer efficacement au développement durable de produits industriels en améliorant leurs performances et leur longévité. Le Conseil global des silicones (Global Silicones Council, GHS) a commandé une étude sur l'impact de l'industrie des silicones (de la synthèse à l'utilisation et à la fin de vie) concernant les émissions des gaz à effet de serre [16]. Vingt-six cas d'étude ont été sélectionnés et étudiés de manière approfondie, allant des tétines de biberons aux revêtements antisalissures décrits dans cet article. Le bilan est nettement favorable aux silicones avec une réduction de 54 millions de tonnes de CO₂ par rapport aux procédés n'utilisant pas de silicones ou mettant en œuvre d'autres matériaux.

De nouveaux procédés industriels moins énergétiques et plus sûrs commencent à faire leurs preuves. On peut mentionner l'utilisation de nouveaux réacteurs intensifiés [17] ou échangeurs de chaleurs qui permettent de travailler sur

de tous petits volumes et à fort débit. Ils permettent ainsi d'augmenter les capacités de production tout en ayant une réaction d'hydrosilylation sélective et avec une sécurité accrue concernant la gestion de l'exothermicité (tableau II).

La fin de vie des silicones est également un domaine d'intérêt qui sera de plus en plus étudié. En particulier, les possibilités de recyclage ou de zéro rejet seront des axes de développement importants.

Concernant les nouveaux matériaux silicones qui seront générés, nous pouvons citer par exemple les développements liés au biomimétisme et à la personnalisation des matériaux.

Cas de développements liés au biomimétisme

La nature a toujours su s'adapter et c'est ce qui fascine quand on observe le degré de perfection fonctionnel parfois atteint. Concernant les matériaux qui adhèrent aux surfaces sans collage chimique, une avancée de chercheurs américains revendique des silicones avec une structuration de surface pour imiter les pattes du gecko qui se déplace sur les murs et plafonds sans tomber [18]. Ils ont développé à la surface du silicone des lamelles de 10 µm espacées de 100 µm relativement efficaces pour imiter les pattes du gecko. On peut ainsi imaginer un grand nombre d'applications à ces systèmes auto-adhésifs silicones.

Dans le domaine des applications médicales, on peut citer les membranes architecturées qui pourraient se rapprocher de l'utilisation des muscles ou des tendons. Une équipe de chercheurs français a réussi à proposer des matériaux silicones avec des hétérogénéités locales de réticulation dans une membrane élastomère [19]. Les hétérogénéités sont contrôlées par exposition sous UV comme pour de l'impression sérigraphique à travers un masque et permettent de créer de l'anisotropie sans faire appel à l'incorporation de fibres qui sont connues pour créer d'autres problèmes d'interface.

Cas de développements liés à la personnalisation des matériaux

Les techniques de fabrication des matériaux évoluent et avec l'impression 3D et 4D, de nouvelles étapes sont franchies pour optimiser la réalisation de matériaux adaptés à la personne. Il existe en effet un besoin important pour des matériaux silicones imprimables en 3D exploitables dans

le domaine de la santé ou dans d'autres domaines (aérospatial...). Il y a encore deux ans, aucune publication ne mentionnait l'usage de silicones pour des techniques ou procédés de fabrication additive. Aujourd'hui, de nombreuses publications paraissent régulièrement. L'industrie des silicones commence à proposer la mise au point d'imprimantes 3D adaptées aux silicones qui effectuent une dépose goutte à goutte de résine silicone ensuite réticulée sous UV [20]. En France, un projet important vient d'être soutenu par le 22^e appel à projets du FUI (Fonds unique interministériel) pour la réalisation dans le domaine de la santé de silicones adaptés à la personne (modèles anatomiques, orthèses, prothèses, implants...) et faisant intervenir la société Elkem Silicones (ex-Bluestar Silicones), producteur de silicones en France.

Conclusion

Les silicones continuent à se développer tant au niveau de leurs procédés de synthèse que pour leurs applications souvent à très haute valeur ajoutée. Les technologies industrielles évoluent constamment et aujourd'hui, la production s'accompagne de gains énergétiques, du recyclage des matières premières, de meilleures sélectivités ou de la prise en compte de traitements efficaces des sous-produits quand ils sont inévitables.

Les limites de propriétés des silicones progressent de par la maîtrise de leur synthèse et de leur formulation. Que ce soit dans le domaine de la tenue thermique ou au feu, de l'isolation électrique, ou encore des traitements antimousses, hydrofugeants ou antiadhérents, on sait obtenir des performances qui n'avaient jamais été atteintes jusque-là industriellement. Les matériaux silicones peuvent être de plus en plus sophistiqués pour répondre à des besoins de coût, de respect de l'environnement, ou encore à des besoins particuliers ou individualisés. Dans ce dernier cas, on se rapproche de la mise en œuvre par de nouvelles technologies comme l'impression 3D où des imprimantes spécifiques commencent à se développer.

Les silicones devraient voir leurs volumes garder une belle croissance dans les prochaines années compte tenu de ce grand dynamisme et enthousiasme autour de leurs fabrications et utilisations.

L'auteur remercie tout particulièrement la société Elkem Silicones pour son soutien et la publication de cet article.

Références

- [1] Global Silicones Council, Socio economic evaluation of the global silicones industry - Final report, March 2016, Amec Foster Wheeler Environment & Infrastructure UK Ltd.
- [2] Fleury E., Ramdani K., Les silicones, In *Initiation à la science des polymères : Chimie et procédés de polymérisation*, GFP, Vol. 18, 2010, p. 161.
- [3] Dick J.E., Chong D., *J. Am. Chem. Soc.*, Fev. 2014 (retraction notice).
- [4] Bischoff R., Currie J., Herron W., Taylor R., Polymerisation of cyclosiloxanes, Patent EP0860461, Dow Corning Ltd, 1997.
- [5] Rodriguez M., Marrot S., Kato T., Sterin S., Fleury E., Bacereido A., Catalytic activity of *N*-heterocyclic carbenes in ring opening polymerization of cyclic siloxanes, *J. Organomet. Chem.*, 2007, 692, p. 705.
- [6] Karstedt B., Platinum complexes of unsaturated siloxanes and platinum containing organopolysiloxanes, Patent US3775452, General Electric Co., 1973.
- [7] Marko I.E. et al., Selective and efficient platinum(0)-carbene complexes as hydrosilylation catalysts, *Science*, 2002, p. 298.
- [8] Bart S.C., Lobkovsky E., Chirik P.J., Preparation and molecular and electronic structures of iron(0) dinitrogen and silane complexes and their application to catalytic hydrogenation and hydrosilylation, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, p. 13794.
- [9] Castellanos F., Fouassier J.-P., Priou C., Cavezzan J., Synthesis, reactivity, and properties of new diaryliodonium salts as photoinitiators for the cationic polymerization of epoxy silicones, *J. Appl. Pol. Sci.*, 1996, 60, p. 705.
- [10] Brandt M. et al., Use of hydroxyalkylphenone-type photoinitiators in radiation-curable organopolysiloxanes for producing adhesive coatings, Patent US7250204, Goldschmidt, 2002.
- [11] Folmer B.J.B., Sijbesma R.P., Versteegen R.M., van der Rijt J.A., Meijer E.W., Supramolecular polymer materials: chain extension of telechelic polymers using a reactive hydrogen-bonding synthon, *Adv. Mater.*, 2000, 12, p. 874.
- [12] Bosman A.W. et al., Siloxane polymers with quadruple hydrogen bonding units, Patent US7622131, Suprapolix, 2002.
- [13] Graiver D., Litt M., Baer E., Polysiloxane dizwitterionomers. V. Microstructure and mechanical properties, *J. Pol. Sci., Pol Chem. Ed.*, 1979, 17, p. 3625.
- [14] Jia X.-Y., Mei J.-F., Lai J.-C., Li C.-H., You X.-Z., A highly stretchable polymer that can be thermally healed at mild temperature, *Macromol. Rapid Commun.*, 2016, 37, p. 952.
- [15] Selim M.S. et al., Smart photo-induced silicone/TiO₂ nanocomposites with dominant [110] exposed surfaces for self-cleaning foul-release coatings of ship hulls, *Mater. Des.*, 2016, 101, p. 218.
- [16] www.siliconescarbonbalance.eu
- [17] Elgue S. et al., 2nd international congress on green process engineering and 2nd European process intensification conference, 14-17 juil. 2009, Venise.
- [18] Hawkes E.W., Eason E.V., Cristensen D.L., Cutkosky M.R., Human climbing with efficiently scaled gecko-inspired dry adhesives, *J. R. Soc. Interface*, 2014, 12, p. 675.
- [19] ANR-Samba (www.agence-nationale-recherche.fr/?Projet=ANR-12-BS09-0008), IMP & MATEIS Université Lyon, 3SR Université de Grenoble.
- [20] Fleitour G., L'impression 3D s'ouvre au silicone, *L'Usine Nouvelle*, 2015, 3436.



Jean-Marc Francès

est coordinateur scientifique et technologique pour la R & D de Elkem Silicones*.

* Courriel : jean-marc.frances@elkem.com

45
Sc
21

Culture
iencesChimie



ENS



MINISTÈRE
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE, DE
L'ENSEIGNEMENT
SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE



Site de ressources en Chimie pour les enseignants

Thèmes en lien avec les
**PROGRAMMES
D'ENSEIGNEMENT**

Contenu validé par des
CHERCHEURS

● **Articles, Vidéos, Diaporamas**

● **AGENDA, ACTUALITÉS**
événements, conférences, parutions
scientifiques...

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

Ces élastomères qui prennent soin de nous

Brice Gabrielle

Résumé

Les matériaux élastomères ou caoutchoucs sont utilisés dans de nombreuses applications et doivent répondre à des cahiers des charges très variés, en termes de propriétés mécaniques, d'environnement et de conditions d'utilisation. Chaque élastomère a sa spécificité et il existe donc une très grande variété de structures chimiques, de formulations et de procédés pour fabriquer des pièces en caoutchouc. Cet article présente les principales structures chimiques et les formulations mises en œuvre dans l'élaboration des pièces en caoutchouc, ainsi que les méthodes physiques de caractérisation. Il montre aussi que les élastomères contribuent notablement à la diminution des émissions des gaz à effet de serre, notamment dans le secteur de l'automobile, et sont des vecteurs d'innovation reconnus.

Mots clés

Élastomères, transition vitreuse, vulcanisation, compoundage.

Abstract

Those elastomers that take care of us

Rubber materials are widely used in many applications and require a wide range of specifications in terms of mechanical properties, environment and working conditions. A very wide variety of chemical structures, formulations and processes are available in order to answer to these specifications. This article deals with the main chemical structures and formulations used in the development of rubber materials, as well as physical characterizations. It also highlights that elastomers contribute significantly to the reduction of greenhouse gas emissions and are vectors of innovation.

Keywords

Elastomers, glass transition, vulcanization, compounding.

Les caoutchoucs ou élastomères nous accompagnent discrètement tout au long de la journée. Déjà présents dans les textiles, on les retrouve sous la douche assurant l'étanchéité des différents raccords, puis dans les transports : s'ils nous permettent d'avancer grâce au pneu, ils nous évitent également d'avoir mal au cœur en voiture. En effet, le caractère amortissant des caoutchoucs permet de filtrer la fréquence de vibration du moteur entraînant la résonance de la cage thoracique et donc le mal au cœur (4-8 Hz). Pour améliorer notre confort dans la voiture, des joints en caoutchouc assurent l'étanchéité autour des portières et des vitres. Si elles savent être discrètes et se rendre invisibles, les pièces en caoutchouc peuvent également être très imposantes. Ainsi le joint en caoutchouc de la porte d'écluse à Saint-Nazaire mesure 84 m et pèse plusieurs tonnes ! Les caoutchoucs sont également présents dans les produits de grande consommation comme les joints de bocaux de confiture ou les gants. On en met même dans la bouche : les chewing-gums – à noter que le caoutchouc utilisé n'est pas le même pour les adultes et les enfants, pour que ces derniers puissent faire de belles bulles...

Ces matériaux utilisés dans de nombreuses applications répondent à des cahiers des charges très variés, en termes de propriétés mécaniques, d'environnement (air, fluide), de température d'utilisation. C'est la raison pour laquelle il existe une grande variété de structures chimiques, de formulations et de procédés pour fabriquer des pièces en caoutchouc (figure 1).

La formulation

Le matériau polymère

À température ambiante, il existe des polymères rigides, souvent appelés « plastiques », comme le polyamide (PA),



Figure 1 - Quelques pièces en caoutchouc : joint torique, durite, rondelle de conserve, pneu, joint de portière.

et des polymères mous, appelés « caoutchoucs ». En fonction de la température, le caractère dur et mou des matériaux peut évoluer. Une caractéristique des polymères est la grande variation de leur module d'Young avec la température : à basse température, la mobilité des macromolécules est fortement réduite. Comme il n'existe pas d'ordre dans celles-ci, on parle d'état amorphe vitreux. Le module d'élasticité de ces matériaux est alors de l'ordre du GPa (à titre de comparaison, les métaux présentent un module compris entre 10 et 100 GPa et les ciments, un module de l'ordre de 10 GPa). Avec la température, il est possible d'activer certains mouvements d'éléments de la chaîne ; ce phénomène s'accroît jusqu'à l'apparition de mouvements coopératifs sur plusieurs unités monomère qui s'accompagne d'une chute de module

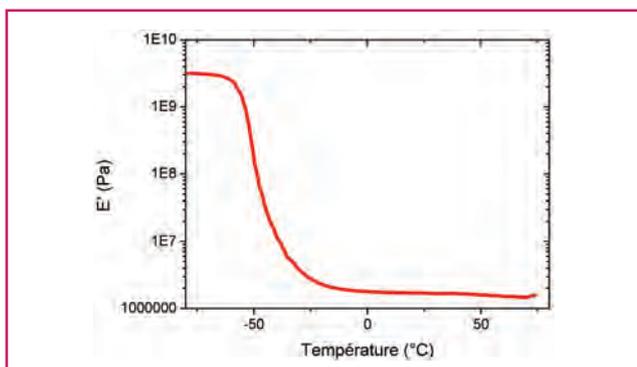


Figure 2 - Évolution du module d'un polymère en fonction de la température.

de près de trois ordres de grandeur (figure 2). Cette transition thermomécanique est appelée transition vitreuse et notée Tg (« glass transition »). Une fois l'ensemble des macromolécules mobiles, le module n'évolue plus jusqu'à écoulement ou décomposition du matériau ; on parle alors de plateau caoutchoutique.

Certains polymères opèrent ce changement de comportement à une température inférieure à la température ambiante. Ces matériaux présentent donc une certaine souplesse à température ambiante et sont appelés élastomères. Sur les 350 millions de tonnes de polymères produits en 2016, la part des élastomères n'était que de 26 millions. Les plus connus sont le caoutchouc naturel et le SBR (« styrene butadiene rubber »), largement utilisés dans la confection des pneumatiques. Cependant, il existe une grande variété d'élastomères à chaîne carbonée comme le polychloroprène, le polybutadiène, le polyisoprène, le poly(éthylène glycol), les HNBR (« hydrogenated nitrile butadiene rubber »), ou d'élastomères inorganiques comme les silicones. Ces matériaux ont des températures de transition vitreuse (tableau I) et des élasticités différentes, mais également des polarités différentes, ce qui engendre des différences de perméabilité aux fluides et aux gaz.

Chaque élastomère a donc sa spécificité et un domaine d'application qui lui est propre. Contrairement aux plastiques, ces matériaux ne sont quasiment pas utilisés tels quels. En effet, la mobilité des chaînes est telle qu'en tirant sur le matériau, il est possible de faire glisser les macromolécules les unes par rapport aux autres par désenchevêtrement de celles-ci. Les mouvements qui permettent ce phénomène ont été décrits par Pierre-Gilles de Gennes sous le nom de reptation. Le matériau a tendance à s'écouler et présente donc une très mauvaise tenue mécanique. Pour pouvoir l'utiliser,

il est donc nécessaire de le formuler afin de créer des liaisons chimiques covalentes entre les différentes macromolécules.

Le système de réticulation

Pour conférer des propriétés élastiques au matériau, on doit supprimer la possibilité aux macromolécules de glisser les unes par rapport aux autres. Pour ce faire, il faut créer des ponts, *via* des liaisons chimiques, entre les macromolécules : c'est ce qu'on appelle la réticulation. La grande diversité des structures chimiques des macromolécules ainsi que les conditions de mise en œuvre et d'utilisation des matériaux ont imposé une grande variété de stratégies pour effectuer ces pontages.

Une des plus usitées et la plus ancienne est la création de ponts soufrés entre les chaînes d'élastomère. Cette réaction, appelée vulcanisation, est largement mise en œuvre pour des matériaux tels que le caoutchouc naturel, le SBR et l'EPDM (« ethylene propylene diene M »). Elle met en jeu du soufre minéral S₈ qui vient réagir sur le carbone de la chaîne en α de la double liaison (voir encadré 1). La vulcanisation a été découverte par Charles Goodyear en 1839, quand il obtint de bonnes propriétés mécaniques d'un caoutchouc en y introduisant du soufre, puis en chauffant plusieurs heures cet échantillon. Cette réaction activée thermiquement demeurait cependant lente et conduisait à un produit inhomogène. Pour pallier à ce problème, des systèmes de vulcanisation contenant un activateur et un accélérateur en plus du soufre ont été développés. Il existe différentes familles d'accélérateurs parmi lesquelles on trouve les sulfénamides, les thiazoles, les thiurames et les carbamates (tableau II p. 44). Ils peuvent être utilisés seul ou par couple. Combinés avec les activateurs que sont l'oxyde de zinc et l'acide stéarique, ces systèmes permettent d'abaisser de 50 % l'énergie nécessaire à la vulcanisation et de réduire le temps de vulcanisation à quelques minutes.

Une seconde voie de réticulation des chaînes d'élastomères est la formation de liaisons covalentes *via* des réactions radicalaires. Pour ce faire, des peroxydes sont introduits dans la gomme caoutchouc. Le choix du peroxyde (tableau III p. 44) va encore dépendre de sa température d'activation et de sa compatibilité avec le polymère.

Le renfort des élastomères

Pour satisfaire les contraintes liées à son utilisation, il est nécessaire d'améliorer les propriétés mécaniques des caoutchoucs en y incorporant des particules nanométriques appelées charges. Les principales charges utilisées dans l'industrie sont le noir de carbone et la silice. L'ajout de charge induit

Tableau I - Températures de transition vitreuse d'élastomères.

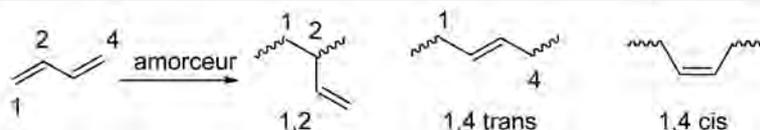
Polymère	Tg	Propriétés principales	Applications
Silicone	- 120 à - 80 °C	Bonnes propriétés mécaniques sur une grande gamme de température (très basses et hautes températures)	Tuyau, joint
Caoutchouc naturel	- 55 °C	Bonnes propriétés mécaniques basses et hautes températures	Pneus, gants, supports moteur
Polychloroprène	- 45 à - 30 °C	Bonne résistance aux huiles, bonnes propriétés mécaniques, résistance à l'ozone	Courroies, tuyaux, câblés
HNBR	- 30 à - 10 °C	Bonne résistance aux huiles, à la chaleur et à l'ozone	Pièces pour l'automobile (joints)
SBR	- 55 à - 35 °C	Bonne résistance à la fatigue par flexion, au vieillissement (oxygène, ozone)	Bandes de roulement des pneumatiques
EPDM	- 55 à - 30 °C	Très bonne résistance au vieillissement, à l'ozone et à l'eau	Joints, profilés, pièces de freinage, câblerie...

Encadré 1

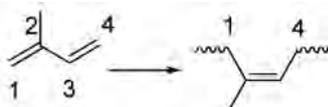
La vulcanisation des élastomères

La vulcanisation est une suite de réactions chimiques conduisant à la formation de ponts soufrés entre les macromolécules. Plusieurs mécanismes réactionnels radicalaires et ioniques ont été proposés pour décrire ces réactions, mais aucun n'a pu être formellement identifié. Dans la pratique, les deux mécanismes (radicalaire et ionique) sont présents.

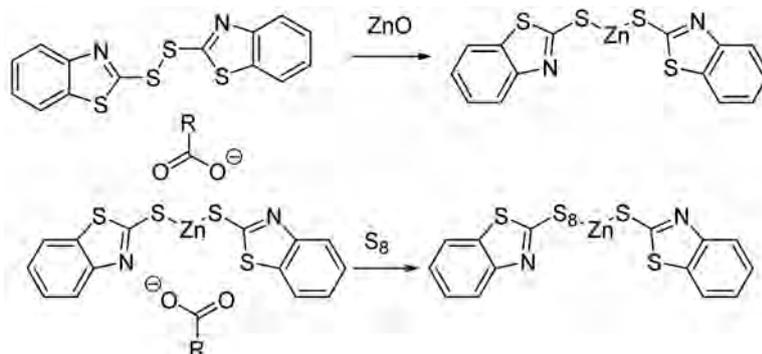
Avant de rentrer plus avant dans les réactions de vulcanisation, il convient de rappeler les structures de base des polydiènes (polybutadiène et polyisoprène en particulier). Le butadiène est un diène conjugué qui peut réagir en 1,2 ou en 1,4. La polymérisation en 1,2 (PBd 1,2) conduit à une structure présentant des doubles liaisons pendantes. Les macromolécules obtenues par polymérisation en 1,4 présentent une double liaison dans leur squelette. Les deux isoméries possibles conduisent à des structures 1,4 cis et 1,4 trans. Le contrôle des structures est possible par le choix des amorceurs, catalyseurs, solvant et température. La diminution de mobilité des chaînes occasionnée par la double liaison pendante entraîne une augmentation significative de la température de transition vitreuse. On utilisera donc des polybutadiènes 1,4 :



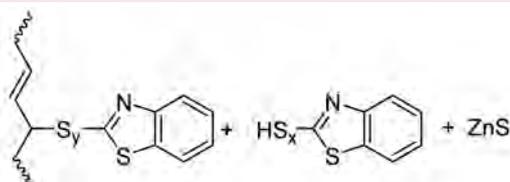
La polymérisation de l'isoprène peut conduire à des structures 1,2 ou 3,4 avec des doubles liaisons pendantes, ainsi qu'aux deux structures 1,4 cis et 1,4 trans. Le caoutchouc naturel extrait du latex de l'hévéa est composé de protéines et de polyisoprène (1,4 cis à plus de 99,9 %) :



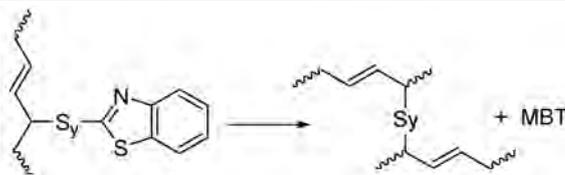
La vulcanisation moderne utilise des activateurs (ZnO, acide stéarique) et des accélérateurs. Un mécanisme communément admis est que la vulcanisation débute par l'addition d'un accélérateur de type disulfure de benzothiazole (MBTS) réagit avec l'oxyde de zinc. Le produit obtenu serait complexé par l'acide stéarique, augmentant ainsi la compatibilisation avec la matrice polymère. Dans un second temps, le soufre S_8 cyclique s'ouvrirait sous l'action de la température et viendrait s'insérer dans le complexe pour conduire à l'agent actif de sulfuration :



Cet agent de sulfuration réagit ensuite avec un atome d'hydrogène situé en α d'une double liaison (position allylique) du polybutadiène :



Il existe alors une multitude de voies pour former le pont soufré entre deux macromolécules. Par exemple, le produit de réaction peut réagir avec une autre macromolécule en libérant une molécule de MBT. Parallèlement, l'agent actif de vulcanisation peut également être régénéré, ce qui permet de poursuivre la réaction de vulcanisation :



une augmentation du module élastique et également l'apparition d'effets non linéaires comme l'effet Payne, qui est une chute du module quand le matériau est sollicité à des amplitudes croissantes, laquelle est accompagnée d'un pic de

dissipation (figure 3a), ou l'effet Mullins qui est la diminution du module et de la valeur de contrainte maximale atteinte au cours de cyclages successifs (figure 3b). Ces effets ont un impact important sur les pièces antivibratoires.

Tableau II - Formules chimiques de quelques accélérateurs.

Famille	Nom	Formule chimique
Guanidines	Diphénylguanidine (DPG)	
Thiazoles	Disulfure de benzothiazole (MBTS)	
Sulfénamides	N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfénamide (CBS)	
Thiurames	Disulfure de tétraméthylthiurame (TMTD)	
Carbamates	Diéthylthiocarbamate de zinc (ZDEC)	

Tableau III - Les amorceurs radicalaires.

Nom	Formule
Peroxyde de dicumyle	
Peroxyde de benzoyle	

Les systèmes de protection

Afin d'améliorer la durée de vie des matériaux élastomères, une grande variété d'additifs peut être ajoutée dans la formulation. Par exemple, pour lutter contre des phénomènes d'oxydation liés à la présence d'oxygène, deux stratégies peuvent être adoptées : un système de protection

chimique – des dérivés amines et phénoliques sont alors ajoutés à la formulation –, et/ou un système de protection physique – par l'introduction de cires microcristallines, le plus souvent des longues chaînes de polyoléfine. Le mode d'action de celles-ci consiste à migrer à la surface au cours du temps et de former un film protecteur.

La mise en œuvre des élastomères

La fabrication de pièces en caoutchouc s'effectue en trois étapes :

- le mélangeage, au cours duquel tous les composants de la formulation sont introduits ;
- la mise en forme, qui permet de donner la forme finale de la pièce ;
- la vulcanisation.

Selon les procédés, plusieurs étapes peuvent être effectuées en même temps.

La phase de mélangeage fait en général appel à deux types de mélangeurs. Dans une première étape, la gomme est introduite dans un mélangeur interne (dans lequel deux rotors contre-rotatifs viennent cisailer la matière) (*figure 4*, gauche). Ce cisaillement induit une augmentation de la température, rendant la gomme plus souple ; on parle alors de plastification. Les charges et le système de protection sont ensuite introduits. La durée de mélangeage est de l'ordre de quelques minutes. Les températures atteintes en mélangeur interne sont telles que si on introduisait le système de vulcanisation, celle-ci aurait lieu de suite. C'est la raison pour laquelle une seconde étape de mélangeage à plus basse température est nécessaire. En sortie de mélangeur, le mélange est laissé quelques heures à température ambiante avant d'être introduit dans un second type de mélangeur : le mélangeur à cylindres, constitué de deux cylindres lisses, très proches, tournant en sens inverse (*figure 4*, droite). La température des cylindres est régulée, ce qui permet de maintenir la température du mélange aux alentours de 40 °C. Le système de vulcanisation est alors ajouté au mélange.

Afin de pouvoir déterminer les conditions de mise en forme et de vulcanisation, la cinétique de la réaction de vulcanisation est systématiquement étudiée par rhéologie. Une petite quantité de mélange cru est introduite dans une cavité oscillante. Celle-ci est chauffée à la température de vulcanisation. Une oscillation de 3° d'angle est alors appliquée. On mesure au cours du temps l'évolution de couple nécessaire pour maintenir cette oscillation constante. La courbe obtenue est présentée *figure 5*. Dans une première partie, on observe une diminution du couple liée à la montée en température de la gomme, puis un plateau appelé temps de sécurité,

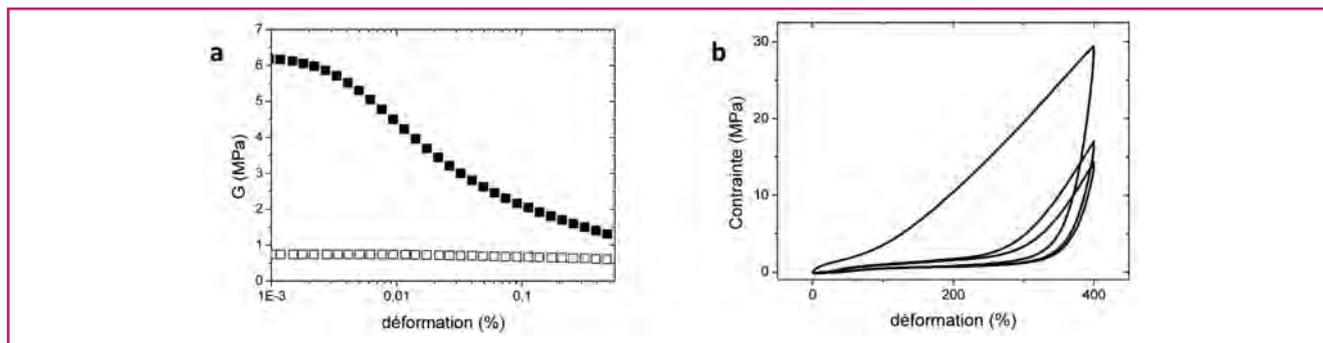


Figure 3 - a) Évolution du module en fonction de la déformation (gauche) pour un échantillon de caoutchouc naturel renforcé avec du noir de carbone (■) et pour un échantillon de caoutchouc naturel (□) ; et b) effet de cyclage successif sur la courbe contrainte-déformation d'un échantillon de caoutchouc naturel renforcé avec du noir de carbone.

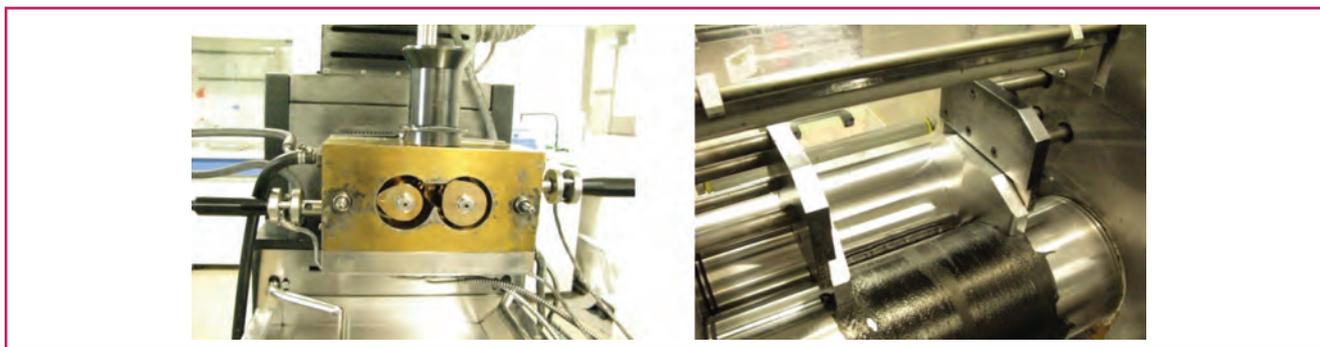
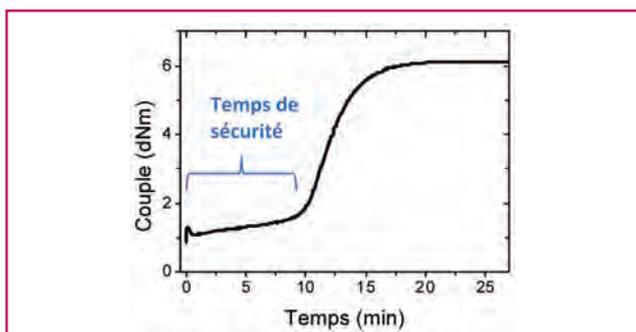


Figure 4 - Mélangeur interne (gauche) et à cylindres (droite).

Figure 5 - Courbe rhéométrique de la cinétique de vulcanisation d'un mélange caoutchouc naturel ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$).

qui correspond au temps qu'il faut attendre avant que le mélange ne réticule. On observe ensuite une augmentation rapide du couple qui est attribuée au commencement de la réaction de vulcanisation. Enfin, la courbe atteint un maximum, dont la position indique la durée de vulcanisation. L'allure de la courbe rhéométrique peut être modulée en modifiant le système de vulcanisation. Il est ainsi possible de diminuer le temps de sécurité si on veut augmenter les cadences de production, ou au contraire le rallonger dans le cas d'un procédé d'injection/compression.

Après avoir ainsi déterminé les conditions de vulcanisation, le mélange cru peut être mis en forme. Suivant l'application, il existe de nombreux procédés de mise en œuvre. Dans le cas de la compression, utilisée pour fabriquer des pneus de vélos, une ébauche de mélange cru est déposée dans un moule. Celui-ci est ensuite introduit dans une presse, mis sous pression et chauffé dans les conditions déterminées par la courbe rhéométrique. Il est également possible d'extruder le mélange cru afin de fabriquer des objets unidirectionnels tels que des tuyaux. Dans le cas de durites, les ébauches sont positionnées sur des tiges coudées afin qu'elles aient leurs formes finales, puis la vulcanisation a lieu en autoclave. Les produits extrudés peuvent également être vulcanisés en ligne, en positionnant des fours thermiques ou des fours à rayonnement infrarouge à la suite de l'extrudeuse. Enfin, dans le cas de pièces composites pour lesquelles le caoutchouc est fixé sur un support, le procédé d'injection est utilisé. Ce procédé nécessite d'avoir un temps de sécurité suffisamment long pour être sûr que le caoutchouc ne réticulera pas dans les canaux d'injection.

Les propriétés mécaniques

Une fois le matériau formulé et vulcanisé, celui-ci présente de bonnes propriétés mécaniques. Il est en effet possible

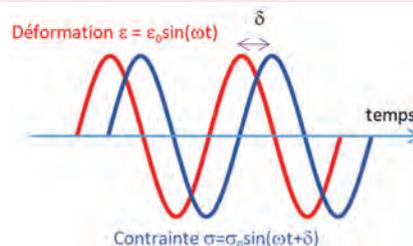
Encadré 2

Mesures de propriétés mécaniques en régime sinusoïdal

On applique au matériau une déformation sinusoïdale $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$. On mesure une contrainte résultante qui est aussi sinusoïdale et qui peut présenter un déphasage δ (angle de perte) avec la sollicitation : $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$.

Dans le cas d'un déphasage nul ($\delta = 0$), le comportement est celui d'un solide élastique : $\sigma = E \cdot \varepsilon$, avec E module de Young (module élastique). Lorsque le déphasage est égal à $\pi/2$, on observe un comportement de type visqueux : $\sigma = \eta \cdot d\varepsilon/dt$, avec η la viscosité du milieu.

Dans la plupart des cas, la réponse des polymères présente un déphasage δ compris entre 0 et $\pi/2$. Les polymères ont un comportement qualifié de viscoélastique avec les deux composantes élastique et visqueuse :



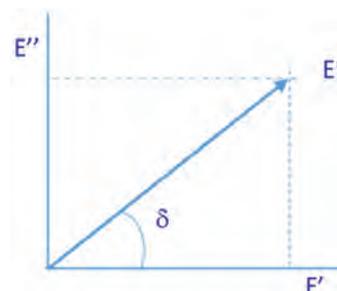
En utilisant le formalisme complexe, on applique une déformation $\varepsilon^* = \varepsilon_0 \cdot e^{j\omega t}$ et on mesure une contrainte résultante $\sigma^* = \sigma_0 \cdot e^{j(\omega t + \delta)}$. Par analogie avec la définition du module de Young, on définit un module complexe E^* tel que $\sigma^* = E^* \cdot \varepsilon^*$, soit :

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{j\delta} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + j \cdot \sin \delta) = E' + jE''$$

avec : $E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta$ module de conservation, $E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$ module

de perte, et $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$ tangente de l'angle de perte.

soit encore $\frac{\sigma}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \sin \omega t + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \cos \omega t = E' \sin \omega t + E'' \cos \omega t$:



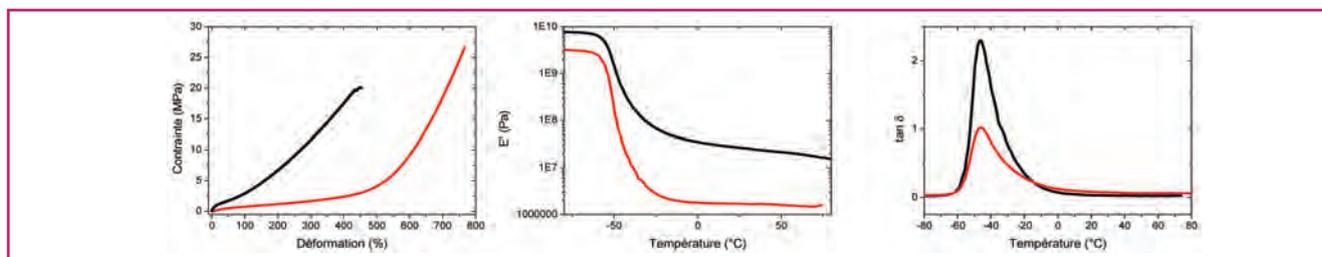


Figure 6 - Courbe contrainte-déformation (gauche), évolution du module E' (milieu) et de $\tan \delta$ (droite) en fonction de la température pour un mélange caoutchouc naturel (rouge) et un mélange caoutchouc naturel renforcé avec du noir de carbone (noir).

d'obtenir de grandes déformations comme visible sur la figure 6. Les caoutchoucs sont souvent utilisés dans des applications dynamiques, par exemple pour fabriquer des systèmes antivibratoires comme les supports de moteur. Il est donc intéressant de caractériser les propriétés dynamiques du matériau. Pour ce faire, une petite déformation cyclique du matériau est appliquée, puis on fait varier la fréquence ou la température et on mesure l'évolution du module. Les élastomères présentent des propriétés viscoélastiques qui induisent un décalage entre la sollicitation du matériau et sa réponse. Cela se traduit par l'existence de deux composantes E' et E'' (encadré 2 p. 45 et figure 6). La mesure du déphasage via le paramètre $\tan \delta = E''/E'$ permet de caractériser l'amortissement du matériau ; ce paramètre est un critère pour modifier une formulation. Selon la gamme de fréquences à amortir ou l'importance de l'amortissement souhaité, on peut chercher à décaler la position du maximum de $\tan \delta$ ou augmenter la valeur de $\tan \delta$.

Les pièces en caoutchouc, pas si simple que cela...

Les fonctions des pièces en caoutchouc sont souvent multiples, si bien qu'une gomme ne peut remplir le cahier des charges à elle seule. Il est alors possible de faire des assemblages de couches de caoutchouc de différentes natures et même d'introduire des fibres, voire tresser des fibres pour améliorer les propriétés mécaniques de la pièce, comme dans le cas des durites. Il faut alors ajuster la formulation pour ne pas avoir de décohésions aux interfaces et que chaque caoutchouc soit réticulé. De plus, il existe de nombreuses pièces fonctionnelles pour lesquelles il y a une partie métallique et une partie caoutchouc ; il faut ici aussi être capable de maintenir une bonne adhésion entre les deux matériaux.

Les élastomères sont des vecteurs d'innovation reconus. Depuis 160 ans, les propriétés des matériaux caoutchouc ne cessent de progresser, grâce aux nouvelles voies de polymérisation et de contrôle des architectures et aux innovations apportées par les ingénieurs formulateurs.

Cependant, si on est capable d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques, de définir certaines lois de comportement macroscopique, les mécanismes à l'échelle moléculaire demeurent mal décrits. En effet, les matériaux caoutchouc sont des produits complexes, composés de différentes molécules qui évoluent au cours de la réaction de vulcanisation mais également par la suite au cours du vieillissement, si bien qu'il existe un réel challenge analytique pour décrire précisément les mécanismes de réticulation, les interactions entre les différents additifs, ainsi que l'évolution chimique de ces matériaux. De telles informations permettraient le développement de nouvelles stratégies de formulation.

À l'heure où l'on parle de l'obsolescence programmée, c'est l'inverse qui se passe dans le domaine des élastomères où l'on demande sans cesse des durées de vie de plus en plus

longues. En dix ans, les durées de tests de vieillissement sont passées de 20 h à plus de 7 000 h. Pour ce faire, de nouveaux systèmes de vulcanisation modifiant la nature des liaisons chimiques entre les ponts sont développés, ou de nouvelles stratégies de protection contre les différents types de vieillissement sont envisagées.

Les enjeux sociétaux sont également un moteur d'innovation pour les élastomères. Ainsi les caoutchoucs sont sollicités pour contribuer à la diminution des émissions des gaz à effet de serre, notamment dans le secteur de l'automobile, essentiellement via deux axes : la diminution de la résistance au roulement des pneumatiques et l'allègement des composants. Les pneumatiques ont permis de réduire de 2,5 % la consommation d'essence en substituant le noir de carbone par de la silice. Le second challenge visant le gain de poids se décline sur toutes les pièces en caoutchouc présentes dans une voiture : système de transfert de fluide, systèmes antivibratoires ou joints d'étanchéité. Les voies d'innovation sont l'utilisation de matériau expansé pour les joints d'étanchéité par exemple, la diminution de l'épaisseur des tuyaux, en partant sur des systèmes multicouches ou en optimisant au mieux les formulations.

Un autre axe de développement est la recyclabilité des matériaux. En effet actuellement, il est très difficile de recycler un caoutchouc réticulé. Une voie pour améliorer la recyclabilité de ces matériaux est de faire de l'éco-conception ; c'est ainsi que sont nés les matériaux thermoplastiques élastomères. Il s'agit d'alliages d'un polymère thermoplastique avec un élastomère : si l'élastomère n'est pas réticulé, on parle de TPE ; dans le cas contraire, s'il est vulcanisé, on parle de TPV. Un tel matériau combine le caractère recyclable des thermoplastiques avec les propriétés des élastomères. Au-delà du caractère recyclable de tels produits, ces matériaux ont permis d'obtenir de nouvelles performances inaccessibles aux élastomères.

Conclusion

Depuis la découverte de la réaction de vulcanisation, les élastomères sont une source d'innovation. Si l'avenir est aux matériaux connectés, les pièces élastomères peuvent y contribuer. Ainsi les ingénieurs développent des matériaux intelligents pouvant répondre à un stimulus extérieur, ou jouant le rôle de capteur pour détecter un début de défaillance, une variation de pression à l'intérieur d'un tuyau, un début d'amorce de fissure. La mécatronique s'intéresse donc également à ces merveilleux matériaux.



Brice Gabrielle
est « NMR Project Manager » chez Hutchinson*.

* Physico-Chemical Department, Hutchinson SA, Centre de Recherche, rue Gustave Nourry, BP 31, F-45120 Chalette-sur-Loing.
Courriel : brice.gabrielle@cdr.hutchinson.fr

L'extrusion réactive

Une voie privilégiée pour la synthèse de nouveaux matériaux polymères et composites

Véronique Bounor-Legaré, Frédéric Becquart et Françoise Fenouillot

Résumé Par définition, le procédé d'extrusion réactive associe le déroulement de réactions chimiques au sein d'une extrudeuse, le plus souvent à double-vis corotatives. Il offre une capacité de mélange exceptionnelle pour des fluides plus ou moins visqueux, ce qui permet de réaliser des réactions en milieu polymère fondu ou dilué tout en contrôlant des paramètres fondamentaux comme la température et le temps de réactions rapide (classiquement de l'ordre de la minute). Grâce à la grande modularité de cette technologie, il est possible de réaliser un nombre important d'actes chimiques, de la polymérisation ou copolymérisation à la compatibilisation de mélanges, mais aussi de développer de nouveaux matériaux composites ou nanocomposites. L'association des synthèses rapides et continues à l'absence de recours à des solvants fait de l'extrusion réactive un outil privilégié dans le développement de procédés verts et plus respectueux de l'environnement.

Mots-clés Polymères, copolymères, mélanges, extrusion réactive, synthèse, modification chimique, nanocomposites.

Abstract **Reactive extrusion: an original approach for the synthesis of new polymer and composite materials** By definition, the reactive extrusion process associates the chemical reactions within an extruder, most often twin-co-rotating. It offers an exceptional mixing capacity for more or less viscous fluids, which makes it possible to carry out reactions in molten polymer media while controlling fundamental parameters such as temperature and short reaction time (conventionally of the order of a minute). Thanks to the great modularity of this technology, it is possible to carry out a large number of chemical acts from polymerization or copolymerization to blend compatibilization, but also to develop new composites or nanocomposites materials. The combination of fast and continuous synthesis with the absence of solvents makes reactive extrusion a privileged tool in the development of green processes and more respectful of the environment.

Keywords Polymers, copolymers, blends, reactive extrusion, synthesis, chemical modification, nanocomposites.

Le procédé d'extrusion réactive assimile l'extrudeuse à un réacteur chimique de type continu et permet de combiner en une seule opération des procédés traditionnellement effectués en « batch » (système réacteur fermé discontinu) (figure 1). Il offre une capacité de mélange exceptionnelle pour des fluides visqueux, ce qui permet de réaliser des réactions en milieu polymère fondu. Ce procédé requiert généralement de hautes températures pour assurer un écoulement de la matière polymère, mais aussi des systèmes réactifs judicieusement choisis pour assurer une réaction chimique optimale avec comme contrainte, mais aussi avantage, un temps de réaction court.

Le plus souvent, on utilise un type d'extrudeuse particulier : l'extrudeuse à double-vis corotatives (ou extrudeuse bivia corotative), interpénétrées. Les vis sont modulaires, composées d'éléments de vis de différentes géométries (figure 2 haut), assemblables à façon selon les spécificités du système réactif à traiter (figure 2 bas). Ces éléments sont en général de trois types :

- à pas direct pour convoyer la matière ; différents pas de vis permettent de moduler les débits et l'efficacité de mélange (figure 2a) ;
- à pas inverse, créant un flux retour (figure 2b) ;
- malaxeurs, permettant de créer un fort cisaillement pour, par exemple, casser des agglomérats et disperser des charges ;

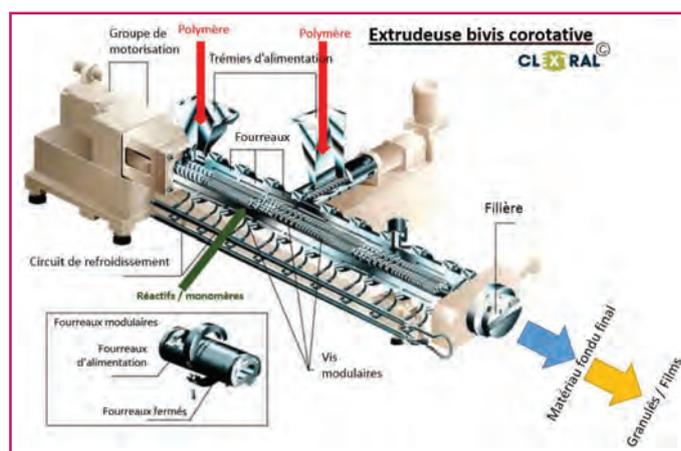


Figure 1 - Schéma type d'une extrudeuse bivia corotative pour créer ou modifier chimiquement un polymère (poudre ou granulé).

ces éléments sont associés en nombre avec un décalage d'angle, lequel va influencer l'efficacité de mélange dans ces éléments assemblés (figure 2c).

Les éléments de vis sont en général partiellement remplis, à l'exception de la zone amont à la sortie et des zones en amont des éléments de malaxage et des éléments à pas

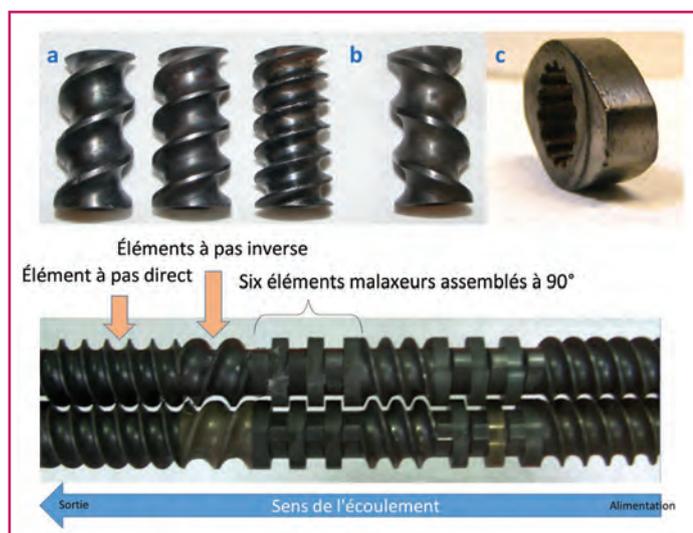


Figure 2 - En haut : éléments (a) à pas direct avec différents pas de vis ; (b) à pas inverse ; (c) malaxeur. En bas : exemple de conception d'une section de vis ; on alterne des éléments de transport avec des éléments de malaxage et éventuellement des éléments à pas inverse.

inverse. De ce fait, les pressions ne sont pas élevées, contrairement à l'extrusion monovis pour laquelle l'extrudeuse est complètement remplie par la matière.

L'utilisation de l'extrudeuse comme réacteur chimique a de nombreux avantages :

- une excellente capacité à mélanger des systèmes réactifs homogènes et hétérogènes pouvant être fortement visqueux ;
- les polymérisations et/ou modifications chimiques peuvent être effectuées en masse en absence de solvants si le système extrudé reste en situation d'écoulement à tout instant ;
- un dégazage efficace grâce au mélange permanent favorisant une élimination optimale des résidus monomères ou des sous-produits de réactions ;
- un processus rapide et continu : la matière reste dans l'extrudeuse en moyenne moins de deux minutes ;
- des températures ajustables tout le long du profil ;
- ce procédé permet de réaliser directement en sortie d'extrudeuse, après refroidissement de la matière, des granulés utilisables par les transformateurs des matières plastiques, lesquels mettront en forme la matière première en objet fini par des procédés complémentaires, comme par exemple l'injection. L'extrusion permet aussi de mettre la matière directement sous forme de films ou de tubes pour des applications dans l'emballage et le bâtiment.

Cependant, l'utilisation de l'extrudeuse comme réacteur chimique présente aussi des inconvénients, qui sont en fait les homologues des principaux avantages :

- temps de séjour court de l'ordre de la minute limitant l'extrusion réactive à certains types de réactions rapides : les réactions chimiques doivent être complètes à la sortie de l'extrudeuse afin d'assurer une stabilité ultérieure du système ; peu de réactions chimiques peuvent y parvenir sans catalyse ;
- viscosité élevée conduisant éventuellement à une élévation de la température par auto-échauffement et menant à des réactions secondaires (dégradation thermique par exemple) ;
- inertie thermique due à une régulation thermique par le fourreau qui enferme les deux vis ;
- difficulté pour réaliser le « scale-up » à l'échelle industrielle en passant de l'échelle laboratoire (extrudeuses produisant de 1 à 10 kg/h) à l'extrudeuse industrielle (de 100 kg à 1 t/h).

Ce procédé se présente finalement comme un outil simple et adapté aux mélanges réactifs pour la chimie des polymères, mais sa compréhension et sa modélisation nécessitent l'étude de systèmes évolutifs, souvent hétérogènes, associée à la prise en compte de phénomènes thermiques, rhéologiques et physico-chimiques. Ce procédé reste aujourd'hui très difficile à modéliser malgré l'énorme progression des moyens de calculs informatiques.

Lorsqu'on s'intéresse à la littérature dédiée à l'extrusion réactive, on constate qu'un spectre très large de réactions chimiques et de systèmes polymères ont été étudiés [1-7]. Ils sont repris ici de manière très générale :

- polymérisation radicalaire, anionique, cationique, par polycondensation et par coordination de monomères ou oligomères pour l'obtention de polymères de hautes masses molaires ;
- dégradation contrôlée et réticulation de polymères au moyen d'amorceurs radicalaires pour la préparation de polymères avec une distribution de masse molaire contrôlée ;
- fonctionnalisation de polymères de commodités pour produire des matériaux pouvant être greffés ;
- modification de polymères par greffage ou polymérisation de monomères sur la chaîne principale d'un polymère existant pour améliorer ses propriétés par l'utilisation d'amorceurs radicalaires, organiques ou inorganiques, mais également des rayonnements ionisants ;
- formation de copolymères greffés par des réactions d'échanges entre fonctions réactives portées par plusieurs polymères ;
- réaction de couplage impliquant un homopolymère avec un agent de couplage polyfonctionnel/charge pour la préparation de matériaux à haute performance ;
- réactions de réticulation dans une phase ciblée ou par interactions ioniques entre phases ;
- création d'une phase inorganique ou dispersion de charge dans une phase polymère ;
- élaboration de thermoplastique élastomère réticulé.

Dans cet article, nous avons fait le choix de focaliser sur des thématiques les plus récemment développées dans le domaine de l'extrusion réactive et sur la spécificité de certaines approches.

Matériaux biodégradables par extrusion réactive : de la polymérisation écoresponsable à la modification verte

Plusieurs catégories de ressources naturelles, alimentaires ou non alimentaires, sont disponibles pour produire des polymères :

- biosourcées, issues des plantes comme le bois, l'herbe et leurs constituants ;
- agrosourcées, provenant d'une agriculture spécifique pour obtenir ces ressources, comme par exemple l'amidon extrait de la culture de blé, maïs ou pommes de terre ;
- d'origine animale, comme la chitine et le chitosane extraits des carcasses de crevettes ou de crabes ; c'est également le cas de la caséine, protéine extraite du lait ;
- les polymères naturels issus du milieu marin, comme les alginates extraits des algues.

Globalement, l'utilisation de polymères issus de ressources naturelles vise à substituer les polymères issus des ressources fossiles pour des applications principalement

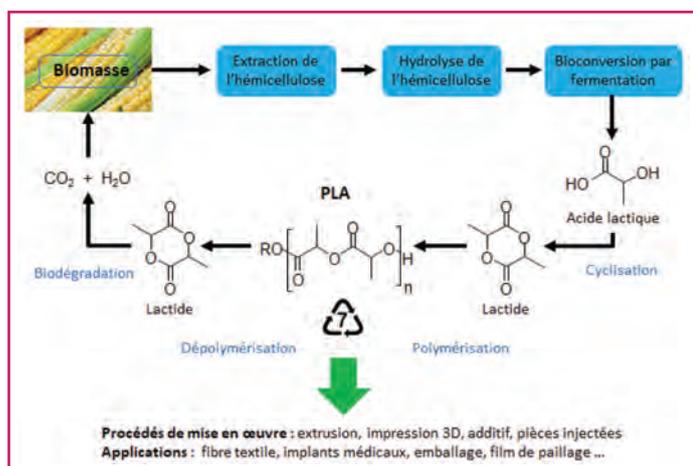


Figure 3 - Cycle de formation et de polymérisation du lactide et principales applications [11].

dans les secteurs du packaging, de l'automobile, de l'agriculture et de plus en plus dans le biomédical.

Par ailleurs, l'élaboration de matériaux biodégradables par extrusion réactive est tout à fait cohérente avec une quête de plus en plus importante de développement durable. Deux approches principales sont proposées pour atteindre cet objectif :

- la polymérisation (ou copolymérisation) par extrusion réactive de monomères, principalement lactones et lactides, qui permet d'obtenir des polymères à applications biomédicales et dans l'emballage [8-9] ;
- la modification chimique de polymères naturels type polysaccharides [10] ou extraits de produits naturels (caséine par exemple) par extrusion réactive, qui ouvre tout un nouveau champ d'investigation dans la « chimie verte ».

La polymérisation des lactones et lactides, voire leur copolymérisation, a été largement étudiée dans les dix dernières années principalement par polymérisation par ouverture de cycle par coordination-insertion de monomères ester cyclique, et ceci *via* le recours à des amorceurs très variés [8-9]. Les principaux atouts de cette polymérisation dans le cadre de l'extrusion réactive sont les cinétiques rapides et le contrôle des réactions, compatibles avec les conditions classiques d'extrusion réactive. Un point fondamentalement positif pour le lactide est son origine : il provient de la fermentation de l'amidon de maïs, ce qui en fait un matériau biodégradable issu d'un synthon monomère issu de l'agroressource et de la bioraffinerie [11] (figure 3). Le polylactide (PLA) issu de la polymérisation du lactide est aujourd'hui commercialisé par exemple par Futerro qui le produit en extrudeuse [12]. C'est actuellement ce polymère qui est le plus cité lorsqu'il est associé à l'extrusion réactive.

D'un point de vue cinétique, la nature de l'amorceur pour la polymérisation par ouverture de cycle par coordination-insertion a une influence capitale sur les caractéristiques et propriétés finales du polymère. Son rôle sur le développement de réactions secondaires, surtout dans les domaines de température (> 150 °C) qui nous intéressent lorsque l'on s'adresse à la mise en œuvre ou à la synthèse de polymères par extrusion réactive, est tout aussi primordial. Donc un point crucial des recherches dans ce domaine a été d'étudier des amorceurs spécifiques de la polymérisation par ouverture de cycle par coordination-insertion d'esters cycliques qui permettent de contrôler les structures envisagées. Une

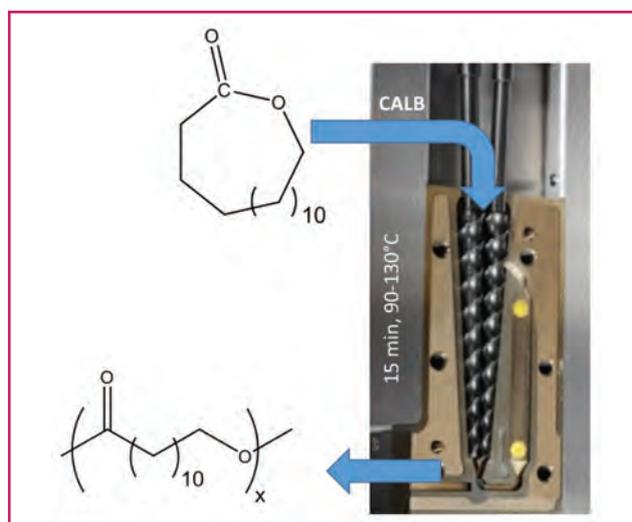


Figure 4 - Schéma de polymérisation de la ω-pentadécalactone amorcée par une enzyme par extrusion réactive [15].

illustration concerne la possibilité d'obtenir des masses molaires beaucoup plus élevées dans le cas de la polymérisation de l'ε-caprolactone en substituant le tétrabutanolate de titane par le tétraphénolate de titane [13-14].

Dans une optique de plus en plus prononcée du respect de l'environnement sans utilisation de réactifs toxiques, les recherches sur la polymérisation enzymatique ont un grand potentiel. D'ores et déjà, Spinella *et coll.* ont démontré l'efficacité de la *Candida antarctica lipase B* (CALB) pour la polymérisation à plus de 100 °C de la ω-pentadécalactone en micro-extrudeuse [15] (figure 4).

D'autres polyesters biodégradables ont vu le jour ces dernières années et trouvent d'importantes applications pour la réalisation d'objets d'usage courant. Il s'agit par exemple de copolyesters aromatiques ou aliphatiques comme les poly(butylène-co-téréphtalate) (PBAT), les poly(butylène-co-succinate) (PBS) ou les polyhydroxyalcanoates (PHA) qui sont élaborés à partir de monomères provenant du bioraffinage des plantes à l'image du lactide présenté précédemment. Les procédés d'extrusion et d'extrusion réactive peuvent être employés avec ces polymères. Notons par exemple la dépolymérisation enzymatique du PBS conduite en extrudeuse [16]. La réalisation de mélanges optimisés entre PLA et PBAT est également un sujet majeur étant donné l'intérêt commercial suscité par ces deux polymères biodégradables et d'origine naturelle [17]. L'extrusion réactive est aussi un procédé idéal pour introduire ces matériaux biosourcés en mélange avec des matériaux pétrosourcés dans une logique de développement durable. En effet, le simple mélange physique sera insuffisant pour obtenir des matériaux avec de « bonnes » propriétés mécaniques. Leur compatibilisation chimique sera obligatoire et ne pourra se faire idéalement qu'avec l'effet combiné d'une réaction chimique et d'une action de mélange efficace comme le propose une extrudeuse bivis [18-21].

La modification chimique de polymères naturels est une seconde approche utilisée pour produire des éco-matériaux en partant des ressources naturelles renouvelables [10]. L'amidon est le matériau naturel le plus utilisé par extrusion réactive en raison de son abondance et de son faible coût. Il est également transformé par extrusion depuis des décennies pour les applications agroalimentaires comme les snacks et les céréales alimentaires. C'est un polysaccharide composé d'unités de répétition dérivées du glucose. Sa structure

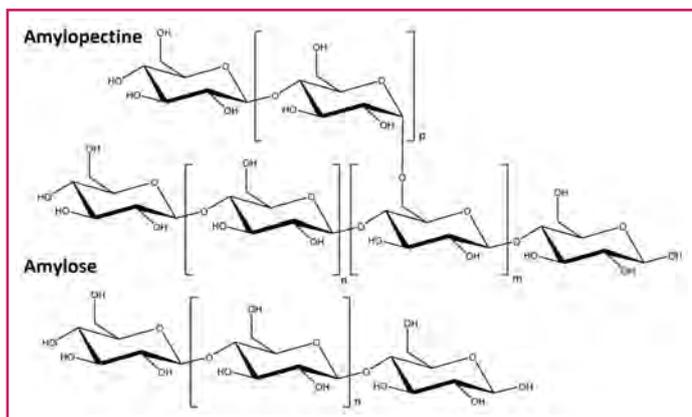


Figure 5 - Composition moléculaire de l'amidon en amylose et amylopectine.

se compose de chaînes polymères linéaires et branchées de masses molaires élevées (100 000 à 500 000 g·mol⁻¹) constituant deux phases distinctes : respectivement, l'amylose et l'amylopectine (figure 5). Organisées de manière complexe, elles compliquent sa transformation par extrusion. Sa température d'utilisation est par ailleurs limitée car il se dégrade dès 130-140 °C en développant par exemple les réactions de Maillard, générant une forte coloration brune et l'odeur de pain grillé. L'amidon ne peut donc pas être directement transformé à l'état fondu par extrusion réactive car sa température de fusion se situe au-delà de sa température de début de dégradation. La solution consiste à gélatiniser/plastifier ce matériau en présence d'eau ou d'autres petites molécules souvent hydroxylées comme le glycérol ou le sorbitol naturel.

Cette opération nécessaire est réalisée par extrusion juste avant la modification chimique.

L'amidon est en soi un « mauvais » matériau. Pur, il présente de très mauvaises propriétés, en particulier mécaniques. Il est très cassant et ses propriétés évoluent constamment avec l'hygrométrie ambiante car il est très hydrophile. Plastifié, c'est un matériau plus élastique et visqueux, moins cassant, mais il reste instable. De ce fait, il est utilisé en général comme additif en mélange. Pour améliorer sa compatibilité et sa bonne interaction avec d'autres polymères en mélange, il est donc modifié chimiquement et l'extrusion est un procédé adéquat pour cela. Comme tout matériau hydroxylé, de nombreuses réactions sont possibles avec les fonctions alcool présentes et suffisamment rapides pour être faites par extrusion réactive. Le problème majeur est la présence obligatoire des molécules plastifiantes utilisées, très souvent hydroxylées et qui sont de fait en compétition pour réagir avec l'amidon. Cette problématique permanente n'est pas rédhibitoire mais complexifie la maîtrise du procédé, la chimie visée et les propriétés finales directement dépendantes des réactions ayant pris place et de l'organisation physique finale du matériau.

Différents types de modifications chimiques de l'amidon, rapides, par extrusion réactive sont regroupées sur la figure 6, qui montre à travers six familles de réactions bien connues en chimie organique que la modification chimique de polymères hydroxylés existe au travers de nombreuses solutions adaptables aux temps de séjour courts du procédé d'extrusion. D'autres réactions ont également été déjà utilisées, comme les oxydations *via* des systèmes redox ou des peroxydes. Des réactions de greffage de molécules vinyliques par voie radicalaire ont aussi été opérées à de multiples

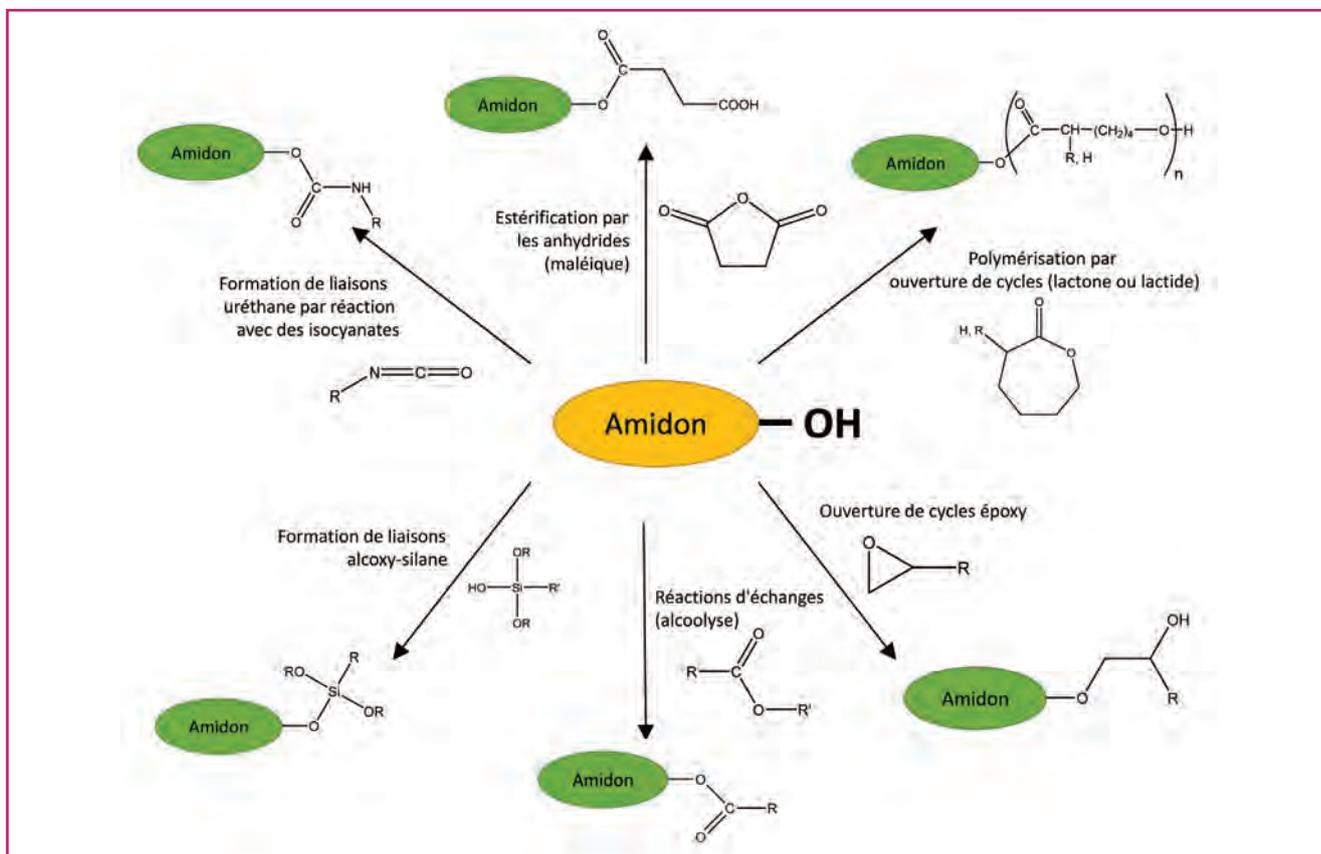


Figure 6 - Exemples de réactions de fonctionnalisation chimique de l'amidon, compatibles avec les temps de résidence courts en extrudeuse bivis.

reprises. Ce dernier type de réaction est particulièrement simple à activer par voie thermique avec un système d'amorceur adéquat, mais le contrôle de la réaction principale ciblée reste délicat. Des réactions secondaires, de terminaisons en particulier, viennent souvent perturber la réaction visée. Des revues font état de nombreux exemples de modifications chimiques de l'amidon par extrusion réactive afin principalement d'améliorer les propriétés barrières et mécaniques [22-23].

Ces illustrations sont loin d'être exhaustives et il convient de conclure cette partie en soulignant que de nombreuses autres sources renouvelables suscitent de plus en plus d'intérêt en vue de les incorporer dans l'élaboration de matériaux ou en substitution des matériaux d'origine fossile. Citons le bois qu'il est nécessaire de déstructurer en séparant *a minima* chacun de ses trois constituants (cellulose enrobée d'une gaine d'hémicellulose réticulée, elle-même drapée par des fibres de lignine).

Mélanges : propriétés originales par des associations innovantes

L'émergence des matériaux multiphasés ouvre des perspectives nombreuses et variées pour répondre à la demande croissante des applications des matériaux polymères.

Mélanges de polymères, compatibilisation *in situ*

Les mélanges de polymères se sont développés au cours des années 1980-90, essentiellement sous l'impulsion des producteurs de matières plastiques qui souhaitent compléter leurs gammes de matériaux sans toutefois engager de dépenses trop importantes. En effet, le mélange par extrusion de polymères existants est bien moins onéreux que le développement d'un nouveau polymère.

La plupart des polymères sont non miscibles et beaucoup sont incompatibles, avec pour conséquence la problématique capitale de gérer l'interface entre les deux polymères. Celle-ci sera alors trop faible et les propriétés mécaniques aux grandes déformations le seront également (résistance au choc, allongement à la rupture). La structure ou morphologie du mélange sera aussi instable lors de la mise en forme de la pièce par injection ou extrusion. L'extrusion réactive peut répondre à cette problématique. Il est possible en effet de synthétiser directement dans l'extrudeuse un copolymère, statistique, branché [20, 24-25] ou idéalement à blocs par des réactions en fin de chaînes (figure 7), compatibilisant, qui va se placer à l'interface entre les deux polymères à compatibiliser et la renforcer.

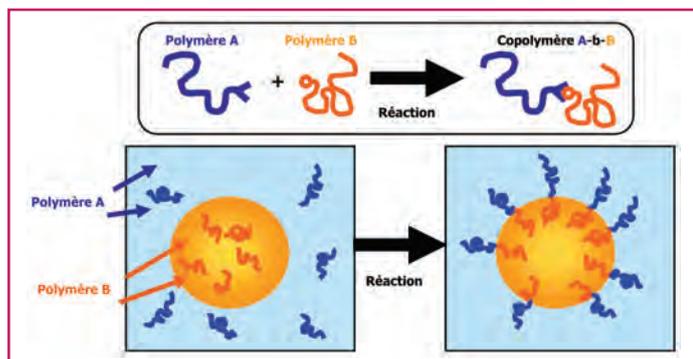


Figure 7 - Exemple de stratégie de compatibilisation *in situ* : la réaction rapide entre les deux polymères fonctionnels produit un copolymère dibloc qui, idéalement, va se positionner à l'interface.

Les réactions susceptibles de convenir pour la formation du copolymère ne sont pas si nombreuses car elles doivent répondre aux exigences suivantes : être très rapides, irréversibles, produire une fonction chimique stable en température, et ne pas induire de réactions secondaires.

Orr *et coll.* ont comparé la cinétique de différentes réactions de couplage [26]. Dans cette étude, les deux fonctions réactives sont présentes en bout de chaîne de polystyrène et de polyméthacrylate de méthyle et le taux de conversion de la réaction est mesuré après deux minutes de mélangeage à 180 °C. La réaction entre un anhydride et une amine aliphatique est la plus rapide, ce qui explique qu'elle soit la plus couramment utilisée en compatibilisation réactive (figure 8). Elle dégage une molécule d'eau qui peut être facilement évaporée hors de l'extrudeuse. La fonction formée est un imide, très stable.

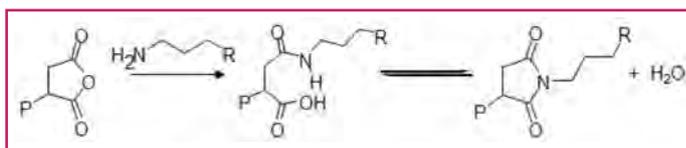


Figure 8 - Formation des imides par réaction entre une amine aliphatique et un anhydride d'acide.

Cette réaction est notamment employée industriellement avec succès pour compatibiliser les polyamides avec les polyoléfines qui sont deux familles de polymères immiscibles et très incompatibles, produisant des mélanges grossiers. Une fraction de polyoléfine greffée avec de l'anhydride maléique est ajoutée au mélange. L'anhydride peut réagir à l'interface avec les fonctions terminales amine primaire du polyamide. Un copolymère polyoléfine portant un/des greffons de polyamide est formé à l'interface et la taille des gouttelettes de phase dispersée est considérablement réduite. Cette stratégie a été développée il y a déjà de nombreuses années, en particulier pour renforcer les polyamides (PA) [27]. Des études récentes explorent plus en détail les morphologies complexes obtenues en faisant varier les composants et leurs proportions. Par exemple, dans des mélanges de polyoléfines (PP et PE) contenant 20 % de PA, on constate que la phase PA est grossière (figure 9a) et se structure indépendamment de la morphologie plutôt fine du mélange PP/PE.

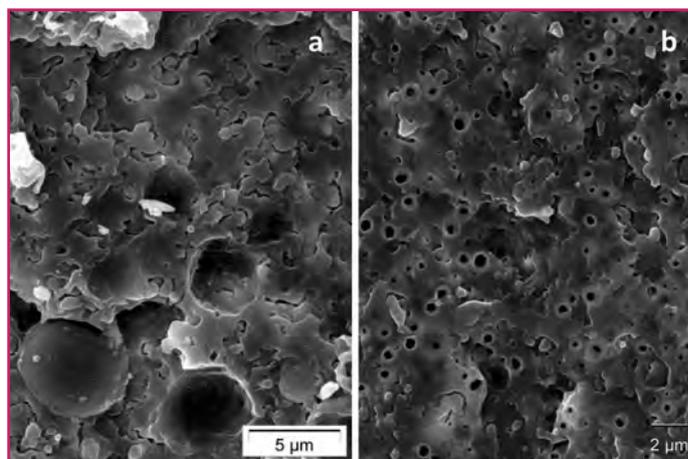


Figure 9 - Morphologies de mélanges ternaires PP/PE/PA avec 20 wt% de PA6, préparés par extrusion réactive : (a) pas de compatibilisant ; le PA est dispersé sous forme de gouttes sphériques de 2 à 5 microns de diamètre ; (b) avec 3 % de PPgAM compatibilisant ; la taille des gouttelettes de PA est fortement réduite et bien inférieure au micron. Surface traitée à l'HFIP pour extraire le PA [28].

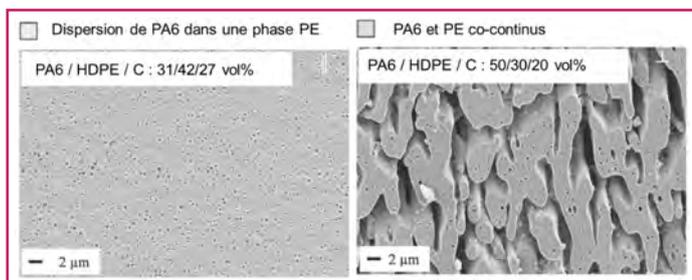


Figure 10 - Exemples de morphologies de mélanges PA6/PE compatibilisés avec du polyéthylène greffé par 1 % d'anhydride maléique (noté C). Mélange réalisé en extrudeuse double-vis [29].

Par ailleurs, l'ajout de 3 % de PP greffé avec l'anhydride maléique est très efficace pour réduire considérablement la taille de la phase PA (figure 9b) et améliorer l'interface [28].

De leur côté, Argoud *et coll.* ont exploré une large gamme de proportions PA6/PE/compatibilisant montrant ainsi la variété des morphologies que l'on obtient, notamment quand le copolymère compatibilisant est présent en forte proportion [29] (figure 10).

Pernot *et coll.* ont travaillé avec cette même réaction anhydride/amine pour produire des mélanges avec une morphologie à l'échelle nanométrique [30]. En optimisant la composition et le type de polymères, on peut obtenir des phases co-continues nanométriques bien que le polyéthylène soit le composant majoritaire. Cela nécessite de choisir un système polymère bien spécifique : un copolymère de polyéthylène relativement court ($M_n = 9\,300$ g/mol) contenant 1 % d'anhydride et 17 % d'acrylate d'éthyle comme comonomère (PE1). Le polyamide 6 (PA6) est aussi de faible masse molaire ($M_n = 2\,500$ g/mol) et possède une fonction amine en bout de chaîne, l'autre extrémité étant non réactive. Avec 20 % de PA6, on se trouve en stœchiométrie 1/1 amine/anhydride. Dans ces mélanges, après réaction amine/anhydride, on forme une quantité importante de copolymère PE1 greffé avec du PA6 qui stabilise deux phases continues ; on ne distingue plus de phase dispersée (figure 11).

Ce concept peut être étendu à d'autres systèmes comme un mélange PMMA/PA par exemple [31].

Élastomères thermoplastiques vulcanisés (TPV) : optimiser la déformation rémanente à la compression

Au-delà des aspects de mélanges de polymères évoqués précédemment, on peut envisager de réaliser une modification chimique de l'une des phases pour modifier considérablement ses caractéristiques physico-chimiques. Dans ce cadre, l'extrusion réactive est un procédé adapté pour l'élaboration d'élastomères thermoplastiques vulcanisés (TPV). Ils présentent en effet d'une part un caractère thermoplastique à l'état fondu pour leur mise en forme ultérieure par des procédés conventionnels tels que l'extrusion et l'injection, et possèdent d'autre part des propriétés semblables à celles des élastomères réticulés, en particulier souplesse et élasticité, pour leurs applications. Le caractère unique et propre aux TPV est dû au fait qu'ils subissent une étape de réticulation sous cisaillement au cours du procédé d'élaboration. Celle-ci conduit à des modifications morphologiques importantes, en particulier une inversion de phase due à l'augmentation rapide et importante de la viscosité de l'élastomère. La formation d'un réseau chimique tridimensionnel au sein de cette phase élastomère dispersée dans une matrice

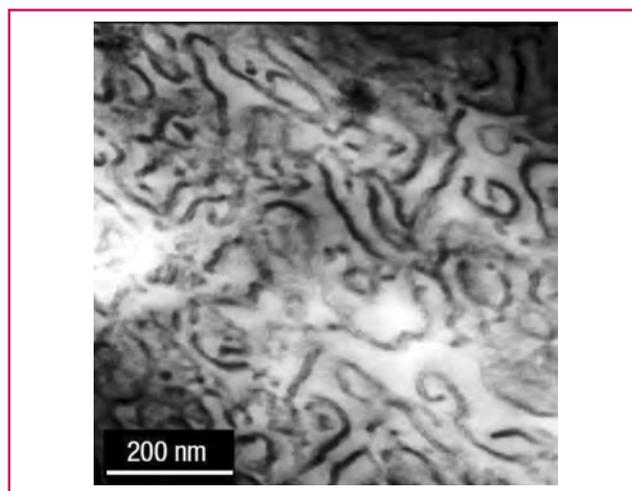


Figure 11 - Mélange PE1/PA6 80/20 m% après une minute d'extrusion réactive à 220 °C ; la phase sombre est le PA6.

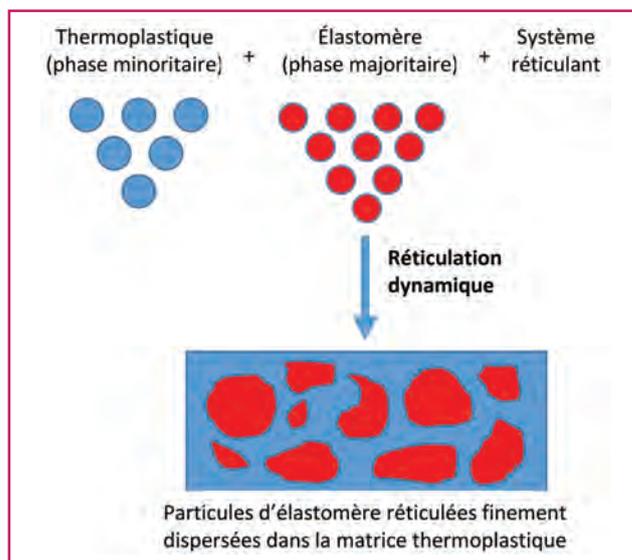


Figure 12 - Principe d'élaboration d'un TPV (élastomère thermoplastique vulcanisé).

thermoplastique permet au matériau de présenter des propriétés originales (figure 12).

Étant donné la corrélation procédé (mélange-chimie)-morphologie-propriétés mécaniques, il est nécessaire de contrôler parfaitement la morphologie. Celle-ci dépend entre autres de la cinétique de réticulation. Cette réticulation peut s'effectuer à l'aide de divers composés chimiques ; or le choix de l'agent réticulant induit des différences radicales de propriétés. Industriellement, étant donné les spécificités qu'ils induisent, les peroxydes, le soufre et les résines phénoliques sont les plus communément utilisés. Une vulcanisation forme des ponts soufrés entre les chaînes, mais l'action de peroxydes ou de résines phénoliques, que l'on assimile par abus de langage à une vulcanisation, permet aussi de réticuler les chaînes élastomères. Ces différents agents réticulants conduisent à des réseaux, donc des propriétés foncièrement différentes.

Tout d'abord, le soufre est un agent de réticulation largement utilisé qui conduit à la formation de ponts sulfures plus ou moins longs de structure S_x , avec $x = 1$ à 8. La réticulation des élastomères par le soufre s'effectue généralement en présence d'activateurs du type ZnO , acide stéarique, disulfure

de dibenzothiazole ou de tétraméthyle thiurame. Cet agent de réticulation est principalement utilisé dans l'optique d'un renforcement des élastomères et des TPV. Cependant, bien que très bon marché, ce n'est pas forcément le meilleur agent de réticulation, car il induit une faible facilité de mise en œuvre du TPV due à l'augmentation de la taille des particules d'élastomère dispersées dans la phase thermoplastique. De plus, dans certains cas, une coalescence significative des particules d'élastomère peut être observée.

Les peroxydes sont eux aussi largement utilisés pour la réticulation des TPV, les principaux étant les peroxydes de dibenzoyl, de dialkyle, d'alkyle-aralkyle, de diaralkyle, les peroxy-kétales et les peroxy-esters. Ce type de réticulation permet de créer des liaisons covalentes C-C intermoléculaires par un processus radicalaire au niveau des liaisons C=C des chaînes élastomères. Malgré leur avantage de conduire à la formation de nœuds de réticulation particulièrement stables, les peroxydes présentent l'inconvénient majeur de dégrader les chaînes polymères thermoplastiques (scissions, branchements) et de réduire de ce fait les propriétés et la cohésion globales de l'ensemble. D'une façon générale, un élastomère réticulé par un peroxyde aura une meilleure tenue au vieillissement qu'un élastomère vulcanisé par du soufre, mais de moins bonnes propriétés dynamiques.

Une dernière illustration concerne la réticulation par des résines phénoliques qui, en présence d'un activateur acide de Lewis comme le dichlorure d'étain SnCl_2 , réagissent avec les insaturations de l'EPDM (copolymère éthylène-propylène-diène monomère) portées par les motifs diéniques du terpolymère. Les étapes de réticulation des chaînes élastomères d'EPDM sont résumées dans la figure 13. Cela conduit à une réticulation très efficace via la formation de types de ponts méthylène-méthylène et méthylène-chromane.

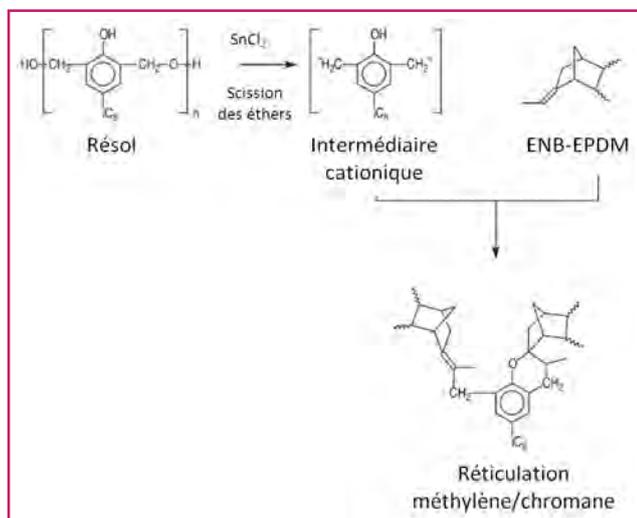


Figure 13 - Mécanisme de réticulation d'un élastomère type EPDM par des résines phénoliques [32-33]. ENB = éthylène norbornène.

Au-delà des aspects de chimie de réticulation, les propriétés de TPV sont affectées par de nombreux autres facteurs tels que les caractéristiques physiques et chimiques des composants polymères et leur compatibilité, le rapport de viscosité et la morphologie de la phase dispersée, entre autres. En outre, la forte contrainte de cisaillement en extrudeuse bivis peut avoir un effet évident et positif sur la microstructure finale du TPV. En particulier, de nombreux auteurs se sont consacrés à suivre concomitamment chimie et morphologie, comme par exemple van Diun *et coll.* sur les systèmes

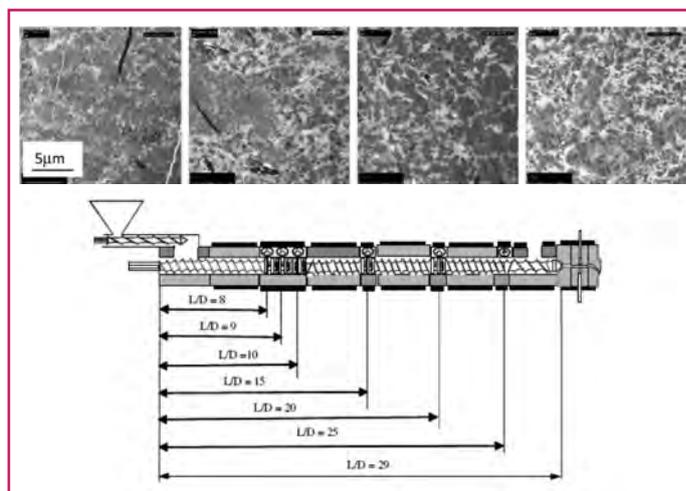


Figure 14 - Schéma de l'extrudeuse montrant la position des prélèvements d'échantillons pour le suivi de la vulcanisation dynamique de mélanges TPV de type PE/EPDM 50/50 % en masse. Les photographies prises en microscopie électronique en transmission correspondent respectivement aux morphologies des matériaux prélevés aux positions L/D = 8, 9, 10, 15 [34]. PE en clair, EPDM en noir.

PP/EPDM [34] (figure 14). L'avantage dans cette étude est de pouvoir tirer bénéfice d'un équipement en extrusion spécifique permettant de réaliser des prélèvements le long du fourreau afin de réaliser des analyses spécifiques.

D'un point de vue industriel, c'est cette spécificité qui a permis la première commercialisation du Santoprene™, sur la base d'un TPV à base de copolymère éthylène-propylène-diène monomère (EPDM) et de polypropylène (PP), produit par Monsanto en 1981. Le succès de ce produit est essentiellement basé sur les propriétés de déformation rémanente à la compression, qui est un bon indicateur pour caractériser le côté « ressort » du matériau, et son spectre d'applications dans le domaine de l'automobile en particulier (figure 15).

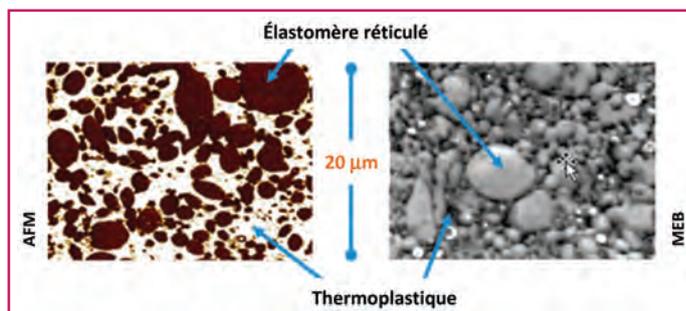


Figure 15 - Exemple de morphologie du Santoprene™.

Depuis, de nombreux composés commerciaux ont été développés pour élargir le spectre d'applications de ces TPV, comme par exemple le Végaprene® par Hutchinson. Cette famille de matériaux est une illustration tout à fait spécifique de l'extrusion réactive où la réaction menant à l'inversion de phase doit être obtenue sous fort cisaillement.

Réticulation d'une phase dispersée thermodurcissable : exemple de l'amélioration de la tenue au feu

Il est tentant de modifier les propriétés d'un polymère thermoplastique en lui adjoignant une phase réticulée. Dans le cas des élastomères thermoplastiques vulcanisés ou TPV

évoqués précédemment, la phase élastomère présente une densité de réticulation faible et donc la proportion d'élastomère peut être élevée. En revanche, un réseau de forte densité de réticulation, thermodurcissable (TD), ne pourra être polymérisé en extrudeuse que s'il est en phase minoritaire au sein du thermoplastique (TP).

Le mélange initial est constitué du thermoplastique et des monomères précurseurs du thermodurcissable. Deux cas se présentent :

- les monomères sont initialement solubles dans le thermoplastique à la température du procédé : la polymérisation commence en phase homogène, puis une séparation de phase a lieu à partir d'un taux de conversion critique ;
- les monomères sont insolubles : la réticulation se déroule en phase dispersée dès le début.

Certaines réactions de réticulation se prêtent bien à une réalisation en extrudeuse, d'autres moins.

La réticulation radicalaire est particulièrement bien adaptée à l'extrusion réactive car elle est très rapide, la gélification intervient pour une conversion très faible (quelques pourcents), et on observe la formation de microgels. Par exemple, la formation d'un réseau *via* la polymérisation radicalaire du triméthylol propane triacrylate au sein du polystyrène (PS) a été étudiée par Vivier [35]. La morphologie du mélange obtenu est extrêmement fine avec des particules de thermodurcissable de taille nettement inférieure au micron (*figure 16*). La finesse de la morphologie obtenue par Vivier s'explique en partie par le fait que la séparation de phase a lieu très tôt, générant de très petites gouttelettes qui gélifient aussitôt et ne sont donc plus susceptibles de coalescer. Par ailleurs, des réactions de greffage peuvent avoir lieu entre la matrice et le réseau, créant à l'interface un copolymère compatibilisant. Le concept a été étendu à des polymères présentant plus d'intérêt applicatif tels que le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ou le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) [36]. Une meilleure tenue au choc ou une meilleure tenue thermique (point Vicat) est rapportée pour certains des exemples.

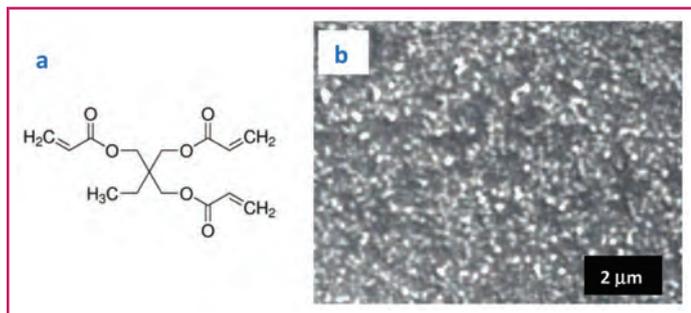


Figure 16 - Triméthylol propane triacrylate (TMPTA) (a) et morphologie d'un mélange PS/TMPTA réticulé (b). La phase dispersée très fine est constituée du réseau acrylate [35].

Les réseaux réticulés par polyaddition en extrudeuse posent plus de problème, même quand les monomères précurseurs sont miscibles avec la phase majoritaire. La réaction est souvent moins rapide que dans le cas d'une polymérisation radicalaire, et surtout la gélification de la phase dispersée a lieu pour une conversion plus élevée. De ce fait, les phénomènes de coalescence deviennent dominants, la rupture de gouttes est défavorisée, conduisant à une morphologie grossière lorsque la réticulation se produit sous cisaillement dans l'extrudeuse. À l'aide d'un mélange modèle constitué de 60 % de polystyrène (PS), de diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) et d'une diamine, l'aminoéthyle pypérazine (AEP)

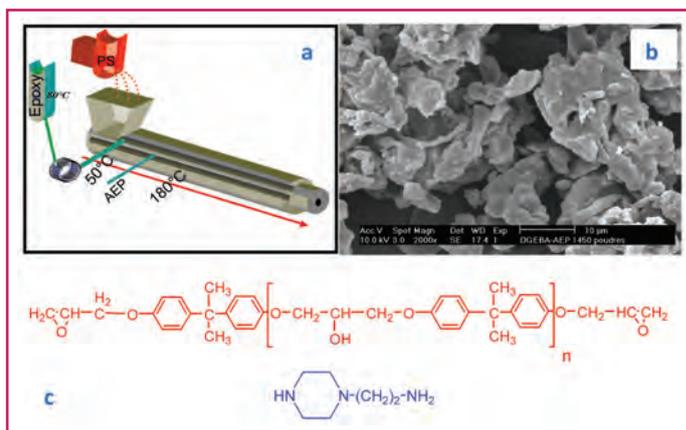


Figure 17 - (a) Conditions d'extrusion du mélange PS/DGEBA-AEP 60/40. (b) Particules de DGEBA/AEP après réticulation en extrudeuse (après dissolution de la matrice polystyrène). (c) DGEBA et AEP [37].

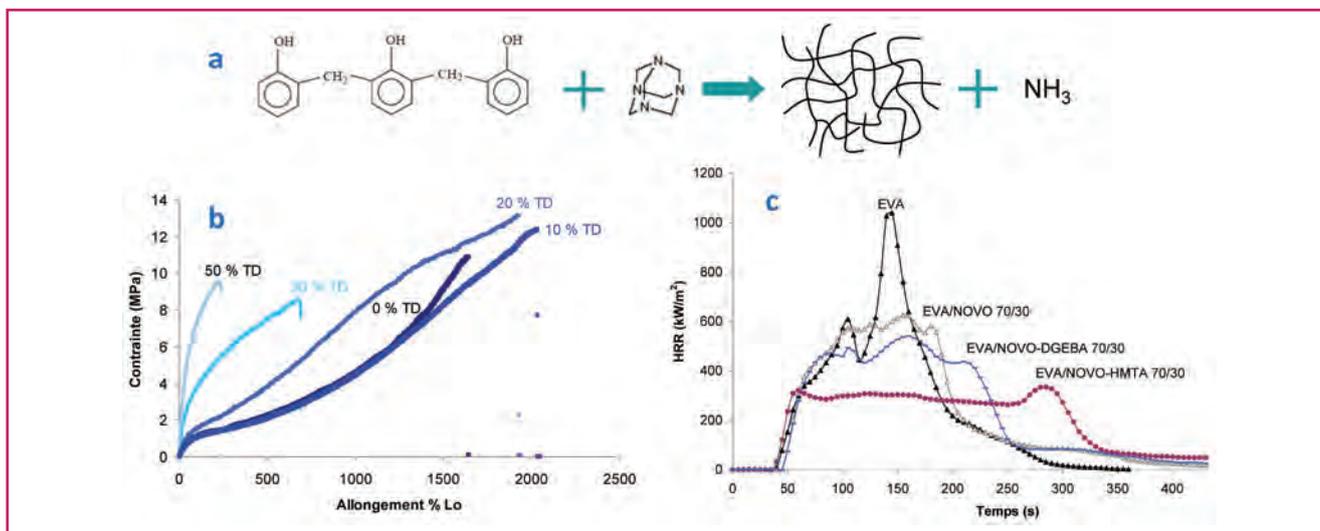
en rapport stœchiométrique, Meynié a montré que le réseau obtenu après extrusion était dispersé sous forme de particules grossières et de formes irrégulières (*figure 17*) [37]. Notons que pour son système époxy-amine, la séparation de phase se produit à 20 % molaire de conversion de l'époxy et que la gélification se produit à environ 70 % molaire de conversion. Ainsi, les gouttelettes d'époxy-amine ont la possibilité de coalescer de façon irréversible au fur et à mesure que les fonctions époxy sont consommées, ce qui est très défavorable pour obtenir de fines particules [38]. Il est heureusement possible de limiter grandement les processus de coalescence et d'obtenir une morphologie fine en utilisant une stratégie de compatibilisation réactive [39].

La compréhension du comportement des mélanges modèles PS/époxy-amine a été utile dans le cadre d'une étude plus applicative destinée à améliorer la résistance au feu de polyoléfines [40-41]. L'idée était de réticuler une résine novolaque, connue pour sa bonne résistance au feu, au sein du poly(éthylène-co-acétate de vinyle) (EVA). Le procédé devait être simple en une seule étape d'extrusion réactive et suivi par la mise en forme par extrusion de câbles.

Un des monomères durcisseurs intéressants est l'hexaméthylène tétramine (HMTA). La réaction avec le précurseur novolaque (NOVO) est très rapide : on atteint presque 100 % de conversion en seulement quelques minutes, ce qui est bien adapté aux temps de séjour courts de l'extrudeuse. Cependant, la réaction s'accompagne d'un dégagement d'ammoniac qu'il faut évaporer pendant l'extrusion (*figure 18*). Les propriétés mécaniques se détériorent lorsqu'on dépasse 20 % en masse de thermodurcissable dans l'EVA. L'allongement à la rupture reste cependant supérieur à 500 % pour 30 % de résine phénolique, ce qui est bon pour l'application visée. Les résultats de tenue au feu par la méthode du cône-calorimètre montrent quant à eux que le mélange EVA/NOVO-HMTA 70/30 donne de très bons résultats avec un charbonnement important de la surface (*figure 18*).

Nanocomposites : création de l'inorganique pour matériaux multifonctionnels

Les composites sont constitués d'une matrice polymère dans laquelle est principalement dispersée une phase inorganique dont les dimensions vont de l'échelle du micromètre au nanomètre. À l'échelle nanométrique, la matière acquiert



des propriétés inattendues et souvent très différentes des mêmes matériaux dont la dispersion est à l'échelle micro- ou macroscopique.

À l'heure actuelle, la synthèse de nanocomposites est essentiellement réalisée par la dispersion de charges préformées. Ainsi, la majorité des études sont consacrées à l'amélioration de l'état de dispersion, comme par exemple par greffage d'un agent de couplage entre la matrice et la charge. De plus, la manipulation de nanoparticules est de plus en plus remise en cause pour des aspects de protection du manipulateur et de l'environnement. Une approche plus récente et originale consiste à former des nanocomposites par génération *in situ* en matrice polymère fondu d'une charge à partir des réactions d'hydrolyse-condensation d'un précurseur inorganique (figure 19).

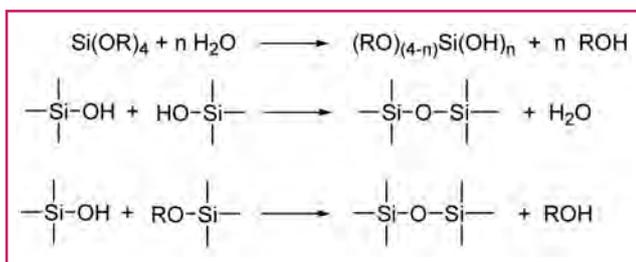


Figure 19 - Procédé sol-gel mettant en œuvre des réactions d'hydrolyse et de condensation d'un tétraalcoxysilane (R : groupe alkyle).

Cette technologie est une solution alternative à la dispersion de charges préformées qui offre des possibilités d'interactions privilégiées entre la matrice et la charge. De plus, cette voie permet d'envisager de nouvelles propriétés en synthétisant une charge fonctionnalisée à partir d'un précurseur inorganique de départ adéquat. Enfin, les spécificités de l'extrusion réactive en termes de mélange, dispersion et gamme de température en font un outil de prédilection pour réaliser de tels matériaux (figure 20) [42].

Une de nos contributions dans ce domaine a par exemple permis de mettre en évidence l'influence de certaines spécificités du polyamide sur la synthèse *in situ* de silice phosphorée ou non. Outre le rôle catalytique des espèces bouts de

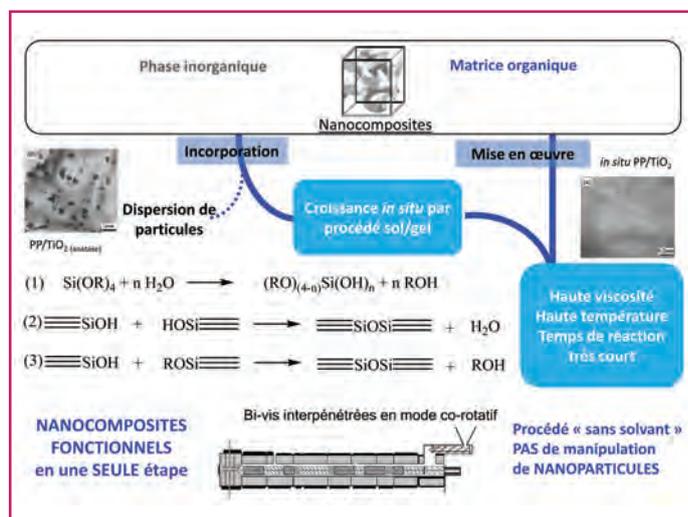


Figure 20 - Chimie sol-gel en milieux non conventionnels : schéma de synthèse de nanocomposites fonctionnels par création *in situ* de phase inorganique par association de la chimie sol-gel à l'extrusion réactive.

chaîne amine et acide ainsi que les groupements phosphonate sur les réactions d'hydrolyse-condensation du tétraéthoxysilane (TEOS) ou du diéthylphosphatoéthyltriéthoxysilane (SiP) [43], la présence d'eau résiduelle dans les polyamides (0,08 % massique) et des températures d'extrusion élevées (> 220 °C) permettent d'obtenir en quelques minutes en extrudeuse des silices fonctionnelles ou non de quelques dizaines de nanomètres de diamètre, présentant des degrés de condensation importants sans dégradation de la matrice polymère. L'évaluation de la résistance au feu met en évidence le passage d'un comportement « non-charring » du PA6 (pas de formation de couche carbonnée) à un comportement « charring » (formation de couche carbonnée) lorsqu'il contient du SiP hydrolysé et condensé (figure 21) [44], et ceci pour seulement 2 % massique de phosphore et de silicium dans la matrice PA6. Cette modification est conséquente par rapport aux taux de composés phosphorés plus traditionnellement utilisés (minimum de 20 % massique).

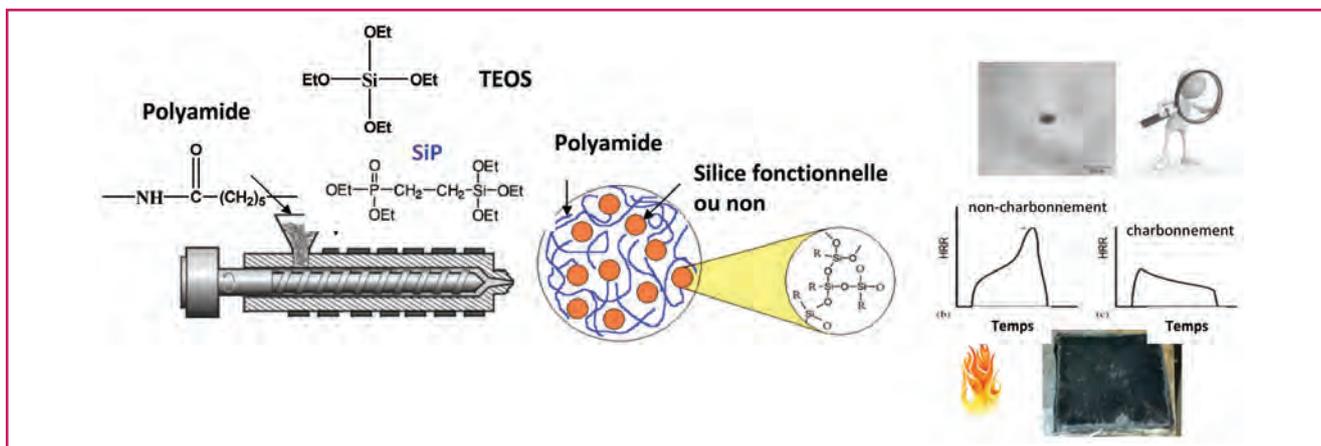


Figure 21 - Schéma de synthèse de silice phosphorée au sein du PA6, morphologie et comportement au feu du composite correspondant (220 °C, 2,5 % massique de Si) [44].

Cette approche s’est aussi récemment illustrée dans le domaine de l’antibactérien et des propriétés de conductivité protonique.

En effet, un fait marquant observé dans le cadre de l’étude sur le système PP/TiO₂ est le rôle majeur de la charge créée *in situ* sur les propriétés antibactériennes de ces composites, comparativement à une dispersion de dioxyde de titane sous forme anatase dans la même matrice polymère. Nous avons pu établir une forte activité antibactérienne avec deux types de bactéries : *Staphylococcus aureus* CIP 4.83 et *Escherichia coli* CIP 54 127 (voir tableau) [45].

Résultats des tests antibactériens réalisés avec *Escherichia coli* CIP 54 127 et *Staphylococcus aureus* CIP 4.83 (incubation 24 h à 37 °C).

Échantillon	Type de bactérie	Activité	Incertitude
Référence verre	<i>E. coli</i>	--	0,05
	<i>S. aureus</i>	--	0,02
PP	<i>E. coli</i>	< 1	0,15
	<i>S. aureus</i>	< 1	0,08
PP/TiO ₂ (anatase)	<i>E. coli</i>	< 1	0,09
	<i>S. aureus</i>	< 1	0,41
<i>In situ</i> PP/TiO ₂ post-traité méthode 3	<i>E. coli</i>	6,04	0,05
	<i>S. aureus</i>	2,3	1,85

Nous pouvons observer que l’effet antibactérien après 24 heures d’incubation pour PP et PP/TiO₂ (anatase) est relativement faible tandis qu’il augmente considérablement pour l’échantillon PP/TiO₂ *in situ*. Par exemple, dans le cas de la bactérie *E. coli*, une activité supérieure à 6 est obtenue pour le système *in situ*. L’origine d’un tel comportement réside principalement dans la structure et la surface spécifique de la phase inorganique créée *in situ*. En effet par comparaison, pour TiO₂ (anatase), la surface spécifique est 2 m²·g⁻¹ contre environ 100 m²·g⁻¹ pour TiO₂ *in situ*. Ceci est à la base d’interactions plus importantes entre bactéries et charges *in situ*. De plus, les structures identifiées par rayons X (XPS) dans le cadre du *in situ* révèlent un faible degré de condensation de l’ordre de 18 %, avec une concentration de groupements hydroxyle (structure de Ti_xO_y(OH)_z) qui pourraient participer à des interactions spécifiques avec les cellules des bactéries

sans photocatalyse. Un tel phénomène a déjà été souligné par Fenoglio *et coll.* qui ont identifié des espèces radicalaires telles que HO·, ·O₂ et HO₂· [46]. Ces espèces proviennent de réactions entre le TiO₂ et l’oxygène, l’eau ou H₂O₂ sans présence de lumière et qui induisent des réactions d’oxydation.

Pour l’application dédiée aux membranes pour piles à combustible, il s’agissait d’élaborer des composés à forts taux de silice fonctionnelle (> 20 % massique) dans une matrice fluorée (poly(fluorure de vinylidène)-co-(hexafluoropropylène), PVDF-HFP) pour répondre aux contraintes de conductivité protonique tout en gardant la processabilité par extrusion (figure 22). Les précurseurs fonctionnels et structurants (servant à enrichir en silice) ont été le mercaptopropyltriéthoxysilane [HS-(CH₂)₃-Si(OEt)₃] et un polydiméthoxysilane (PDMOS) [47].

La conductivité protonique, obtenue dans notre cas par une réaction d’oxydation des fonctions thiol (SH) en fonctions sulfonate (SO₃H) postérieurement à la synthèse, est caractérisée par la capacité d’échange ionique (CEI) qui doit être supérieure à 0,8 meq/g afin de garantir son rôle dans la pile (valeur référence par rapport au matériau classique perfluoré sulfonique type Nafion®). L’optimisation de la conductivité protonique étant fortement liée à la morphologie des matériaux obtenus; il a été indispensable de synthétiser et d’incorporer des copolymères compatibilisants entre phases organique et inorganique. L’ensemble de ces travaux a montré des effets concluants sur l’extrudabilité et l’analyse morphologique, en termes de compatibilisation avec des copolymères poly(fluorure de vinylidène (VDF)-co-vinyltriéthoxysilane), des copolymères poly(VDF-co-acide α-trifluorométhacrylique) et des PVDF-HFP modifiés anhydride maléique.

On montre en particulier que :

- au-delà de 15 % en masse de silice théorique attendue, la phase d’extrusion est très difficile ;
- un effet concluant en termes de compatibilisation avec 5 % massique de copolymères poly(VDF-co-MAF (acide α-trifluorométhacrylique)) de masse molaire 12 000 g/mol contenant une valeur de 6 % molaire de MAF ;
- un effet concluant en termes de compatibilisation avec les poly(VDF-co-HFP) greffés anhydride maléique ; la taille des domaines inorganiques diminuant avec l’augmentation du taux d’anhydride maléique.

Des capacités d’échange ionique expérimentales de 1 à 1,3 meq/g avec des conductivités protoniques de l’ordre de 30 à 80 mS/cm sont observables. Enfin, un rapide calcul basé sur le coût matière à partir du prix des composés à l’échelle

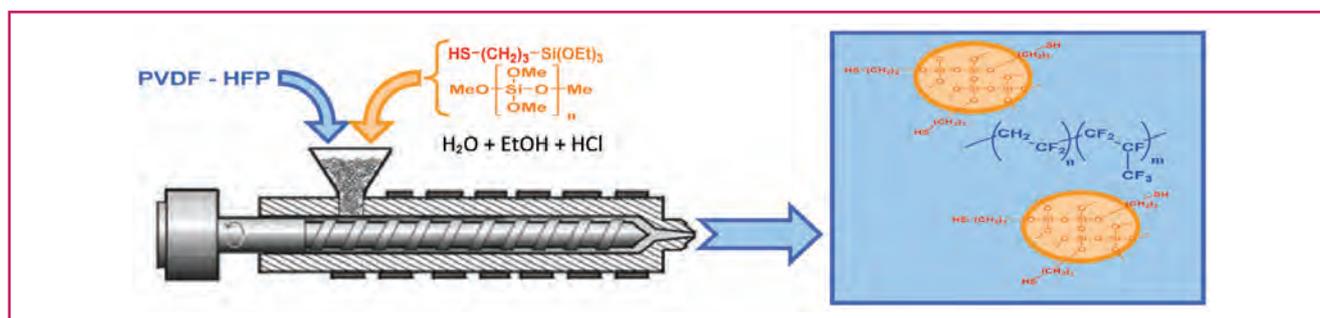


Figure 22 - Méthode de synthèse par extrusion réactive des composites PVDF-HFP/SiO₂-SH.

du laboratoire permet d'estimer le m² de membrane hybride synthétisée par extrusion réactive à environ 8 euros, ce qui est fort prometteur économiquement (le coût du Nafion® est d'environ 300 € le m²).

Conclusion

Les perspectives de recherches sur l'extrusion réactive sont vastes, avec une volonté permanente de concilier contrôle et diversification des systèmes chimiques (organiques ou sol-gel), procédé de mise en œuvre, propriétés nouvelles et applications potentielles. On remarque que les recherches de ces trois dernières années dans le domaine sont très orientées matériaux/procédé/propriétés. Même si des réactions chimiques originales sont parfois proposées, elles sont présentes dans une minorité de travaux. La nécessité de cinétiques extrêmement rapides est sans doute limitante et freine l'innovation. Actuellement, les recherches sur les matériaux d'origine fossile s'orientent plutôt sur le développement de matériaux à applications spécifiques plutôt que sur des matériaux d'usage courant, alors qu'à l'inverse, les recherches sur des matériaux d'origines naturelles, biosourcés ou agrosourcés, seront plutôt des matériaux d'usage courant pour substituer les matériaux actuels pétrosourcés. On constate alors que la grande majorité des articles consacrés à l'extrusion réactive sont en lien avec le développement durable. Ainsi, les auteurs s'intéressent aux biopolymères, en particulier au PLA, et à l'emploi de procédés propres (CO₂ supercritique, nouvelles catalyses...). Les nanocomposites constituent par ailleurs un domaine encore actif. Un nombre plus limité d'articles traite de problématiques plus traditionnelles telles que la compatibilisation des mélanges de polymères ou la copolymérisation.

Les auteurs remercient Philippe Cassagnau, professeur à l'Université de Lyon 1 et directeur de l'IMP (Ingénierie des Matériaux Polymères), pour sa volonté de faire vivre et fructifier les recherches sur l'extrusion réactive. Son expertise en rhéologie fortement appliquée aux procédés apporte une contribution indispensable à la compréhension complexe des milieux visqueux réactifs sous écoulement présentés dans cet article sous l'angle de la chimie.

Références

- Xanthos M., *Reactive Extrusion: Principles and Practice*, Hanser Publishers, 1992.
- Tzoganakis C., Reactive extrusion of polymers: a review, *Adv. Polym. Tech.*, 1989, 9, p. 321.
- Lambla M., Reactive extrusion: a new tool for the diversification of polymeric materials, *Macromol. Symp.*, 1994, p. 37.
- Hu G.H., Flat J.J., Lambla M., Free-radical grafting of monomers onto polymers by reactive extrusion: principles and applications, Chap. 1, in *Reactive Modifiers for Polymers*, S. Al-Malaika (ed.), Thomson Science & Professional, 1997.
- Cassagnau P., Bounor-Legaré V., Fenouillot F., Reactive processing of thermoplastic polymers: a review of the fundamental aspects, *Int. Polym. Proc.*, 2007, 22, p. 218.
- Koning C., van Duin M., Pagnoulle C., Jerome R., Strategies for compatibilization of polymer blends, *Prog. Polym. Sci.*, 1998, 23, p. 707.
- Raquez J.M., Narayan R., Dubois P., Recent advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer-based compositions, *Macromol. Mater. Eng.*, 2008, 293, p. 447.
- Becquart F., Chalamey Y., Chen J., Zhao Y., Taha M., Poly[ethylene-co-(vinyl alcohol)]-graft-poly(epsilon-caprolactone) synthesis by reactive extrusion. 1-Structural and kinetic study, *Macromol. Mater. Eng.*, 2009, 294, p. 643.
- Zhao Y., Becquart F., Chalamey Y., Chen J., Taha M., Poly[ethylene-co-(vinyl alcohol)]-graft-poly(epsilon-caprolactone) by reactive extrusion. 2-Parameter analysis, *Macromol. Mater. Eng.*, 2009, 294, p. 651.
- Samuel C., Chalamey Y., Boisson F., Majesté J.C., Becquart F., Fleury E., Highly efficient metal-free organic catalysts to design new environmentally-friendly starch-based blends, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 2013, 52, p. 493.
- Platel R.H., Hodgson L.M., Williams C.K., Biocompatible initiators for lactide polymerization, *Polym. Rev.*, 2008, 48, p. 11.
- Raquez J.M., Ramy-Ratiarison R., Murariu M., Dubois P., Reactive extrusion of PLA-based materials: from synthesis to reactive melt-blending, in *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*, RSC Polymer Chemistry Series, 2014, 12, p. 101.
- Cayuela J., Bounor-Legaré V., Cassagnau P., Michel A., Ring-opening polymerization of epsilon-caprolactone initiated with titanium n-propoxide or titanium phenoxide, *Macromolecules*, 2006, 39, p. 1338.
- Machado A.V., Bounor-Legaré V., Goncalves N.D., Melis F., Cassagnau P., Continuous polymerization of epsilon-caprolactone initiated by titanium phenoxide in a twin-screw extruder, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, 110, p. 3480.
- Spinella S., Ganesh M., Giada L.R., Shang S., Raquez J.M., Dubois P., Gross R.A., Enzymatic reactive extrusion: moving towards continuous enzyme-catalysed polyester polymerisation and processing, *Green Chem.*, 2015, 17, p. 4146.
- Jbilou F., Dole P., Degraeve P., Ladavière C., Joly C., A green method for polybutylene succinate recycling: depolymerization catalyzed by lipase B from *Candida antarctica* during reactive extrusion, *Eur. Polym. J.*, 2015, 68, p. 207.
- Al-Itry R., Lamnawara K., Maazouz A., Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy, *Polym. Degrad. Stab.*, 2012, 97, p. 1898.
- Becquart F., Touhtouh S., Taha M., Graft copolymers of poly(methyl methacrylate) and poly(lactic acid) or poly(3-hydroxybutyrate): synthesis by reactive extrusion and characterization, *Macromol. React. Eng.*, 2014, 8, p. 149.
- Sadik T., Massardier V., Becquart F., Taha M., Synthesis and characterizations of poly(ethylene-co-vinylalcohol)-grafted-poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) copolymers, *Polymer*, 2012, 53, p. 4585.
- Sadik T., Massardier V., Becquart F., Taha M., Polyolefins/poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) blends compatibilization: morphology, rheological, and mechanical properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, 127, p. 1148.
- Sadik T., Becquart F., Majesté J.-C., Taha M., In-melt transesterification of poly(lactic acid) and poly(ethyleneco-vinylalcohol), *Mat. Chem. Phys.*, 2013, 140, p. 559.
- Gandini A., Lacerda T.M., Carvalho A.J.F., Trovatti E., Progress of polymers from renewable resources: furans, vegetable oils, and polysaccharides, *Chem. Rev.*, 2016, 116, p. 1637.
- Nafchi M., Moradpour M., Saeidi M., Alias A.K., Thermoplastic starches: properties, challenges, and prospects, *Starch*, 2013, 65, p. 61.
- Touhtouh S., Becquart F., Pillon C., Taha M., Effect of compatibilization on poly-epsilon-caprolactone grafting onto poly(ethylene-co-vinyl alcohol), *Polymers*, 2011, 3, p. 1734.
- Chevallier C., Becquart F., Benoit C., Taha M., Polystyrene/polycarbonate blends compatibilization: morphology, rheological and mechanical properties, *Mater. Chem. Phys.*, 2013, 139, p. 616.
- Orr C.A., Cernohous J.J., Guegan P., Hiraó A., Jeon H.K., Macosko C.W., Homogeneous reactive coupling of terminally functional polymers, *Polymer*, 2001, 42, p. 8171.
- Hobbs S.Y., Bopp R.C., Watkins V.H., Toughened nylon resins, *Polym. Eng. Sci.*, 1983, 23, p. 380.
- Abgrall F., Élaboration de mélanges ternaires à matrice polypropylène renforcés par les contributions combinées de dispersions indépendantes de polyéthylène et polyamide, Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2013.

[29] Argoud A., Trouillet-Fonti L., Ceccia S., Sotta P., Morphologies in polyamide 6/high density polyethylene blends with high amounts of reactive compatibilizer, *Eur. Polym. J.*, **2014**, *50*, p. 177.

[30] Pernot H., Baumert M., Court F., Leibler L., Design and properties of co-continuous nanostructured polymers by reactive blending, *Nature Mat.*, **2002**, *1*, p. 54.

[31] Freluche M., Iliopoulos I., Flat J.J., Ruzette A.V., Leibler L., Self-organized materials and graft copolymers of polymethylmethacrylate and polyamide-6 obtained by reactive blending, *Polymer*, **2005**, *46*, p. 6554.

[32] van Duin M., Souphantong A., The chemistry of phenol-formaldehyde resin vulcanization of EPDM. Part I. Evidence for methylene crosslinks, *Rubber Chem. Technol.*, **1995**, *68*, p. 717.

[33] van Duin M., The chemistry of phenol-formaldehyde resin crosslinking of EPDM as studied with low-molecular-weight models. Part II. Formation of inert species, crosslink precursors and crosslinks, *Rubber Chem. Technol.*, **2000**, *73*, p. 706.

[34] van Duin M., Machado A.V., EPDM-based thermoplastic vulcanisates: crosslinking chemistry and dynamic vulcanisation along the extruder axis, *Polym. Degrad. Stab.*, **2005**, *90*, p. 340.

[35] Vivier T., Formation de nodules thermodurcis au sein d'une matrice thermoplastique, Thèse de doctorat 96 STR1 3164, Université Louis Pasteur de Strasbourg, **1996**.

[36] Bertin D., Bouilloux A., Teze L., Vivier T., Thermoplastic resin compositions comprising a rigid dispersed phase, US patent 6462129 (B1), **2002**.

[37] Meynié L., Évolution et contrôle de la morphologie d'un mélange thermoplastique/thermodurcissable polymérisé sous cisaillement, Thèse de doctorat 03ISAL0066, INSA-Lyon, **2003**.

[38] Meynié L., Fenouillot F., Pascault J.P., Polymerization of a thermoset into a thermoplastic matrix: effect of the shear, *Polymer*, **2004**, *45*, p. 1867.

[39] Meynié L., Habrard A., Fenouillot F., Pascault J.P., Limitation of the coalescence of evolutive droplets by the use of copolymers in a thermoplastic/thermoset blend, *Macromol. Mater. Eng.*, **2005**, *290*, p. 906.

[40] Tribut L., Réticulation d'un système thermodurcissable au sein d'une matrice élastomère : application au gainage de câble, Thèse de doctorat, Université de Lyon, INSA-Lyon, **2007**.

[41] Fournier J., Piechaczyk A., Pinto O., Pascault J.-P., Fenouillot F., Tribut L., Power and/or telecommunications cable having improved fire-retardant properties, US patent 2011301274 (A1), **2011**.

[42] Bounor-Legaré V., Cassagnau P., In situ synthesis of organic-inorganic hybrids or nanocomposites from sol-gel chemistry in molten polymers, *Progr. Polym. Sci.*, **2014**, *39*, p. 1473.

[43] van Nieuwenhuyse P., Bounor-Legaré V., Boisson F., Cassagnau P., Michel A., Hydrolysis-condensation reactions of diethylphosphato-ethyltriethoxysilane with tetraethoxysilane studied by ²⁹Si-NMR: solvent and phosphonate catalytic effect, *J. Non Cryst. Solids*, **2008**, *354*, p. 1654.

[44] Theil-van Nieuwenhuyse P., Bounor-Legaré V., Bardollet P., Cassagnau P., Michel A., David L., Babonneau F., Camino G., Phosphorylated silica/polyamide 6 nanocomposites synthesis by in situ sol-gel method in molten

conditions: impact on the fire-retardancy, *Polym. Degrad. Stab.*, **2013**, *98*, p. 2635.

[45] Balhoul W., Melis F., Bounor-Legaré V., Cassagnau P., Structural characterisation and antibacterial activity of PP/TiO₂ nanocomposites prepared by an in situ sol-gel method, *Mater. Chem. Phys.*, **2012**, *134*, p. 399.

[46] Fenoglio I., Greco G., Livraghi S., Fubini B., Non-UV-induced radical reactions at the surface of TiO₂ nanoparticles that may trigger toxic responses, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, p. 4614.

[47] Seck S., Magana S., Prébé A., Niepceron F., Bounor-Legaré V., Bigarré J., Buvart P., Gérard J.F., PVDF-HFP/silica-SH nanocomposite synthesis for PEMFC membranes through simultaneous one-step sol-gel reaction and reactive extrusion, *Mater. Chem. Phys.*, **2015**, *163*, p. 54.



V. Bounor-Legaré



F. Becquart



F. Fenouillot

Véronique Bounor-Legaré

est directrice de recherche CNRS, Laboratoire Ingénierie des matériaux polymères (IMP), Université Claude Bernard Lyon 1¹.

Frédéric Becquart

est maître de conférences, IMP, Université de Saint-Étienne².

Françoise Fenouillot

est maître de conférences, IMP, INSA de Lyon³.

¹ IMP, Bât. École polytechnique universitaire de Lyon 1-Polytech, 15 bd Latarjet, F-69622 Villeurbanne.

Courriel : bounor@univ-lyon1.fr

² IMP, Faculté des Sciences et Techniques, Campus Métare, 23 rue du Dr Paul Michelon, F-42023 Saint-Étienne.

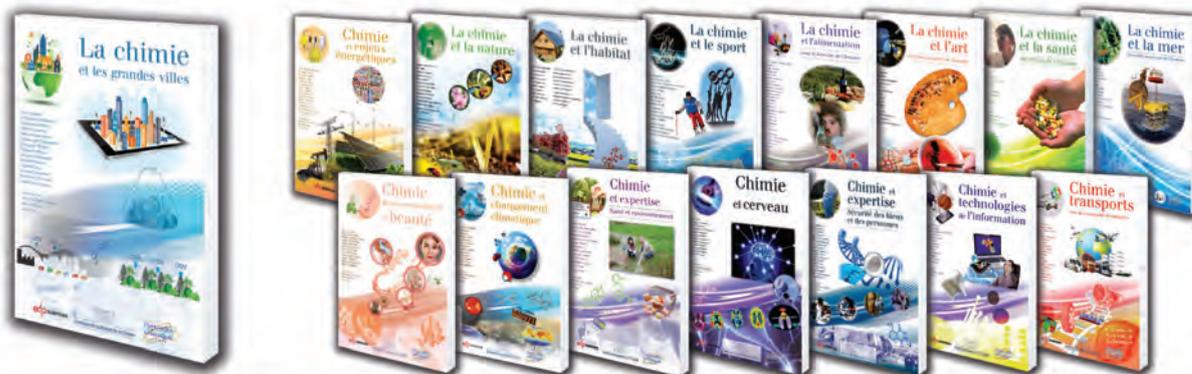
Courriel : Frederic.Becquart@univ-st-etienne.fr

³ IMP, INSA Lyon, Bât. Jules Verne, 17 avenue Jean Capelle, F-69621 Villeurbanne.

Courriel : Francoise.Fenouillot@insa-lyon.fr

CHIMIE ET...

Une collection intelligente à vocation pédagogique à mettre en toutes les mains !!



Commandez en ligne sur laboutique.edpsciences.fr

edp sciences

Chromatographie d'exclusion stérique multi-détection

Détermination des grandeurs macromoléculaires

Luc Picton et Didier Le Cerf

Résumé	Cet article présente le principe et les applications de la chromatographie d'exclusion stérique pour la caractérisation de polymères en solution et décrit l'intérêt d'utiliser des détecteurs spécifiques en sortie d'éluion, à savoir la diffusion de la lumière statique multi-angle, la diffusion quasi élastique de la lumière et la viscosimétrie. Ces détecteurs permettent de s'affranchir d'un étalonnage et d'obtenir des informations sur la taille et la conformation des chaînes polymères en solution via les rayons de giration et hydrodynamique.
Mots-clés	Polymères, chromatographie d'exclusion stérique, diffusion de la lumière, viscosimétrie, conformation.
Abstract	Size exclusion chromatography with multi-detectors on line This paper presents principle and applications of size exclusion chromatography for the characterization of polymers in solution, and describes the benefits of using specific detectors, namely multi-angle static light scattering, quasi-elastic light scattering and viscometry. These detectors help overcome a calibration and get information about the size and conformation of polymer chains in solution via the radii of gyration and hydrodynamic.
Keywords	Polymers, size exclusion chromatography, light scattering, viscometry, conformation.

Polymères en solution

Les polymères sont constitués de macromolécules résultant de l'assemblage covalent de plusieurs centaines, voire plusieurs milliers d'unités monomère. Solubilisées dans un solvant thermodynamiquement favorable, ces macromolécules présentent alors des dimensions importantes typiquement de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres, bien supérieures à celles de petites molécules. Au-delà de leur taille, ces macromolécules s'organisent dans le solvant autour de conformations spécifiques. En absence d'interactions particulières de type polymère/polymère et en présence d'interactions polymère/solvant favorables, les macromolécules adoptent le plus souvent une conformation dite en pelote statistique (« random coil »). Cette pelote est globalement sphérique et remplie de solvant (figure 1a). Plus importantes seront les interactions polymère/solvant, plus gonflée sera la pelote. La macromolécule peut alors être visualisée comme une chaîne d'arpenteur présentant un grand nombre de segments de rigidité (de quelques unités monomère) articulés autour d'un grand nombre de points de rotation.

Dans certains cas (souvent en milieux aqueux), la conformation en pelote laisse place à des conformations plus spécifiques telles que des sphères plus compactes en conformation globulaire (figure 1b), comme dans le cas des protéines par exemple avec des repliements spécifiques de séquences d'acides aminés plus hydrophobes, ou encore des bâtonnets rigides (figure 1c) résultant d'interactions spécifiques polymères/polymères comme pour certains polysaccharides adoptant dans certaines conditions de solvata-tion des conformations hélicoïdales (xanthane par exemple).



Figure 1 - Différents types de conformation de macromolécules en solution.

La taille d'une macromolécule en solution est ainsi définie par son volume hydrodynamique (V_h) et il apparaît dès lors que V_h dépendra de nombreux facteurs :

- nombre d'unités monomère (degré de polymérisation, DP) définissant la masse molaire de la macromolécule ;
- rigidité intrinsèque des enchainements de monomères (longueur du segment de rigidité) ;
- aptitude du solvant à pénétrer la pelote ;
- interactions spécifiques polymère/polymère.

En d'autres termes, la relation entre taille et masse molaire dépend du couple polymère/solvant à une température donnée. Dans les années 1950, beaucoup de travaux ont permis de mieux comprendre ces notions, notamment ceux de Fox et Flory [1]. Ces travaux ont principalement démontré que la taille était reliée à la masse molaire, mais aussi à la conformation des macromolécules en solution.

Au-delà de ces considérations, il faut ajouter également qu'à de très rares exceptions comme les protéines, les macromolécules présentent une distribution, souvent gaussienne, plus ou moins large de leurs tailles (ou masses molaires). Ceci résulte des méthodes de synthèse mises en jeu par la chimie humaine ou la nature. Il sera dès lors difficile

d'exprimer ces grandeurs sans utiliser des notions de moyennes permettant de définir par exemple les masses molaires moyennes en nombre \overline{M}_n et en masse \overline{M}_w (éq. 1) :

$$M = \frac{\sum N_i M_i^{n+1}}{\sum N_i M_i^n} \quad (1)$$

avec $M = \overline{M}_n$ si $n = 0$ et $M = \overline{M}_w$ si $n = 1$.

On en déduit alors la dispersité des masses molaires \mathcal{D} (éq. 2) :

$$\mathcal{D} = \overline{M}_w / \overline{M}_n \quad (2)$$

Une valeur de \mathcal{D} égale à 1 implique que le polymère présente des chaînes de taille identique ($\overline{M}_n = \overline{M}_w$), on dit qu'il est monodisperse. Le plus souvent, \mathcal{D} est supérieur à 1, alors l'échantillon est dit polydispersé et la répartition sera d'autant plus large que la valeur s'écartera de 1.

L'accès aux masses molaires moyennes est un enjeu important dans le domaine de la chimie et physicochimie des polymères. Plusieurs techniques utilisant des solutions de polymère en régime dilué (macromolécules isolées et donc caractérisables) sont à notre disposition avec leurs avantages et leurs inconvénients. Certaines sont très performantes, souvent basées sur la thermodynamique des solutions. L'osmométrie, peu utilisée aujourd'hui, permet l'accès aux seules \overline{M}_n et voit ses performances se réduire quand les masses molaires augmentent, ce qui n'est pas particulièrement adapté aux polymères. La diffusion statique de la lumière devient très sensible pour les fortes masses molaires, ce qui est un atout dans le domaine des polymères ; toutefois son formalisme peut devenir complexe et il ne permet l'accès qu'aux seules \overline{M}_w . La détermination de la viscosité intrinsèque ($[\eta]$) est aisément accessible par des mesures de viscosités capillaires en utilisant la relation de Huggins par exemple (voir éq. 8 ci-après). Toutefois, l'accès aux masses molaires moyennes (viscosimétriques) n'est possible que par l'intermédiaire de la relation de Mark-Houwink ($[\eta] = KM^a$, voir éq. 11 ci-après) via la connaissance des paramètres K et a inhérents à un couple polymère/solvant à une température donnée. Ces paramètres sont accessibles dans les « handbooks » pour peu que le système ait déjà fait l'objet d'une parution scientifique.

Ainsi la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) apparaît donc comme une des rares techniques susceptibles de permettre l'accès simultané à M_n et M_w , et donc à la dispersité des masses molaires. Sa mise en œuvre est relativement aisée moyennant une bonne courbe d'étalonnage. Ceci explique la grande popularité de cette technique tant en recherche fondamentale qu'appliquée. Toutefois, pour palier à certaines limites et améliorer les performances de la SEC, des apports en multi-détection se sont développés ces dernières années.

Chromatographie d'exclusion stérique

Les techniques de chromatographie permettant la séparation et/ou l'analyse de solutés sont le plus souvent basées sur les différences d'affinité entre les différents solutés, la phase stationnaire et les conditions de solvation. Dans le cas de la chromatographie d'exclusion stérique (SEC, pour « size exclusion chromatography » – l'utilisation de l'acronyme CES est fortement déconseillé), il est au contraire recherché des conditions dans lesquelles les solutés ne présentent aucune affinité avec la phase stationnaire et de très bonnes affinités avec le solvant. Le principe repose sur l'idée

de tamis moléculaire et de la séparation selon la taille des macromolécules en solution. Il est alors possible de séparer un mélange de polymères de tailles distinctes ou encore de déterminer la distribution des tailles au sein d'une population de polymères. La phase stationnaire consiste en une structure macroporeuse (matrice de polymère réticulé dont la structure est variable en fonction du type de colonne choisie selon le solvant, la nature des polymères à analyser...) dans laquelle les solutés macromoléculaires pourront pénétrer ou non en fonction de leur taille propre au regard de la taille des pores (figure 2).

Les macromolécules les plus petites disposent d'un volume poreux (donc d'un volume d'élution) plus important que leurs homologues de tailles plus grandes pour lesquelles certains volumes de pores en interdisent l'accès. La séparation apparaît donc dans l'ordre des tailles décroissantes. La détection peut être assurée par des techniques variables permettant de remonter aux concentrations des fractions éluées, l'UV et la réfractométrie différentielle (« differential refractometric index », DRI) étant les techniques de détection les plus courantes. Cette technique permet le fractionnement préparatif si on dispose de colonnes pouvant séparer de grandes quantités de matières (chromatographie préparative). Plus classiquement, cette technique sera utilisée pour l'analyse (chromatographie analytique) et permettra l'accès aux grandeurs macromoléculaires telles que les masses molaires moyennes en nombre et en masse comme nous le verrons ci-après. Dans ce cas, l'utilisation de colonnes plus petites, pour lesquelles on cherchera la meilleure résolution dans le temps le plus court, sera privilégiée avec des systèmes hautes pressions que le marché rend de plus en plus performants. On choisira le type de phase stationnaire en fonction du solvant, de la nature du polymère et de la gamme de taille dont on envisage la séparation. Pour une colonne d'exclusion donnée, les tailles de solutés accessibles à la séparation sont liées à l'encadrement des tailles de pores proposées par la phase stationnaire. Si la taille du soluté est trop petite (zone 1, figure 2) ou trop grande (zone 3, figure 2), la séparation n'apparaît pas discriminante, nous ne sommes plus dans les gammes optimales de séparation. Dans la zone 2 de la figure 2, une variation linéaire du logarithme des masses molaires en fonction du temps (ou du volume d'élution) est mise en évidence. On peut alors, si on dispose d'étalons polymères de même nature (même conformation) que le polymère à analyser et de tailles bien définies (si possible de distribution étroite), réaliser une courbe d'étalonnage de type masse molaire vs temps d'élution. Il devient alors possible d'affecter à une fraction i (élue à un temps t_i ou volume V_i) du polymère à analyser, une concentration C_i (ou un nombre de moles N_i), obtenue par la réponse du détecteur et une masse molaire M_i

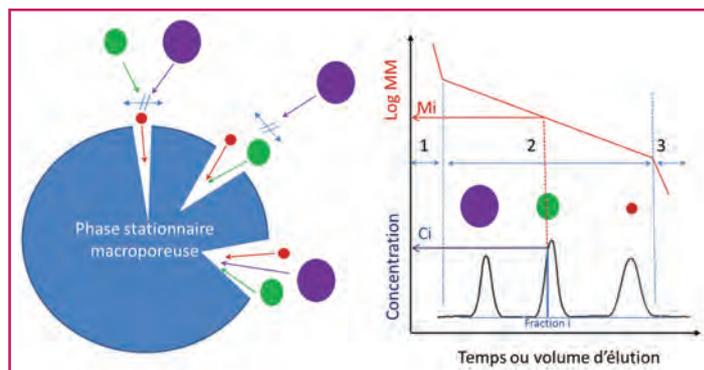


Figure 2 - Principe de l'exclusion stérique.

correspondant à la courbe d'étalonnage en masse molaire (figure 2).

Ainsi, à l'aide de l'expression (éq. 1), on remonte aisément non seulement aux masses molaires moyennes en nombre et en masse de l'échantillon à analyser, mais aussi à la dispersité des masses molaires \bar{M} (éq. 2).

Il convient pourtant de rappeler la limite principale de la SEC. En effet, l'équivalence entre masse molaire du polymère à analyser et étalon ne peut être envisagée que dans le cas de conformation en solution identique. En d'autres termes, il faut que l'étalon et le polymère présentent la même masse molaire pour le même volume hydrodynamique (à même volume d'élution). La seule possibilité d'obtenir des masses molaires moyennes vraies consiste donc à établir une courbe d'étalonnage avec des polymères étalons de même nature chimique et de même topologie que le polymère à analyser, dans le même solvant, avec les mêmes colonnes et à même température. Dans le cas contraire, les masses molaires obtenues devront être considérées comme « relatives » à l'étalon. Elles pourront toutefois être utilisées avec cette précaution pour comparer de façon relative, par exemple, plusieurs lots de polymères identiques issus de conditions de synthèse différentes.

En tout état de cause, une fraction de polymère et d'étalon élués au même volume d'élution présenteront le même volume hydrodynamique. C'est sur la base de cette évidence que Benoit *et coll.* ont proposé en 1967 d'utiliser comme étalonnage, non pas la masse molaire, mais le produit de la viscosité intrinsèque et de la masse molaire $([\eta] \cdot M)$ qui est directement proportionnel au volume hydrodynamique selon Flory [1] :

$$M \times [\eta] \propto Vh$$

Ce nouvel étalonnage, appelé étalonnage universel de Benoit, permet de remonter à la masse molaire de n'importe quel polymère avec n'importe quel étalon (rigidité différente, ramifié ou linéaire...) [2]. La condition est alors de connaître à la fois la masse molaire et la viscosité intrinsèque des étalons (mais aussi du polymère à analyser), ce qui peut être en partie facilité par la connaissance des relations de Mark-Houwink (éq. 11) (voir plus loin).

Multi-détection

Couplage SEC/MALS

L'idée maîtresse qui anime la multi-détection associée à la SEC consiste à pouvoir s'affranchir de l'étalonnage. Parmi les techniques mentionnées ci-dessus, la diffusion statique multi-angle de la lumière (« multi-angle light scattering », MALS) est probablement l'une des plus performantes. En pratique, il s'agit de mesurer l'intensité diffusée par les polymères en solution pour différentes concentrations dans le régime dilué et à différents angles (éq. 3) :

$$\frac{KC}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda_0^2} R_g^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \dots \right) + 2A_2C + \dots \quad (3)$$

où K est une constante optique :

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4} \cdot \left(\frac{dn}{dC}\right)^2 \cdot \frac{1}{Na} \quad (4)$$

avec n_0 l'indice de réfraction du milieu, λ_0 la longueur d'onde du rayonnement, dn/dC l'incrément d'indice de réfraction,

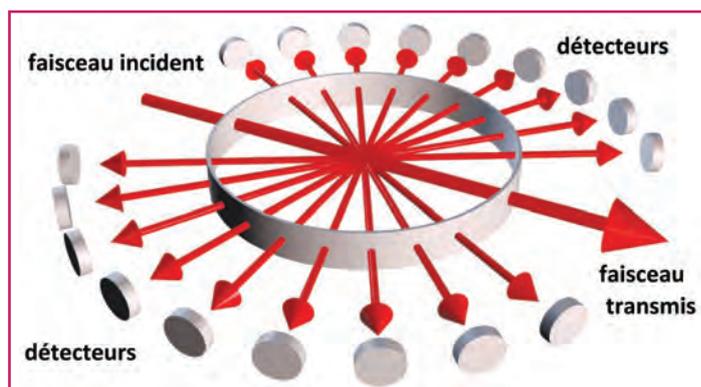


Figure 3 - Représentation schématique de la cellule de mesure de diffusion de la lumière multi-angle en ligne (Courtoisie © Wyatt Technology Corp.).

Na le nombre d'Avogadro, et où C est la concentration en polymère, ΔR_θ le rapport de Rayleigh lié à l'intensité diffusée par le polymère à un angle θ donné, M_w la masse molaire en masse, R_g le rayon de giration, A_2 le second coefficient du Viriel.

Une double extrapolation de $KC/\Delta R_\theta$ à concentration et angle nuls permet alors l'accès à M_w , A_2 et R_g . Pour pouvoir accéder à R_g , il faut que la diffusion de la lumière soit anisotrope (c'est-à-dire qu'elle présente une variation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle, encore appelée dépendance angulaire). Une telle condition est généralement obtenue si la taille du polymère en solution est suffisante au regard de la longueur d'onde (λ_0) de la source laser (généralement pour $R_g > \lambda_0/20$, soit environ 20-30 nm en lumière rouge).

Notons que la diffusion de la lumière nécessite toutefois de connaître l'incrément d'indice de réfraction (dn/dC) disponible dans les tables des « handbooks » ou par sa mesure relativement aisée.

La mise en ligne de la diffusion de la lumière au sein d'un circuit de chromatographie liquide (couplage SEC/MALS) a longtemps été le verrou principal. Dans les années 1990, l'invention par la société Wyatt Technology (Santa Barbara, CA, E.-U.) d'une cellule cylindrique en quartz, percée d'un canal permettant à la fois la circulation de l'éluant mais aussi du faisceau laser, et la disposition de photodiodes placées autour de cette cellule a permis de lever ce verrou (figure 3) [3].

Dans le système en ligne, chaque petite fraction de polymère élué sortant de la colonne de SEC est analysée instantanément par la réponse du détecteur de concentration massique (UV ou DRI) et par la mesure de l'intensité diffusée par les photodiodes placées autour de la cellule. Ainsi, pour chaque fraction (i) éluée de concentration (C_i) très faible (quasi-simplement extrapolée à 0, éventuellement corrigée du A_2 (éq. 3), on dispose de la dépendance angulaire, qui elle-même extrapolée à angle nul (éq. 3) donne accès à M_i et R_{gi} . L'ensemble des résultats M_i , R_{gi} des fractions éluées de polymères permet alors, via l'équation (1), d'accéder directement à M_n , M_w , R_{gn} , R_{gw} et \bar{M} .

La pente (x) de la relation bilogarithmique entre R_g et M (de type $R_g \sim M^x$) permet également d'obtenir des informations quant à la conformation des polymères en solution ; x sera proche de 0,6 pour une conformation en pelote statique (figure 1a), proche de 0,3 pour une conformation globulaire (figure 1b), ou bien proche de 1 pour une conformation de type bâtonnet rigide (figure 1c).

Pour illustrer ce couplage SEC/MALS, nous proposons la caractérisation d'un polysaccharide d'origine végétale, la gomme arabique ou gomme d'acacia, produit dans les

régions subsahariennes par les *Acacias senegal* ou *seyal*. Ce polysaccharide anionique, très ramifié et amphiphile, présente une structure complexe constituée principalement d'unités AG (à base d'arabinose, de galactose mais aussi d'acide galacturonique, de rhamnose...), d'unités AGP (AG liés à des protéines plutôt hydrophobes) et des glycoprotéines [4-7]. Les gommes d'acacia ont été, et sont encore, très étudiées ; elles sont aussi particulièrement utilisées dans l'industrie agroalimentaire en tant qu'agent stabilisant et émulsifiant dans les sodas ou les jus de fruits par exemple.

La figure 4a montre les profils obtenus en réfractométrie (courbe bleue) et en diffusion de la lumière (ici à 90°, courbe rouge). On distingue une première population éluée

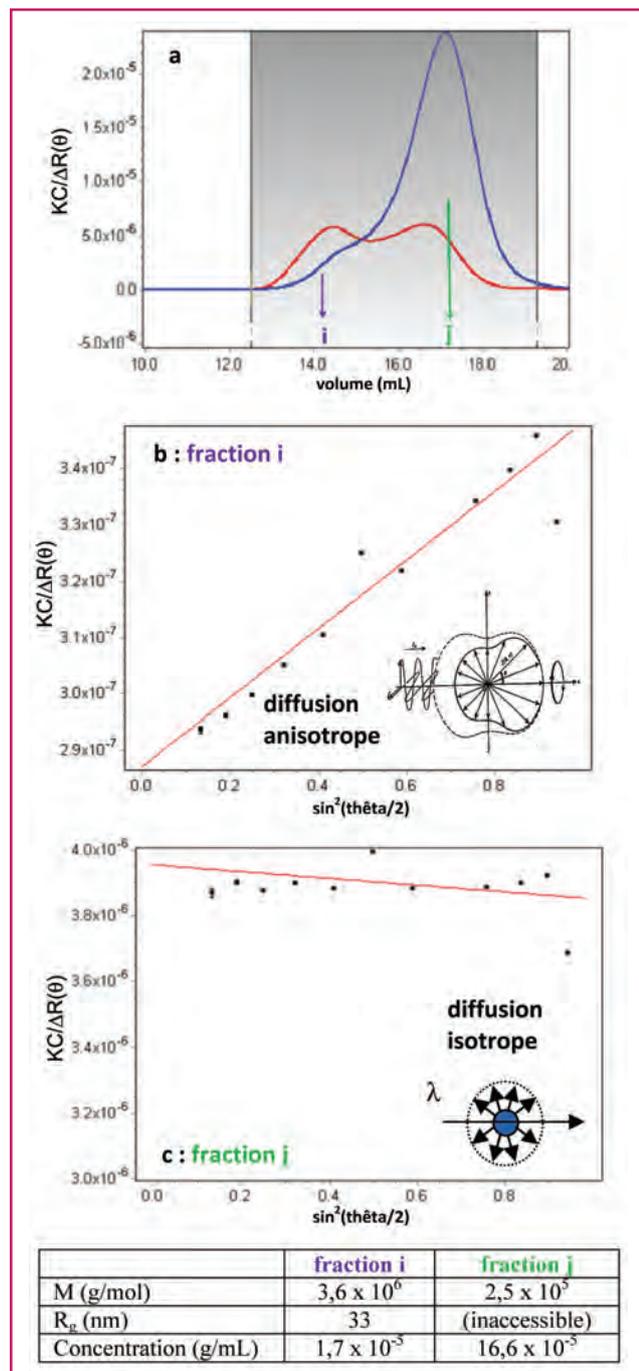


Figure 4 - Couplage SEC/MALS de la gomme arabique en solution aqueuse à 5 g/L en milieu NaCl 0,1 mol/L (figure 4a, en rouge : signal LS à 90° ; en bleu : signal RDI).

minoritaire, puis une seconde majoritaire. La figure 4b présente la dépendance angulaire obtenue pour une fraction i (très faible concentration de l'ordre de $1,7 \times 10^{-5}$ g/mL), prise au sein de la première population. L'extrapolation à angle nul donne une masse molaire (inverse de l'ordonnée à l'origine) de l'ordre de $3,6 \times 10^6$ g/mol ainsi qu'un rayon de giration (proportionnel à la pente de la dépendance angulaire, diffusion anisotrope) de l'ordre de 33 nm.

Choisissons maintenant d'observer une fraction j éluée au sein de la seconde population (figure 4c). Comme pour la fraction i, nous obtenons la masse molaire, ici de l'ordre de $2,5 \times 10^5$ g/mol. Par contre, l'intensité diffusée ne varie pas avec l'angle d'observation (diffusion isotrope), la pente de la dépendance angulaire, quasi nulle, ne permet plus l'accès au rayon de giration. La taille des macromolécules éluées en j est trop petite au regard de la longueur d'onde du laser source ($\lambda \sim 700$ nm). Notons que la masse molaire et la taille plus faibles de la fraction j éluée après la fraction i sont en accord avec la séparation par ordre de tailles décroissantes de la SEC.

La figure 5 montre les distributions des masses molaires (a) et des rayons de giration (b) pour lesquels les plus petits R_g ne sont pas accessibles. Les M_n et M_w obtenues, via l'équation 1, sont respectivement de 2,8 et $6,5 \times 10^5$ g/mol et \bar{D} est de l'ordre de 2,3.

Le couplage SEC/MALS permet ainsi l'accès aux grandeurs principales vraies des masses molaires moyennes (M_n et M_w) et à leur dispersité (\bar{D}) sans étalonnage préalable. Outre les performances de séparation des colonnes, la limite principale du couplage repose donc ici sur l'inaccessibilité aux tailles (R_g) si la macromolécule diffusante est trop petite (ici < 20 nm environ).

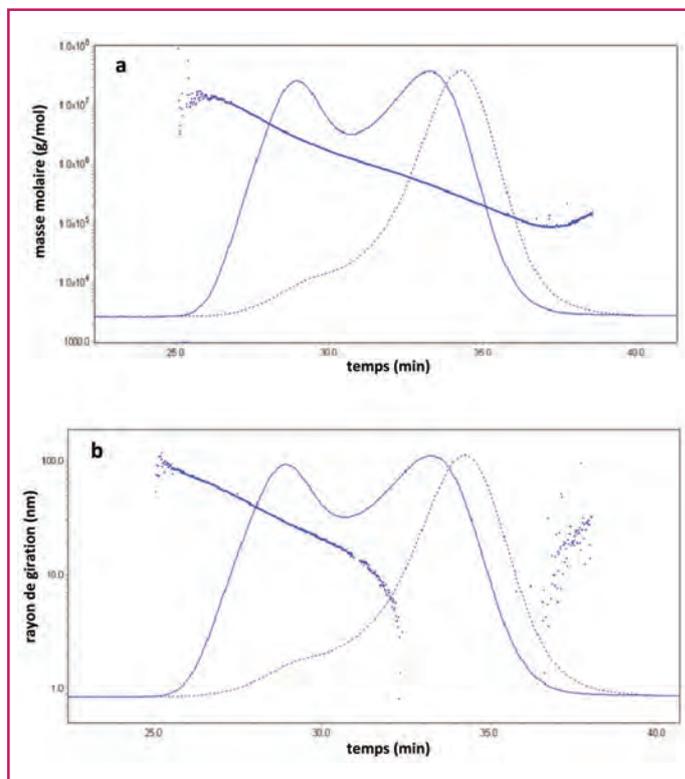


Figure 5 - Couplage SEC/MALS : distribution des masses molaires (a) et des rayons de giration (b) de la gomme arabique en solution aqueuse à 5 g/L en milieu NaCl 0,1 mol/L (trait plein : signal LS à 90° ; trait pointillé : signal RDI).

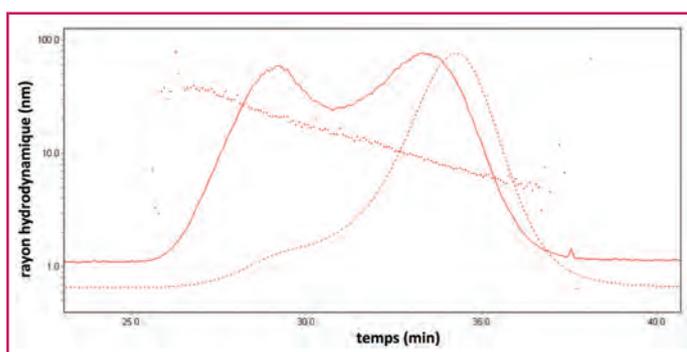


Figure 6 - Couplage SEC/MALS/QELS : distribution des R_h de la gomme arabique en solution aqueuse NaCl 0,1 mol/L à 5 g/L (trait plein : signal LS ; trait pointillé : signal RDI).

Couplage SEC/MALS/QELS

Une solution consiste alors à utiliser la diffusion dynamique ou quasi élastique de la lumière (« dynamic » ou « quasi-elastic light scattering », respectivement DLS et QELS en anglais). Cette approche permet également l'accès à la taille de la macromolécule en solution par la détermination du rayon hydrodynamique R_h qui correspond globalement au rayon de sa sphère équivalente (R_g correspond plutôt à la position statistique des segments de chaînes par rapport au centre de masse, R_g et R_h ne sont donc pas équivalents). On mesure ici, sur des temps très courts, les fluctuations temporelles de l'intensité diffusée (à un angle donné) qui sont la conséquence des mouvements browniens de la particule diffusante. Le traitement du résultat par une fonction d'auto-corrélation permet l'accès au coefficient de diffusion (D_t) de la particule diffusante qui pourra ensuite être relié à R_h par la relation de Stokes-Einstein (éq. 5) [8].

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D_t} \quad (5)$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température et η la viscosité du milieu solvant.

L'intérêt majeur repose ici sur le fait que les R_h sont accessibles tant que l'intensité diffusée est suffisante. On peut ainsi atteindre des R_h proches du nanomètre. L'inconvénient est que dans le cas d'une solution contenant de nombreuses macromolécules de tailles différentes, la déconvolution du signal (provenant des D_t de toutes les particules diffusantes) est parfois délicate. Cet aspect est supprimé si les tailles sont fractionnées et séparées au préalable, comme après une étape de chromatographie d'exclusion stérique par exemple. Il est ainsi possible de coupler la SEC avec la diffusion statique multi-angle et dynamique de la lumière (couplage SEC/MALS/QELS). Pour ce faire, l'un des angles du détecteur MALS sera détourné (via une fibre optique) au détecteur QELS. La figure 6 illustre ce couplage SEC/MALS/QELS pour approcher la distribution des R_h de la gomme arabique étudiée.

Cette fois-ci, contrairement à la distribution des R_g (figure 5b) pour laquelle la mesure ne permettait pas d'atteindre des valeurs inférieures à 20 nm, les R_h sont accessibles jusqu'à 5 nm environ sur l'ensemble du chromatogramme.

Couplage SEC/MALS/viscosimétrie

Il est également possible maintenant de coupler une détection viscosimétrique, basée sur des mesures fines de différences de pression tout au long de l'élution, à l'aide d'un

dispositif de type pont de Wheatstone [9]. Cette technique permet ainsi de remonter à la viscosité spécifique (η_{sp} , (éq. 6)) de chaque fraction éluée issue de la séparation stérique. Connaissant la concentration (via le détecteur UV ou DRI), il devient dès lors assez facile de remonter à la viscosité réduite (η_{red} , (éq. 7)), et donc à la viscosité intrinsèque ($[\eta]$) par l'intermédiaire de l'équation de Huggins en régime dilué (éq. 8) [10]. $[\eta]$ peut ainsi être déterminée pour chacune des fractions éluées, pour lesquelles la concentration très faible peut être considérée comme quasi nulle. En utilisant une relation du type de l'équation 1, il est ainsi possible d'accéder aux viscosités intrinsèques moyennes en nombre ou en masse ($[\eta]_n$ et $[\eta]_w$ respectivement) :

$$\eta_{sp} = \eta/\eta_0 \quad (6)$$

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/C \quad (7)$$

$$\eta_{red} = [\eta] + K_h[\eta]^2C \quad (8)$$

où η est la viscosité de la solution polymère et η_0 la viscosité du solvant, $[\eta]$ la viscosité intrinsèque, C la concentration en polymère et K_h la constante de Huggins.

La détermination de $[\eta]$ permet également d'accéder au volume hydrodynamique V_h par l'intermédiaire de la relation de Einstein-Simha (éq. 9) :

$$V_h = \frac{[\eta] \cdot M}{\nu \cdot N_a} \quad (9)$$

où ν représente un paramètre de conformation qui vaut 2,5 pour un volume sphérique, permettant alors l'accès à R_h (éq. 10).

$$R_h = \left(\frac{3[\eta]M}{4\pi 2.5N_a} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (10)$$

Notons que dans le cas où la conformation n'est plus sphérique, la détermination de ν devient délicate.

La connaissance des distributions des viscosités intrinsèques ($[\eta]$) et des masses molaires (M) permet également de tracer la relation bilogarithmique entre ces deux grandeurs qui n'est autre que la relation de Mark-Houwink (éq. 11) :

$$[\eta] = KM^a \quad (11)$$

où K et a sont deux constantes ; a correspond à un paramètre conformationnel du polymère en solution dans un solvant donné à une température donnée ($a = 0,5$: conformation compacte et sphérique à la limite de la précipitation (condition Θ) ou structures hyper branchées ; $0,5 < a < 0,8$: conformation en pelote statistique ; $a > 0,8$: conformation rigide (bâtonnet)).

L'accès en une seule injection aux paramètres de la relation de Mark-Houwink constitue un progrès indéniable puisque sans le couplage, il était nécessaire de fractionner l'échantillon par SEC préparative, puis de déterminer pour chaque fraction ainsi isolée et purifiée, la masse molaire par diffusion statique de la lumière et la viscosité intrinsèque (par mesures capillaires par exemple). L'ensemble de ces étapes représentait un temps très important.

Le couplage SEC/MALS/viscosité est illustré par la caractérisation du carboxyméthylpullulane (CMP) qui est un dérivé anionique d'un polysaccharide neutre et flexible, le pullulane (enchaînement α -(1-6) d'unités α -(1-4)-maltotriose) produit par une levure *Aureobasidium pullulans* [11]. L'échantillon a été hydrolysé au préalable pour en diminuer la masse molaire moyenne et mettre ainsi en évidence les performances de la détection viscosimétrique. Le couplage SEC/MALS donne ainsi des masses molaires M_n et M_w

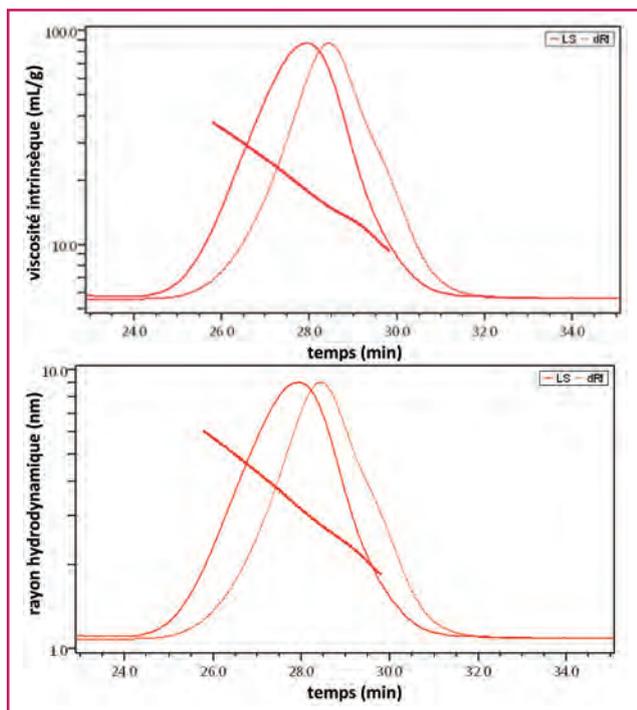


Figure 7 - Couplage SEC/MALS/viscosimétrie, distribution des $[\eta]$ (a) et des R_h (b) du CMP en solution aqueuse NaCl 0,1 mol/L.

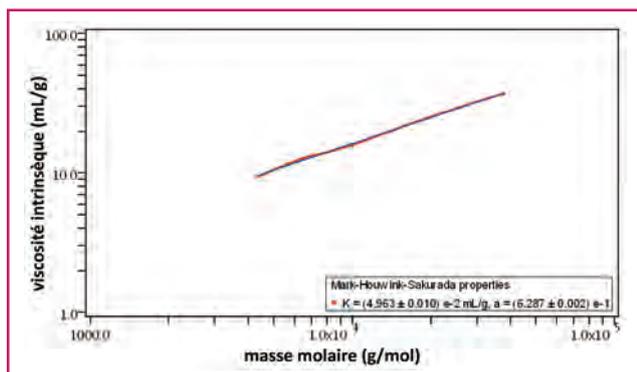


Figure 8 - Couplage SEC/MALS/viscosimétrie, relation de Mark-Houwink du CMP en solution aqueuse NaCl 0,1 mol/L.

de 9 et $11,5 \times 10^3$ g/mol respectivement (avec $\bar{D} = 1,3$). La figure 7 illustre la distribution des viscosités intrinsèques et des rayons hydrodynamiques avec une excellente précision.

Les grandeurs moyennes en masses donnent $[\eta]_w = 17$ mL/g et $R_{hw} = 3$ nm. Les R_h sont obtenus sur la base d'une conformation sphérique (ici une pelote statistique). Pour valider cette hypothèse, il suffit de tracer la relation de Mark-Houwink (éq. 11) comme illustré figure 8 qui indique bien un coefficient a de l'ordre de 0,6 en accord avec une conformation de type pelote statistique en bon solvant.

Conclusion

La SEC est une technique d'analyse (mais aussi préparative) intéressante basée sur la séparation stérique des polymères en solution. Elle permet l'accès aux grandeurs moyennes en masse et en nombre ainsi qu'à la dispersité des masses molaires (à la condition de disposer d'un

étalonnage réalisé avec des étalons de même conformation en solution). Ce dernier point constitue la limite principale de cette technique qui peut être palliée grâce à l'ajout en ligne d'un détecteur de diffusion de la lumière statique multi-angle (MALS) qui permet l'accès en temps réel et simultané aux masses molaires des fractions éluées et donc aux grandeurs moyennes. Si la taille des macromolécules est suffisante (supérieure à 20 nm environ), la diffusion de la lumière anisotrope permet aussi la détermination des rayons de giration. Dans le cas de polymères de tailles plus faibles, l'ajout en ligne d'un détecteur de diffusion dynamique ou quasi-élastique de la lumière (QELS) permet l'accès aux rayons hydrodynamiques jusqu'à des tailles de quelques nanomètres.

Enfin, si la ligne de chromatographie est aussi équipée d'un détecteur viscosimétrique, l'accès aux viscosités intrinsèques et aux R_h devient possible avec également la détermination des paramètres de Mark-Houwink qui donnent de précieuses informations quant à la conformation des macromolécules étudiées en solution.

Références

- [1] Flory P.J., *Principles of polymer chemistry*, Cornell Univ. Press, New York, **1953**.
- [2] Grubisic Z., Rempp P., Benoit H., A universal calibration for gel permeation chromatography, *J. Polym. Sci. Part C: Polymer. Lett.*, **1967**, 5, p. 753.
- [3] Wyatt P.J., Light scattering and the absolute characterization of macromolecules, *Anal. Chim. Acta*, **1993**, 272, p. 1.
- [4] Renard D., Lavenant-Gourgeon L., Ralet M.C., Sanchez C., *Acacia senegal* gum: continuum of molecular species differing by their protein to sugar ratio, molecular weight, and charges, *Biomacromolecules*, **2006**, 7, p. 2637.
- [5] Sanchez C., Schmitt C., Kolodziejczyk E., Lapp A., Gaillard C., Renard D., The acacia gum arabinogalactan fraction is a thin oblate ellipsoid: a new model based on small-angle neutron scattering and ab initio calculation, *Biophys. J.*, **2008**, 94, p. 629.
- [6] Renard D., Garnier C., Lapp A., Schmitt C., Sanchez C., Structure of arabinogalactan-protein from acacia gum: from porous ellipsoids to supramolecular architectures, *Carbohydr. Polym.*, **2012**, 90, p. 322.
- [7] Picton L., Bataille I., Muller G., Analysis of a complex polysaccharide (gum arabic) by multi-angle laser light scattering coupled on-line to size exclusion chromatography and flow field flow fractionation, *Carbohydr. Polym.*, **2000**, 42, p. 23.
- [8] Edward J.T., Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation, *J. Chem. Educ.*, **1970**, 47, p. 261.
- [9] Haney M.A., A new differential viscometer, *Am. Lab.*, **1985**, 17, p. 41.
- [10] Huggins M.L., The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules. IV. Dependence on concentration, *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, 64, p. 2716.
- [11] Ali G., Rihouey C., Larreta-Garde V., Le Cerf D., Picton L., Molecular size characterization and kinetics studies on hydrolysis of pullulan by pullulanase in an entangled alginate medium, *Biomacromolecules*, **2013**, 14, p. 2234.



L. Picton

Luc Picton (auteur correspondant) et Didier Le Cerf sont professeurs des universités, Université de Normandie*.



D. Le Cerf

* Laboratoire Polymères Biopolymères Surfaces, INSA Rouen, Université de Normandie, CNRS, PBS, F-76000 Rouen.
Courriel : luc.picton@univ-rouen.fr

Des fibres de polyéthylène au service de la protection

DuPont™ Tyvek® fête ses 50 ans

Roselyne Messal

Un peu d'histoire

C'est en 1802, à Wilmington dans le Delaware (où se trouve toujours le siège social du groupe), que fut fondée l'entreprise américaine E.I. DuPont de Nemours et Cie par un Français, Eleuthère Irénée du Pont de Nemours (1771-1834). Exilé aux États-Unis, cet aristocrate qui était aussi chimiste avait étudié la fabrication de la poudre à canon avec Lavoisier. La première usine, implantée à Brandywine (près de Wilmington), était ainsi spécialisée dans la fabrication de la poudre à canon. Dès le milieu du XIX^e siècle, la société était devenue le plus grand fournisseur de poudre de l'armée américaine. On dit chez DuPont qu'une explosion qui fit plus de trente morts en 1818 est le point de démarrage de l'ancrage « sécurité » de l'entreprise.

La société a commencé à diversifier ses activités en 1902 en achetant plusieurs petites compagnies chimiques. Devenu depuis l'un des plus grands groupes mondiaux de l'industrie chimique – il emploie 60 000 personnes dans le monde et vient de fusionner avec Dow Chemical –, DuPont a acquis sa renommée en développant des matériaux innovants tels que le premier caoutchouc synthétique et de grandes marques mondialement connues comme le nylon, le Teflon™, le Kevlar®, le Lycra™, le Corian®... et le Tyvek®, dont le groupe fête les cinquante ans cette année.

De la découverte de la fibre aux vêtements de protection

En 1955, un chercheur de DuPont, Jim White, découvre une nouvelle source de fibres qui allait donner naissance au Tyvek®. Un programme de R & D, mené par Herbert Blades, conduit l'industriel à déposer quelques années plus tard un brevet pour un polyéthylène hautement densifié. Le procédé de fabrication par filage éclair, une exclusivité de DuPont, permet de créer des fibres continues réparties de manière aléatoire et omnidirectionnelle. En avril 1967, une nouvelle marque voit officiellement le jour : DuPont™ Tyvek®.

Ce nouveau matériau non tissé, naturellement blanc, qui ressemble à du papier, présente des propriétés très intéressantes : très grande résistance, grande durabilité, souplesse et légèreté (*figure 1*). Il offre une excellente barrière contre un large éventail de particules sèches et de produits chimiques liquides, tout en respirant. L'invention s'impose alors rapidement dans le monde industriel pour de nombreuses applications : papeterie, emballage stérile, matériaux de construction... et vêtements de protection chimique (les filtres à cigarettes furent un temps envisagés, mais le matériau était trop filtrant).

Grâce à ses propriétés exceptionnelles, DuPont™ Tyvek® va révolutionner le marché de la protection chimique

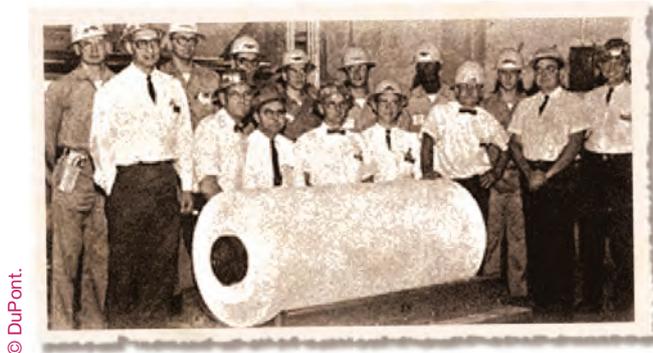


Figure 1 - Il y a 50 ans naissait le Tyvek®.

à usage limité (pulvérisation de peinture, travaux d'élimination de l'amiante et du plomb...), garantissant aux utilisateurs sécurité et efficacité.

À la fin des années 1980, DuPont élargit son offre et développe la gamme de vêtements de haute protection Tychem®, conçus à partir de la technologie Tyvek®.

Quelques exemples de vêtements et leurs applications

Pour répondre aux besoins spécifiques des utilisateurs, DuPont Protection Solutions a développé plusieurs gammes de produits (vêtements et accessoires), s'attachant toujours à aller au-delà des normes requises (voir *encadré*). Dans une démarche constante de performances et de fiabilité, ses produits sont soumis à de nombreuses substances et tests (abrasion...). Ainsi Tyvek® Classic Xpert par exemple (*figure 2*), un produit phare de la gamme Tyvek®, affiche un taux de fuite de seulement 1 %, alors qu'en matière de pénétration des particules fines au travers des vêtements, le taux de fuite intérieure imposé par la norme doit être inférieur à 15 %.

Destiné aux travaux dans des environnements très humides qui exigent une protection contre les produits chimiques, les liquides et/ou des propriétés oléophobes (nettoyage industriel, industrie alimentaire, exploitations minières, installations pétrochimiques, travaux dans les égouts, opérations de maintenance), la combinaison Tyvek® 800 J associe résistance aux jets de substances chimiques aqueuses sous pression, respirabilité, durabilité et liberté de mouvement grâce à sa technologie imperméable « Tyvek® Impervious Technology ». Ce vêtement a reçu le Prix de l'innovation 2014 du salon Préventica Marseille.

En France, en partenariat avec la SNCF qui souhaitait un vêtement alliant haute visibilité, barrière chimique et protection contre l'exposition aux risques biologiques et sanitaires – et un design sans capuche pour ne pas gêner l'ouïe de

Pourquoi un vêtement de protection ?

Les travailleurs (en industries, laboratoires...) peuvent être exposés à de nombreux dangers – amiante, dioxines, huiles, lubrifiants, peintures, dangers biologiques et sanguins, nucléaire, produits phytosanitaires, produits chimiques organiques, risques liés à la chaleur et aux flammes... – qui peuvent revêtir différentes formes – liquide, gazeuse, poussières fines, particules solides, fibres, pulvérisations, aérosols, projections, particules radioactives... D'autres facteurs peuvent avoir aussi une influence significative (concentration, température, pression...).

Face à la diversité de ces expositions et contaminations, un seul vêtement ne peut répondre à toutes les situations. Outre les exigences en matière de performances « barrière » (chimique, bactériologique...), le vêtement doit répondre à certaines propriétés mécaniques (solidité, résistance à l'abrasion, sensibilité aux déchirures, intégrité des coutures).

Le vêtement de protection doit aussi tenir compte de facteurs physiologiques (respirabilité, confort) et psychologiques, deux facteurs pouvant influencer son efficacité. Taille et coupe impactent aussi la protection offerte à l'utilisateur et représentent un élément incontournable pour le confort et la simplicité d'utilisation (habillage-déshabillage...). Ces « EPI » (équipements de protection individuels) doivent aussi être compatibles avec d'autres équipements de protection (masques, gants et accessoires complémentaires...) et rester si possible peu encombrants pour faire face à toutes situations.

Il existe de nombreuses tenues de protection chimique sur le marché, mais bien qu'elles soient certifiées CE, leurs performances peuvent fortement varier. Face à la diversité et compte tenu de la complexité des informations sur la certification, l'Union européenne a défini pour les vêtements de protection chimique des normes de produits harmonisées pour six niveaux de protection (appelés « types »).

La certification d'une combinaison dans un type de protection particulier représente son étanchéité générale contre une forme d'exposition spécifique (gaz, liquides sous pression, jets pulvérisés, poussières...). Il est important de noter que la certification ne signifie pas nécessairement que la combinaison est 100 % imperméable à ce type d'exposition, mais seulement qu'elle satisfait aux exigences minimales de la norme en question. Le fabricant est également tenu d'indiquer les niveaux de performance des matériaux et coutures utilisés, appelés « classes » de performance.

ses agents –, DuPont Protection Solutions a répondu au cahier des charges avec la combinaison tout en un Tyvek® 500 HV qui combine à la fois un équipement de protection individuelle et un équipement de signalisation visuelle grâce à sa couleur orange fluorescente et à ses bandes rétro-réfléchissantes.

La gamme Tychem®, qui reprend la technologie Tyvek®, est une gamme de tissus intégrant plusieurs couches résistantes, offrant une protection contre les particules, les risques chimiques (même pressurisés) et biologiques. Les combinaisons Tychem® C par exemple, caractérisées par leur tissu Tyvek® enduit, et dont les coutures offrent des performances barrière équivalentes à celles du tissu enduit, fournissent une protection contre un grand nombre de produits chimiques inorganiques concentrés et les risques biologiques pour des applications dans une grande variété d'environnements industriels (fabrication de pâte à papier, transformation alimentaire, industrie chimique, industrie pharmaceutique).

Résultat d'un développement technique et scientifique extrêmement sophistiqué, les nouveaux vêtements et accessoires Tychem® ThermoPro ne limitent pas les mouvements et assurent une triple protection contre les projections de produits chimiques, la chaleur, les flammes ainsi que les arcs électriques, pour une protection à 360°, grâce à l'association



© DuPont.

Figure 2 - Le vêtement Tyvek® Classic Xpert : un produit phare, testé sur plus de 40 produits chimiques.



© DuPont.

Figure 3 - Les vêtements Tyvek® pour salle blanche facilitent la manipulation sans risque des médicaments en oncologie.

de deux technologies (fibres Tychem® et Nomex®). Ce type de vêtement monocouche est particulièrement recommandé dans les industries du pétrole et du gaz, la pétrochimie, le transport de substances inflammables, la fabrication de semi-conducteurs, les laboratoires, usines de transformation de produits chimiques industriels, pour les pompiers spécialisés dans les incendies industriels, les équipes d'intervention d'urgence, au cours d'enquêtes de laboratoires clandestins. Il présente en outre la caractéristique de pouvoir être réutilisé s'il n'est ni contaminé ni endommagé. Ce vêtement a reçu le Prix de l'innovation 2016 du salon Préventica Lille.

Concernant les environnements contrôlés, DuPont a créé une gamme complète de vêtements et accessoires pour environnements de type salle blanche fabriqués dans le matériau éprouvé, solide et respirable qu'est le Tyvek®. Traités, emballés et certifiés selon des normes européennes et mondiales, ces vêtements garantissent la sécurité dans les environnements les plus exigeants pour lesquels la protection des procédés et des produits est critique. Tyvek® Labo, Tyvek® Industry ou Tyvek® IsoClean par exemple sont destinés aux environnements sensibles qui exigent de rigoureuses normes de contrôle des particules et de la contamination microbiologique (industrie pharmaceutique, cosmétique, biotechnologies, électronique, dispositifs médicaux) (figure 3).

Vers toujours plus d'innovations et de sécurité

Des vêtements de travail des gammes Easysafe® et Proshield® (qui ne constituent pas une protection chimique) aux combinaisons et accessoires plus sophistiqués et de haute protection des gammes Tyvek® et Tychem®, DuPont Protection Solutions n'a cessé d'innover pour mieux protéger⁽¹⁾. Dans sa recherche constante de fiabilité, la société a d'ores et déjà soumis ses combinaisons à environ 500 substances chimiques et en teste régulièrement de nouvelles.

Au fil des années, ses vêtements de protection ont contribué au bon fonctionnement des entreprises et des laboratoires, et ont joué un rôle considérable dans le monde entier en soutenant les efforts d'intervention d'urgence dans de nombreuses catastrophes : marées noires, protection du personnel soignant en Afrique de l'Ouest pour faire face au virus Ebola, assainissement après la catastrophe de la centrale nucléaire de Fukushima, opération de nettoyage lors du tsunami au Japon...

Aujourd'hui, avec plus de 200 millions de vêtements et accessoires de protection vendus dans le monde et des innovations développées chaque année, DuPont Protection Solutions s'est imposé comme le leader mondial des vêtements de protection chimique, notamment en France, premier marché à l'échelle européenne. Une réussite que la

société entend poursuivre dans les cinquante prochaines années grâce au maintien de sa politique d'innovation pour toujours mieux répondre aux besoins des utilisateurs et faire face à un marché de plus en plus concurrencé ces dix dernières années, notamment par l'offre asiatique. DuPont consacre 6 % de son chiffre d'affaires annuel à la R & D ; le secteur de la protection chimique y représente le troisième axe majeur – deux à trois nouveautés sortent chaque année pour rester à la pointe.

Source : Conférence et dossier de presse, DuPont Protection Solutions, Paris, 17 mai 2017.

(1) www.safespec.dupont.co.uk/safespec/fr/catalogue.html



Roselyne Messal

est journaliste à *L'Actualité Chimique**.

* SCF, 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris.
Courriel : redaction@lactualitechimique.org
www.lactualitechimique.org

FOR GREATER GOOD™

Tyvek.
50
YEARS OF PROTECTION

DuPont célèbre le cinquantième anniversaire de DuPont™ Tyvek®

Marquant 50 ans d'innovation scientifique au service des industries et avec un focus sur l'avenir.



www.tyvek.fr

Copyright © Sept. 2017 DuPont. L'Univ. DuPont, DuPont, Tyvek, Tychem, Easysafe, Proshield, SafeSpec, et Greiner Good® et tous les autres de produits sont des marques ou des noms de produits déposés de L.L. DuPont de Nemours and Company ou de ses sociétés affiliées.

Polymères biosourcés

Principaux enjeux et perspectives

Luc Avérous, Sylvain Caillol et Henri Cramail

- Résumé** Les polymères biosourcés sont des polymères synthétiques partiellement ou totalement obtenus à partir de dérivés issus de la biomasse. Bien que ne représentant qu'environ 1 % de la production totale des matériaux polymères, ils connaissent aujourd'hui un essor indéniable et sont sources d'innovation. Sur le plan industriel, deux grands types de ressources sont à l'origine des polymères biosourcés : les oléagineux et les polysaccharides, en lien avec les productions agricoles correspondantes. Dans une démarche globale qui doit tenir compte du prix de ces nouvelles ressources renouvelables, le caractère biosourcé, certes essentiel, ne suffit pas au développement industriel de ces polymères ; la recherche de performances et de nouvelles fonctionnalités reste un enjeu majeur pour cette classe de polymères. De même, les contraintes législatives seront probablement un des principaux moteurs du développement de ces matériaux d'avenir.
- Mots-clés** Lignocellulose, huiles végétales, bioraffineries, biopolymères, polymères biosourcés.
- Abstract** **Bio-based polymers: main issues and perspectives**
Bio-based polymers are synthetic polymers partially or totally obtained from derivatives issued from biomass. While representing only 1% of the global polymer production, they have today a fast growing and are source of innovation. At the industrial scale, two main resources are at the origin of bio-based polymers: oils and fats, and polysaccharides, linked to the corresponding agricultural crops. In a context of real economy and existing markets that must consider the price of these novel bio-based substrates, the bio-based feature, certainly essential, is not sufficient to promote the industrial development of these polymers, and the search for high performances and new functionalities remain a challenging objective for this new polymer family. In addition, the legislative constraints will also play a major role in the development of these polymeric materials.
- Keywords** Lignocellulose, vegetable oils, bio-refineries, biopolymers, bio-based polymers.

Les polymères synthétiques occupent une place considérable dans l'industrie chimique avec une production mondiale qui a dépassé les 300 millions de tonnes (Mt) en 2016 et des applications dans tous les secteurs économiques, depuis les films d'emballage jusqu'aux matériaux de pointe pour les sports et loisirs, le bâtiment, l'aérospatial ou le médical. Ainsi, la moitié des molécules produites par l'industrie pétrochimique – au premier rang desquelles on trouve l'éthylène (160 Mt/an) – se retrouve *in fine* intégrée pour l'élaboration de polymères.

La « chimie verte », traduction française du concept de « green chemistry » proposé en 1998 par Anastase et Warner [1], est une réponse aux enjeux de la réduction d'impacts environnementaux de notre société. La chimie du végétal (ressources renouvelables) mobilise actuellement moins de 0,5% des terres arables dans le monde. Cette chimie plus responsable vise notamment à utiliser une source de carbone renouvelable pour réduire la dépendance aux ressources fossiles et, par voie de conséquence, stabiliser les émissions de gaz à effet de serre (notamment le CO₂) en fin de vie. L'utilisation de ressources renouvelables est d'un intérêt majeur pour l'élaboration de polymères biosourcés, que ceux-ci miment les polymères d'origine fossile (e.g. polyéthylène biosourcé) ou possèdent de nouvelles structures chimiques (e.g. poly(acide lactique), PLA).

Quelques rappels sur les notions abordées (biopolymère, biodégradable...) sont donnés dans le *glossaire*.

Glossaire

Biomasse : matière d'origine biologique (élaborée par des organismes vivants), à l'exception des matières de formation géologique ou fossile.

Biopolymère : polymère élaboré par des organismes vivants, extrait de la biomasse (ex. : polysaccharides, protéines, polymères bactériens).

Polymère biodégradable : polymère dont le mécanisme de dégradation principal peut être biotique, par voie enzymatique. Sous l'action de micro-organismes et en présence d'oxygène (aérobie), le composé organique se décompose en dioxyde de carbone, eau et sels minéraux, avec l'apparition d'une nouvelle biomasse ; en l'absence d'oxygène (anaérobie), le composé organique se décompose en dioxyde de carbone, méthane, sels minéraux, avec création d'une nouvelle biomasse.

Polymère biosourcé : polymère synthétique partiellement (généralement > 20 %) ou totalement obtenu à partir de dérivés issus de la biomasse. Le caractère biosourcé d'un polymère peut être notamment déterminé à partir de sa teneur en carbone 14, selon la norme ASTM D6866. Pour les matériaux d'origine totalement fossile, cette teneur est nulle.

Bioplastique : terme de vulgarisation qui désigne une « matière plastique » biosourcée (définition restreinte) et/ou biodégradable (définition plus large).

Bioraffinerie : par analogie avec une raffinerie classique qui fonctionne à partir de ressources fossiles, une bioraffinerie traite des biomasses pour produire suivant le cas de l'énergie des carburants, des matériaux, des produits chimiques et polymères, et/ou de l'alimentation animale et humaine.

À l'heure actuelle, deux biopolymères représentent une part non négligeable de la consommation mondiale de matériaux polymères : le 1,4-cis polyisoprène (caoutchouc naturel, environ 12 Mt/an), précurseur d'élastomères, et la cellulose issue des pâtes de bois (cellulose régénérée, éthers et esters de cellulose, pour un total d'environ 5 Mt/an). Quant aux polymères biosourcés, ces derniers ne représentent qu'environ 1 % de la production globale de matériaux polymères, mais leur production connaît un essor considérable et correspond à la catégorie de polymères dont la dynamique est la plus importante, tant en termes de production que d'innovation (figure 1).

On détermine le taux de carbone renouvelable d'un polymère biosourcé par dosage de l'isotope ^{14}C du carbone (norme ASTM D6866), qui n'est présent que dans les ressources renouvelables car sa durée de demi-vie est négligeable au regard de l'âge des réserves fossiles formées il y a plusieurs millions d'années.

Le développement actuel des polymères biosourcés est d'abord motivé par la recherche de performances et de nouvelles fonctionnalités. En effet, dans une démarche globale qui doit tenir compte du prix de ces nouvelles ressources renouvelables, l'aspect biosourcé, certes essentiel, ne suffit pas au développement industriel de ces nouveaux polymères. Par ailleurs, la réduction d'impacts, en particulier via l'utilisation de monomères et catalyseurs moins toxiques, est un moteur essentiel au développement des ressources renouvelables. En effet, l'accroissement de l'arsenal réglementaire – avec notamment le règlement REACH⁽¹⁾ – vise à réduire l'exposition aux substances dangereuses des salariés de l'industrie et des utilisateurs finaux. Dans le secteur des polymères, la chimie verte peut apporter une réponse à ces enjeux, en proposant notamment des monomères (et catalyseurs) moins dangereux et éventuellement biosourcés. Dans tous les cas, le danger d'une substance ne provient pas de sa composition en carbone renouvelable mais bien de sa structure chimique et le qualificatif « biosourcé » ou « naturel » ne signifie pas *sans danger* ! Des substances identiques apporteront les mêmes propriétés et les mêmes dangers. Le seul avantage – à court terme – est de posséder des outils industriels de transformation et des secteurs applicatifs existants. La réglementation considère cependant toutes les nouvelles molécules – biosourcées ou non – sur un même pied, et les industriels doivent étudier leurs effets sur l'homme et l'environnement avant leur mise sur le marché, ce qui est fort coûteux et limite le développement de nouveaux produits.

Actuellement, le développement des polymères biosourcés se fonde notamment sur la valorisation de deux grands types de ressources au niveau industriel : les oléagineux et les polysaccharides, en lien avec les productions agricoles correspondantes. En effet, de nombreux projets de développement et quelques produits déjà commercialisés concernent la valorisation des huiles végétales et du glycérol pour l'élaboration de précurseurs de polymères tels les polyamides, polyuréthanes, polyesters et polyéthers, avec des acteurs mondiaux comme Arkema, Oleon (Avril), Evonik, Elevance, Hunstman en Europe et Biobased US aux États-Unis. De même, les ressources amylicées et saccharidiques sont en développement industriel pour l'élaboration de polyols, polyesters, solvants... avec des groupes mondiaux comme Roquette, Tereos, Solvay. Les États-Unis ont développé très tôt (avant 2004) une stratégie ciblée avec une vision stratégique du DoE (Department of Energy) pour le développement industriel de douze synthons (« building blocks ») stratégiques pour l'économie américaine (voir figure 2). Quant



Figure 1 - Évolution et prévision de la capacité de production des « bioplastiques » en kilotonnes (2015-2021). Deux classes distinctes : les polymères biosourcés non biodégradables tels que les biopolyéthylène (BioPE), bio-poly(téréphtalate d'éthylène) (BioPET), différents polyamides biosourcés (PA)... (en orange), et les matériaux polymères biodégradables comme ceux à base d'amidon, le poly(acide lactique) (PLA)... (en vert).
Source : European Bioplastics, Nova-Institute, 2016.

au Brésil, il a fait le choix industriel autour de la valorisation de ressources ciblées comme la canne à sucre, avec notamment la production de polyéthylène biosourcé (société Braskem) par polymérisation de l'éthylène issu de la déshydratation de l'éthanol obtenu par fermentation. C'est notamment ce bioéthylène qui est utilisé pour élaborer du bio-poly(téréphtalate d'éthylène) (BioPET). D'autres acteurs s'intéressent à la valorisation d'« extractibles » issus de la biomasse, tels les terpènes ; la société DRT, implantée au cœur de la forêt landaise, est un leader mondial dans ce secteur. Enfin, de nombreux efforts de recherche se consacrent aujourd'hui à la valorisation de la lignine issue de différentes ressources lignocellulosiques abondantes, notamment par déconstruction de celle-ci, pour proposer des synthons aromatiques d'intérêt.

Polymères issus des huiles végétales

La production annuelle mondiale des principales huiles végétales en 2015-2016 a atteint les 180 Mt. Ces huiles sont une source inépuisable de synthons pour la chimie. Elles présentent en effet de nombreux avantages liés à leur disponibilité et leurs structures offrent de nombreuses possibilités de modification chimique permettant la synthèse de monomères de structure et de fonctionnalité variées. Les constituants principaux des huiles végétales sont les triglycérides, produits de l'estérification entre le glycérol et les acides gras. Ces derniers représentent environ 95 % massique des triglycérides. Les acides gras et les esters méthyliques d'acides gras (FAME) sont obtenus respectivement par saponification et estérification avec le méthanol. Les acides gras les plus communs contiennent entre 14 et 20 atomes de carbone et entre zéro et trois doubles liaisons. À titre d'exemple, les huiles de soja et de tournesol contiennent principalement des acides linoléique (C18:2) et oléique (C18:1). La structure chimique et la composition des huiles végétales les plus répandues sont indiquées figure 3.

Deux voies principales sont généralement suivies pour synthétiser des polymères à partir des huiles végétales. La première voie utilisant directement les triglycérides natifs ou modifiés chimiquement – principalement via leurs doubles liaisons – conduit à des matériaux réticulés (réseaux 3D).

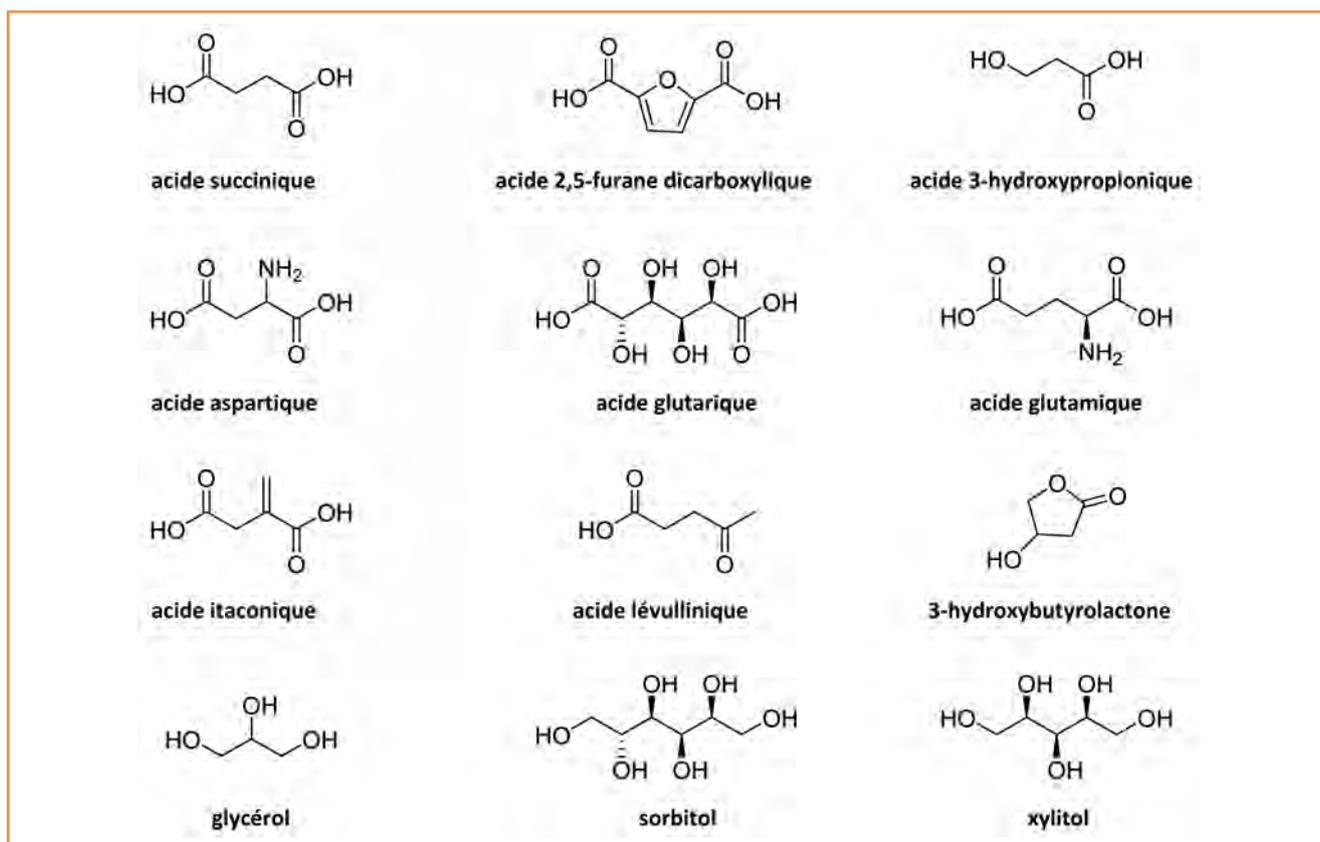


Figure 2 - Les douze « building blocks » stratégiques ciblés par le Département américain de l'Énergie (DoE).

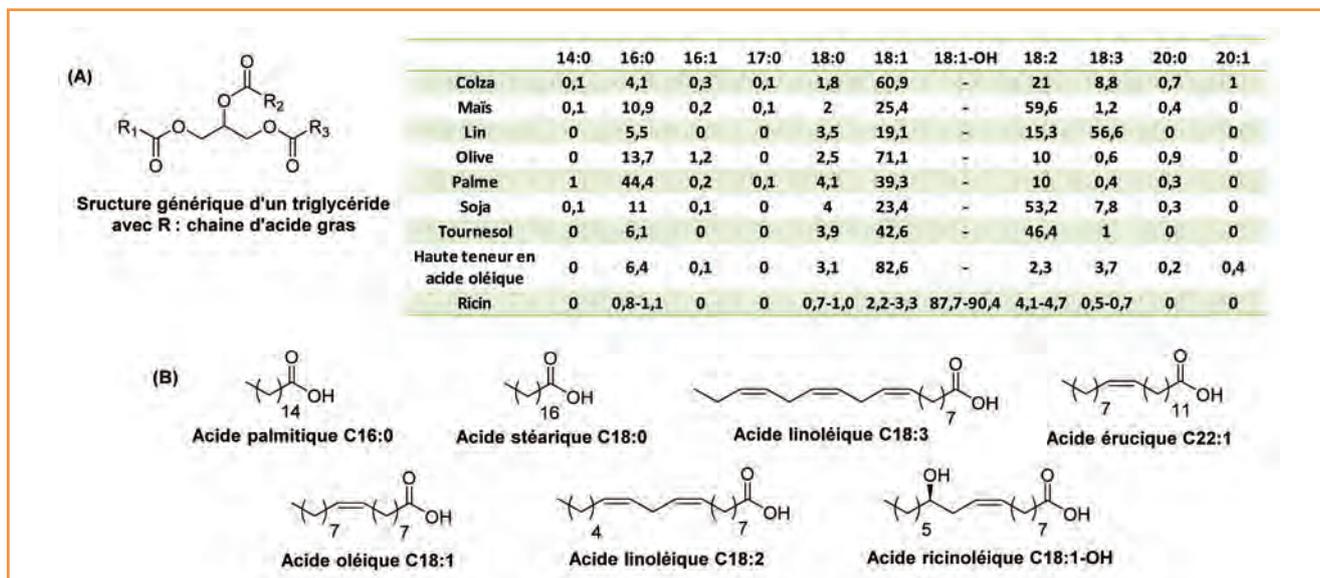


Figure 3 - (A) Structure générale des triglycérides et proportion des différents acides gras par triglycéride. (B) Principaux acides gras rencontrés dans les huiles végétales (Cx:y, avec x le nombre de carbones et y le nombre de doubles liaisons).

La seconde voie part des acides gras ou des esters méthyliques d'acides gras et permet de synthétiser des polymères linéaires thermoplastiques ; elle autorise généralement un meilleur contrôle des relations structure/propriétés des matériaux polymères ainsi formés.

Parmi les huiles végétales, l'huile de ricin (aussi appelée « castor oil ») est assez unique, car d'une part elle n'est pas comestible en raison de la présence de ricine qui est une protéine toxique, et d'autre part elle contient environ 90 % d'acide ricinoléique, acide gras mono-insaturé en C18

et naturellement hydroxylé. Ces caractéristiques, en plus d'une culture peu énergivore en engrais, pesticides et eau, font de cette huile une ressource particulièrement intéressante pour la synthèse d'intermédiaires chimiques et de polymères. Plusieurs molécules plateformes largement utilisées dans l'industrie chimique et donnant notamment accès au polyamide-11 (PA-11) et au PA-6,10 sont obtenues à partir de l'acide ricinoléique comme illustré dans la *figure 4*.

Une autre voie importante de valorisation des acides gras (et également des triglycérides) consiste à les transformer en

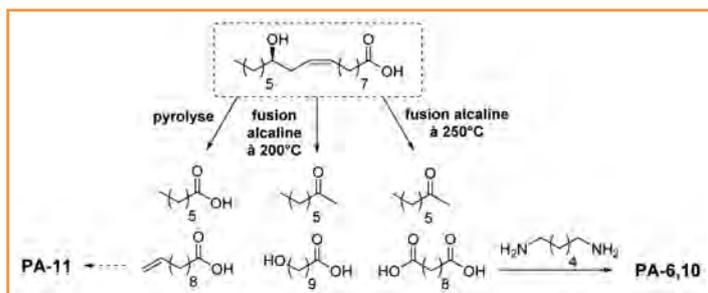


Figure 4 - Transformation de l'acide ricinoléique en synthons (di)acide et hydroxy-acide.

polyols, précurseurs de polyuréthanes (et de polyesters) [2]. À ce titre, le ricinoléate de méthyle est un ester d'acide gras qui peut très facilement se polymériser par autocondensation. Le polyester obtenu – poly(ricinoléate de méthyle), PRIC – est complètement amorphe et possède une température de transition vitreuse très basse, de l'ordre de $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les PRIC sont en général fonctionnalisés à leurs extrémités par diverses fonctions alcool, acide ou autre, faisant de ces substrats des pré-polymères précurseurs de matériaux thermoplastiques et thermodurs. Une représentation de la structure du poly(ricinoléate de méthyle) et d'homologues α,ω -hydroxytéléchéliques est donnée figure 5. Avec la même philosophie, la réaction de Diels-Alder (suivie d'une étape d'hydrogénation) entre l'acide oléique et l'acide linoléique conduit à toute une gamme de dérivés dimères en C36 (voire trimères en C48), porteurs à chaque extrémité de fonctions terminales alcool, acide et amine, aujourd'hui produits par la société Croda Coatings & Polymers sous le nom commercial Priplast™ (figure 5).

De façon plus générale, ces dernières années ont vu l'apparition de nombreux travaux décrivant différentes voies

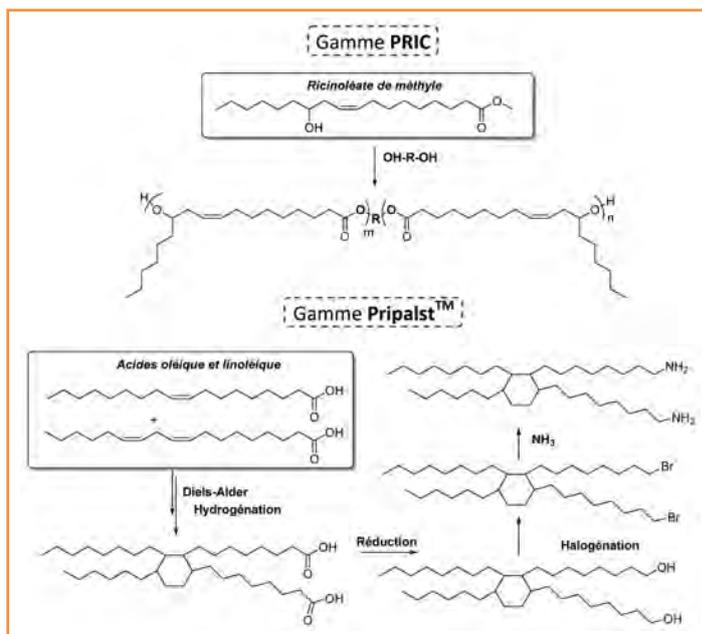


Figure 5 - Structures idéalisées des gammes PRIC et Priplast™.

d'accès à des polyols à partir de substrats oléagineux et plus particulièrement des triglycérides, à savoir : l'époxydation suivie de l'ouverture de l'époxyde, la transestérification et amidation, l'hydroformylation suivie d'une réduction, l'ozonolyse suivie d'une réduction, et l'addition thiol-ène [3] (voir figure 6). Un très grand nombre de ces polyols, porteurs de fonctions alcool de réactivité variable (alcools primaires ou secondaires...), précurseurs de polyuréthanes, sont aujourd'hui produits par des groupes industriels tels Cargill, Dow, BASF, Avril, Mitsui Chemicals...

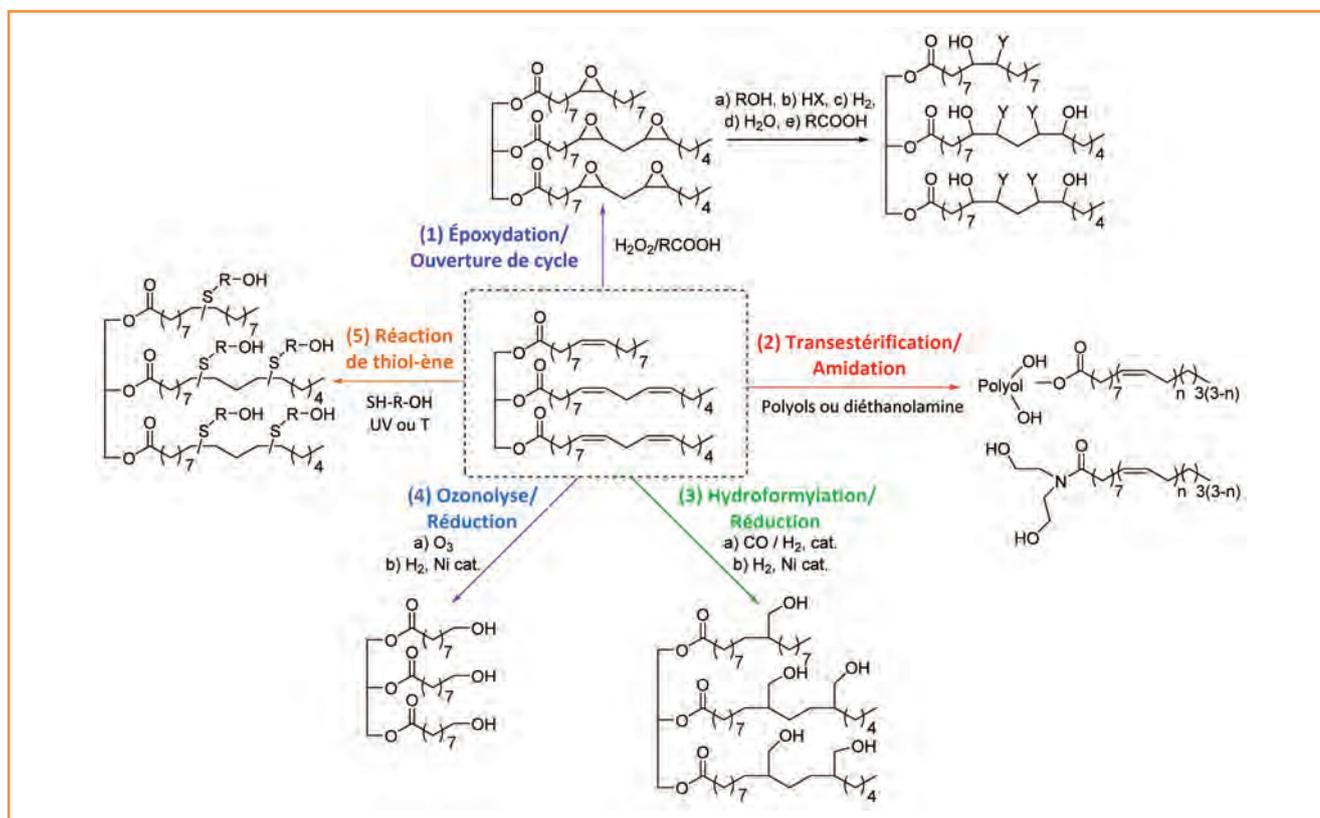


Figure 6 - Principales stratégies pour introduire des fonctions hydroxyle sur les triglycérides (synthèse de polyols).

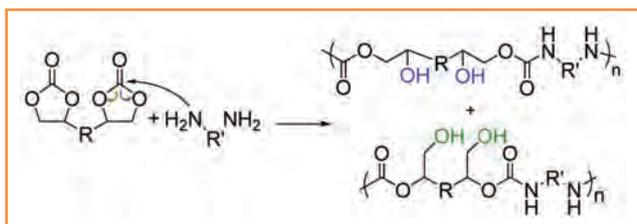


Figure 7 - Poly(hydroxyuréthane)s (PHU) obtenus par réaction de polyaddition entre biscarbonates et diamines.

Avec l'objectif de supprimer à terme l'emploi des isocyanates pour la synthèse des polyuréthanes, de nombreux groupes de recherche ont développé une voie alternative à partir de dérivés polycarbonates et pluri-amines. Ainsi, de nombreux précurseurs (pluri)carbonates issus de dérivés oléagineux sont aujourd'hui décrits pour la synthèse de poly(hydroxyuréthane)s (PHU) biosourcés (voir figure 7) [4].

La production d'esters méthyliques d'acides gras (FAME) – initialement comme source d'énergie (biodiesel) – a généré une quantité importante de glycérol qu'il a fallu valoriser. Pour l'essentiel, le glycérol est une molécule plateforme utilisée pour la production de nombreux intermédiaires chimiques ou monomères (voir figure 8), au premier rang desquels l'épichlorohydrine biosourcée, produite par Solvay.

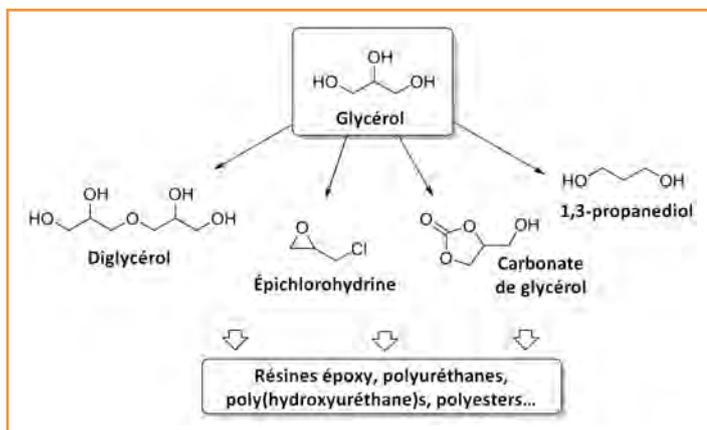


Figure 8 - Principaux synthons élaborés à partir de la plateforme glycérol.

Pour conclure, cette partie montre la très grande richesse qu'offrent les huiles végétales, en termes de sources de synthons et de polymères. Pour autant, la nécessité de conserver cette ressource pour une finalité essentiellement alimentaire conduit les chercheurs à explorer d'autres sources de triglycérides. En ce sens, la production de triglycérides par des procédés biotechnologiques – voie algale notamment – semble prometteuse.

Polymères issus de ressources polysaccharides et lignocellulosiques

Les polysaccharides sont la principale famille de biopolymères. Les principaux polysaccharides sont la cellulose, l'amidon, la chitine, le chitosane et les alginates. À l'exception de la cellulose d'origine bactérienne qui est le plus souvent valorisée dans le domaine biomédical, la cellulose est principalement extraite de ressources lignocellulosiques car notamment associée à des lignines du bois ou de plantes annuelles (paille...). L'amidon est la seconde ressource polysaccharidique notamment valorisée pour des applications alimentaires mais pas seulement. En effet, plus de 40 % de

sa production rentrent en Europe dans des applications non alimentaires [5]. La chitine est aussi un polysaccharide majeur ; c'est par exemple le principal composant de la paroi des cellules des champignons, de la cuticule des insectes et des exosquelettes des crustacés (crabes, crevettes...). Contrairement à l'amidon et à la cellulose qui ne portent que des groupements hydroxyle (primaires et secondaires), la chitine porte un groupement amide (-NH-CO-CH₃) par motif sucre. Par une dé-acétylation contrôlée de ce dernier, on obtient le chitosane (groupement -NH₂) qui trouve des applications notamment en tant que composé bactéricide et fongicide. Les alginates sont des polysaccharides qui peuvent être produits par voie bactérienne, mais dans leur très grande majorité, ils sont extraits d'algues. Ils sont notamment utilisés dans le domaine alimentaire et en cosmétique.

Bien qu'étudiée depuis fort longtemps, la modification chimique des polysaccharides – notamment les esters ou éthers de cellulose – est un thème de recherche qui retrouve aujourd'hui l'intérêt de nombreux acteurs académiques et industriels. Pour autant, cette classe de polymères artificiels qui présente un poids économique non négligeable ne sera pas traitée dans la suite de cet article.

En effet, un des grands enjeux actuels de la valorisation de la biomasse lignocellulosique réside dans le traitement biochimique (bioraffinerie) des polysaccharides qui passe, entre autres, par le développement des biotechnologies blanches. Ainsi, la bioraffinerie de l'amidon (première génération, 1G) ou, très prochainement de la cellulose (seconde génération, 2G) – afin d'éviter une compétition avec les applications alimentaires – permet d'accéder à des synthons de différentes structures à l'origine de nombreux polymères biosourcés [6].

Parmi les principaux synthons largement disponibles, on trouve notamment diverses molécules portant des fonctions hydroxyle et/ou carboxyle tel l'acide lactique, lequel conduit au poly(acide lactique) (PLA) (figure 9). À l'échelle industrielle, l'hydrolyse enzymatique de l'amidon produit du glucose, à partir duquel on obtient de l'acide lactique par fermentation. En contrôlant les souches bactériennes, notamment par manipulation génétique, il est possible de produire du L- ou du D-acide lactique. La dimérisation de l'acide lactique en lactide conduit à la formation de stéréoisomères L et D, que l'on peut séparer par distillation afin de contrôler les teneurs en unités L et D du PLA final. En effet, par (co)polymérisation par ouverture de cycle des lactides, on obtient du PLA avec des teneurs en unités L et D contrôlées. Les microstructures des différents PLA obtenus permettent de contrôler les propriétés d'usage de ces (co)polymères [7]. L'élaboration du PLA est un cas d'école qui montre les complémentarités entre chimie

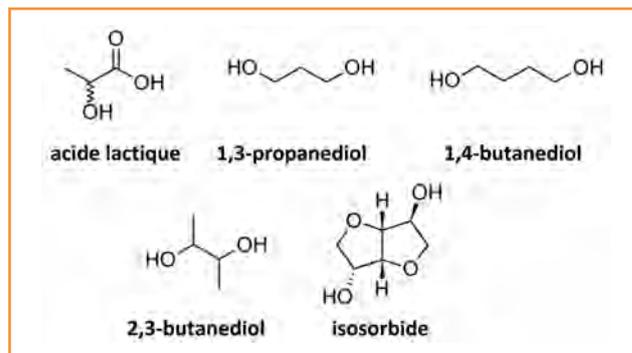


Figure 9 - Exemples de synthons (cyclo)aliphatiques (polyols et diacides carboxyliques) précurseurs de polymères biosourcés.

et biochimie. C'est cette complémentarité qui doit se développer dans l'avenir pour proposer des procédés synergiques de moindre impact environnemental et déplacer des compromis structures/propriétés. Le PLA est le principal polyester biodégradable biosourcé produit actuellement (280 kt/an) par différents acteurs mondiaux – le principal étant NatureWorks (États-Unis) –, pour des applications dans les secteurs très différents de l'emballage, l'électronique, l'automobile, le bâtiment jusqu'au biomédical, et de plus en plus pour des applications à long terme où la biodégradabilité n'est pas souhaitée (automobile, bâtiment). Pour autant, son développement ne connaît pas l'essor que l'on pouvait imaginer il y a quelques années car le PLA souffre de propriétés mécaniques limitées, notamment au choc à température ambiante, et d'une perte importante de ses propriétés mécaniques au voisinage de sa température de transition vitreuse (~ 60 °C).

L'**acide succinique** (voir figure 2) est un synthon diacide majeur obtenu par bioconversion de la biomasse. Produit industriellement (Roquette-DSM, BioAmber...) selon un procédé plus économiquement efficient que celui issu de la pétrochimie, il est aussi une molécule plateforme pour la synthèse d'autres molécules essentielles telles que l'acide fumarique ou maléique, le tétrahydrofurane (THF) et le butane-1,4 diol [6]. À partir d'acide succinique, on peut obtenir différents polyesters produits industriellement tels que le poly(succinate de butylène) (PBS) ou le poly(succinate-co-adipate de butylène) (PBSA) qui trouvent de multiples applications dans les secteurs de l'automobile ou de l'emballage.

De très nombreux **diols** (et polyols) sont depuis toujours utilisés dans l'industrie des polymères, notamment comme précurseurs de polyesters et de polyuréthanes. Citons le cas de diols courts du type **propylène-diol (1,3-PDO)** ou **butane-diol (BDO)** avec le 1,4-BDO et le 2,3-BDO (figure 9), lesquels portent respectivement des fonctions hydroxyle primaires ou secondaires de réactivités très différentes [8]. Même si Genomatica (États-Unis) a modifié génétiquement *E. coli* pour que cette souche métabolise des sucres en 1,4-BDO, ce dernier n'est pas encore produit massivement par biotechnologie directe mais il est principalement obtenu par hydrogénation de l'acide succinique. Ainsi, le 1,4-BDO est une molécule stratégique produite par différentes sociétés (Novamont, BioAmber, Genomatica-BASF...). Quant au 1,3-PDO, il est produit à une échelle pilote par Metabolix-Explorer (France). Ces diols courts rentrent dans la synthèse de différents polyesters tels les PBS, PBSA, ou encore le poly(adipate-co-téréphtalate de butylène) (PBAT). Le 1,4-BDO est notamment utilisé comme diol court dans la synthèse de polyuréthanes thermoplastiques (TPU).

Récemment, le marché a vu l'émergence de diols courts et très rigides issus de la famille des hexides, le plus connu étant l'**isosorbide** (figure 9). Ce dernier est un dianhydrohexitol chiral énantiomériquement pur, obtenu par double déshydratation du sorbitol, lequel est un produit de l'hydrogénation du glucose, lui-même issu de l'amidon. L'intérêt croissant pour l'isosorbide s'explique notamment par sa production industrielle récente (e.g. Roquette-France avec 20 000 t/an); cette disponibilité a permis sa valorisation dans divers domaines tels que celui de l'élaboration de nouvelles structures polymères du type poly(téréphtalate d'éthylène et d'isosorbide) (PEIT), de polyuréthanes (PU), ou encore comme plastifiant biosourcé du PVC [9].

Il est à noter que différents polyols aliphatiques tel le sorbitol lui-même (producteurs : Cargill (États-Unis), Roquette, Téréos (France)) peuvent aussi être valorisés dans des applications polymères, par exemple pour la synthèse de PU,

au même titre que d'autres polyols comme le glycérol (voir chapitre précédent).

Il existe actuellement une forte attente et une forte demande dans le domaine des synthons aromatiques biosourcés, non seulement en raison de leurs propriétés mais également parce que les fractions aromatiques issues du pétrole du type benzène/toluène/xylène (BTX) pourraient présenter des problèmes de disponibilité, en particulier avec le développement du gaz de schiste qui produit à bas coût de nombreuses molécules légères, principalement à base de un à trois atomes de carbone. Ceci entraîne la nécessité de développer des polyols aromatiques biosourcés, notamment obtenus à partir de ressources forestières ou de plantes annuelles. C'est le cas de la valorisation directe de **polyphénols dérivés de lignine ou tanin** (voir figure 10). Au-delà de la variabilité de ces ressources botaniques qui peut poser problème, ces polyols portent des fonctions hydroxyle encombrées et assez peu réactives. Aussi, il est souvent nécessaire de modifier ces dernières pour les rendre plus réactives, par exemple par oxy-alkylation qui a aussi pour effet d'abaisser la contrainte liée à la variabilité de la ressource par effet de dilution. Ces composés peuvent rentrer dans des structures macromoléculaires de types polyesters aromatiques, polyamides, PU ou polyisocyanurates. Cependant, jusqu'à maintenant et contrairement à de nombreuses idées reçues, les ressources aromatiques du type lignine ou tanin présentent des problèmes d'approvisionnement pour accompagner un développement industriel pérenne et majeur dans le secteur des polymères (semi)aromatiques.

La **lignine** (figure 10), extraite par exemple en grande quantité dans le procédé papetier, est aujourd'hui brûlée afin d'abaisser la lourde facture énergétique de ces unités de bioraffinerie. Les lignines plus techniques non soufrées et de structures plus ou moins contrôlées, obtenues par des procédés basiques ou « organosolv » (par exemple à partir de paille) présentent des coûts très élevés qui rendent leur valorisation difficile pour le moment [10-12]. Cependant, et concernant la lignine principalement, les investissements R & D au niveau mondial sont colossaux (estimation globale : un milliard d'euros), tant sur le fractionnement contrôlé que

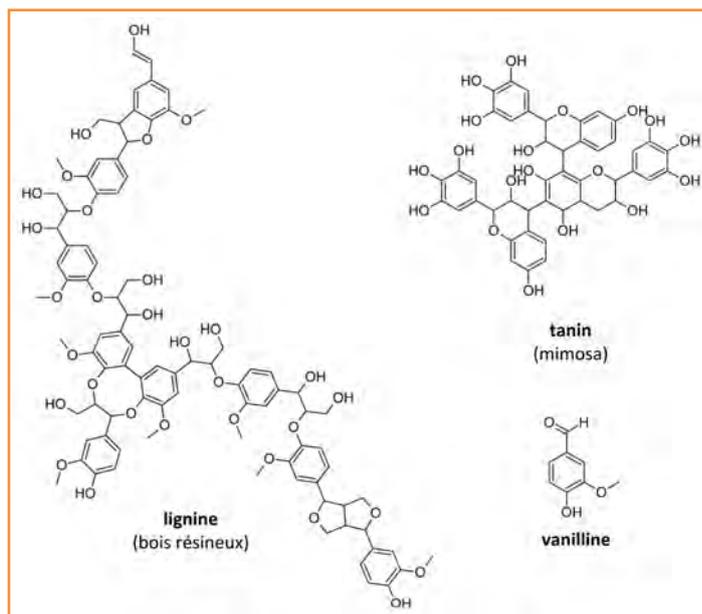


Figure 10 - Exemples de synthons aromatiques présentant un fort potentiel pour l'élaboration de polymères biosourcés (semi)aromatiques.

sur la valorisation de ces fractions qui présente un enjeu capital. Aussi, quelques voies pérennes pourraient s'ouvrir dans un avenir à moyen terme afin de faire de la lignine (ou de ses fractions) un synthon aromatique performant.

Actuellement, le seul composé industriellement produit à partir de lignine est la **vanilline** (par la société norvégienne Borregaard), utilisée uniquement jusqu'à présent pour des applications d'arômes alimentaires. Le syringaldéhyde, dérivé de la vanilline, est un synthon très intéressant en chimie des polymères biosourcés car il est aromatique, non toxique et difonctionnel, ce qui peut le destiner à de nombreuses synthèses de polymères aromatiques biosourcés pour des applications variées. Ainsi, plusieurs équipes académiques mais aussi des industriels de la chimie (Solvay) étudient des voies de valorisation de la vanilline [13].

Enfin, parmi les synthons aromatiques biosourcés qui font l'objet de développements importants ces dernières années, on trouve plus particulièrement l'**acide 2-5 furane dicarboxylique** (FDCA) (voir *figure 2*) produit à partir de différentes biomasses en combinant chimie et biotechnologie. Le FDCA permet notamment d'élaborer un substitut du PET totalement biosourcé : le PEF. Ce dernier est obtenu à partir d'un diol biosourcé et du FDCA (en remplacement de l'acide téréphtalique). Le PEF présente notamment des propriétés barrière améliorées par rapport au PET, ce qui assurerait une plus longue conservation des produits et permettrait de réduire l'épaisseur des emballages. À noter que l'acide téréphtalique peut être aussi produit à partir de biomasse par biotechnologie.

Conclusion et perspectives

Actuellement, le développement de synthons (« building blocks ») issus de la biomasse est en plein essor, tant dans la communauté académique qu'industrielle. La production de polymères biosourcés est un réel enjeu pour les années à venir afin de répondre au contexte de réduction des impacts environnementaux. Si de nombreuses voies sont à l'étude, certains produits sont déjà commercialisés : à partir d'huiles végétales, comme le PA-11 produit par Arkema ou des intermédiaires fonctionnels chez Elevance, et à partir de dérivés de sucres, comme l'isosorbide produit par Roquette.

Cependant, au-delà des questions scientifiques liées au traitement de la biomasse, quelques enjeux demeurent s'agissant du développement des ressources renouvelables pour une chimie durable [14].

Tout d'abord, il devient désormais évident que la voie mimétique (molécules équivalentes à celles issues de la pétrochimie) n'est pas obligatoirement la plus intéressante. En effet, la plupart des industriels font le choix de polymères biosourcés originaux avec pour cible de nouvelles propriétés ou fonctionnalités. L'unique présence de carbone renouvelable n'est valorisable que pour des applications très spécifiques et ne justifie pas systématiquement le passage au biosourcé. D'autant que la voie mimétique conduit à des intermédiaires qui possèdent exactement les mêmes problématiques que leurs homologues fossiles, sans résoudre les questions de réduction des niveaux d'exposition aux composés dangereux par exemple. Par contre, la richesse des structures et des fonctions issues de ressources renouvelables permet de dépasser certains compromis de propriétés, ce qui est très recherché par une industrie innovante.

Un autre enjeu majeur consiste à justifier la réduction d'impact réalisée par l'utilisation de ressources renouvelables. L'analyse de cycle de vie (ACV) prend ici tout son sens,

en particulier au regard de l'empreinte « eau » nouvellement intégrée (ISO 14046). L'ACV permet d'intégrer, très en amont, les impacts liés à la production et à la collecte des ressources renouvelables (intrants, transferts aux champs, etc.). Il ressort de ces ACV que l'utilisation de ressources renouvelables n'est pas systématiquement synonyme de réduction d'impact. En effet, les polymères fossiles bénéficient de procédés de polymérisation optimisés depuis plus de soixante ans et présentent les impacts les plus réduits possible. De fait, la synthèse d'un kilogramme de polypropylène présente actuellement moins d'impact que celle d'un kilogramme de PLA [15]. Il existe donc de très larges marges d'évolution pour l'amélioration des procédés de production des polymères biosourcés. C'est pourquoi l'utilisation de ressources renouvelables doit notamment procéder de choix attentifs concernant le niveau d'intensivité des cultures, le choix et les volumes de biomasse qui peuvent engendrer des différences d'impacts environnementaux importantes.

Ainsi, l'intérêt des bioraffineries prend dès lors tout son sens pour valoriser au maximum une ressource donnée en intégrant notamment la notion de valorisation des coproduits, et ainsi réduire les impacts et les coûts. Certaines entreprises initialement créées au cœur de filières agroalimentaires, comme les amidonniers, certaines papeteries ou des distilleries, sont déjà organisées en bioraffineries et valorisent au maximum leurs matières premières et les coproduits créés. Le déploiement de bioraffineries intégrées sur le territoire, le choix judicieux de leurs emplacements dans des bassins agricoles et l'optimisation de leurs procédés – en suivant le modèle des raffineries – sera le gage de la réussite du déploiement de la valorisation des ressources renouvelables. Cette organisation permettra de mutualiser les coûts, de rendre compétitifs les intermédiaires proposés et de se positionner au regard d'hypothétiques conflits d'utilisation avec l'usage alimentaire.

De même, le développement de la valorisation des ressources renouvelables – riches en atomes d'oxygène au regard des ressources fossiles – engendre un changement de paradigme en positionnant les procédés de réduction au cœur du dispositif de traitement, qui repose essentiellement sur l'oxydation catalytique dans le cas des ressources fossiles.

Enfin, le choix des ressources et des polymères biosourcés doit être également dicté par les variations d'accès aux ressources pétrolières. Actuellement, l'essor du gaz de schiste aux États-Unis réduit l'intérêt de l'éthylène biosourcé, mais renforce les besoins de nouvelles bioressources qui peuvent apporter des intermédiaires avec plus de quatre atomes de carbone, des molécules aromatiques, voire des dérivés possédant de longues chaînes grasses. De plus, l'utilisation de ressources renouvelables – globalement assez disponibles – permet de s'affranchir du commerce avec des pays producteurs de pétrole qui exercent une cartellisation de leur production, et dès lors de stabiliser des approvisionnements stratégiques tout en favorisant une agriculture pérenne et durable, en limitant aussi l'exode rural et en se réappropriant les sols.

Ainsi, le développement des polymères à partir de ressources renouvelables est inéluctable et augure un potentiel colossal tant pour la recherche académique que pour l'industrie chimique dans les années à venir. D'ailleurs, tous les grands groupes mondiaux se sont déjà lancés dans cette compétition en intégrant chimie et biotechnologies. Cette nouvelle thématique est présente désormais dans la plupart des laboratoires et conférences, justifiée par la chimie verte

et les enjeux environnementaux planétaires actuels. Les enjeux posés par la production de monomères et polymères biosourcés permettent par ailleurs des croisements transdisciplinaires d'intérêt avec les experts de la biomasse ou des bioprocédés qui prennent également tout leur sens dans une approche synergique de valorisation de la biomasse. Finalement, dépassant l'image éculée de prédation des ressources fossiles, cette chimie fondée sur les ressources renouvelables pourra peut-être enfin rendre à la chimie son sens de coexistence harmonieuse avec la Terre, probable fondement de son étymologie : de l'égyptien *kemet*, « la science et la connaissance de la Terre », pour un futur durable.

Note et références

- (1) Dans le cadre du règlement REACH, les entreprises doivent recueillir des informations sur les propriétés et les utilisations des substances qu'elles fabriquent ou importent dans des quantités supérieures à une tonne par an sur le sol européen. Elles doivent également évaluer les dangers et les risques potentiels liés à la substance. Ces informations sont communiquées au moyen d'un dossier d'enregistrement contenant les informations en matière de danger et, s'il y a lieu, une évaluation des risques que l'utilisation de la substance peut présenter ainsi que la façon de les maîtriser. L'enregistrement concerne les substances telles quelles, celles contenues dans des mélanges et certains cas de substances incorporées dans des articles.
- [1] Anastas P.T., Warner J.C., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, 1998.
- [2] Desroches M., Escouvois M., Auvergne R., Caillol S., Boutevin B., From vegetable oils to polyurethanes: synthetic routes to polyols and main industrial products, *Polym. Rev.*, 2012, 52, p. 38.
- [3] Maisonneuve L., Lebarbe T., Grau E., Cramail H., Structure-properties relationship of fatty acid-based thermoplastics as synthetic polymer mimics, *Polym. Chem.*, 2013, 4, p. 5472.
- [4] Maisonneuve L., Lamarzelle O., Rix E., Grau E., Cramail H., Isocyanate-free routes to polyurethanes and poly(hydroxyurethane)s, *Chem. Rev.*, 2016, 115, p. 12407.
- [5] Halley P., Avérous L., *Starch Polymers. From Genetic Engineering to Green Applications*, 1st ed., Elsevier, 2014, p. 484.
- [6] Bozell J.J., Petersen G.R., Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates: the US Department of Energy's "Top 10" revisited, *Green Chem.*, 2010, 12, p. 539.
- [7] Avérous L., Polylactic acid: synthesis, properties and applications, in *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, N. Belgacem, A. Gandini (eds), Elsevier, 2008, Chap. 21, p. 433-450.
- [8] Debuissey T., Pollet E., Avérous L., Synthesis of potentially bio-based copolyesters based on adipic acid and butanediols: kinetic study between 1,4- and 2,3-butanediol and their influence on crystallization and thermal properties, *Polymer*, 2016, 99, p. 204.
- [9] Fenouillot F., Rousseau A., Colomines G., Saint-Loup R., Pascault J.-P., Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): a review, *Prog. Polym. Sci.*, 2010, 35, p. 578.
- [10] Laurichesse S., Avérous L., Chemical modification of lignins: towards biobased polymers, *Prog. Polym. Sci.*, 2014, 39, p. 1266.
- [11] Llevot A., Grau E., Carlotti S., Grelier S., Cramail H., From lignin-derived aromatic compounds to novel biobased polymers, *Macromol. Rapid Commun.*, 2016, 37, p. 9.
- [12] Arbenz A., Avérous L., Chemical modification of tannins to elaborate aromatic bio-based macromolecular architectures, *Green Chem.*, 2015, 67, p. 2626.
- [13] Fache M., Boutevin B., Caillol S., Vanillin production from lignin and its use as a renewable chemical (perspective), *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2016, 4, p. 35.
- [14] Caillol S., L'écoconception : un outil d'innovation pour une chimie durable, *Techniques de l'Ingénieur*, 2011, TI J4920.
- [15] Tabone M.D., Cregg J.J., Eric J., Beckman E.J., Landis A.E., Sustainability metrics: life cycle assessment and green design in polymers, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44, p. 8264.

Alerts & Events
Videos & Blogs
News & Articles

Join - register - benefit
with 300.000+ users on the platform!

Easy - fast - exciting
updated every day for you and
your work!

Spot your favorite content:
ChemistryViews.org

ChemPubSoc Europe WILEY-VCH



L. Avérous



S. Caillol



H. Cramail

Luc Avérous

est professeur à l'École européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg (ECPM), Université de Strasbourg¹.

Sylvain Caillol

est chargé de recherche au CNRS, Institut Charles Gerhardt, ENSCM².

Henri Cramail

est professeur à l'Université de Bordeaux, responsable de l'équipe « Biopolymères et Polymères biosourcés » au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO), ENSCBP³.

¹ BioTeam/LCPEES-ECPM, UMR CNRS 7515, Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, F-67087 Strasbourg Cedex 2.

Courriel : luc.averous@unistra.fr

² Institut Charles Gerhardt, UMR 5253, ENSCM, 240 avenue du Pr Émile Jeanbrau, F-34296 Montpellier Cedex 5.

Courriel : sylvain.caillol@enscm.fr

³ LCPO, ENSCBP, Bât. A, 16 avenue Pey-Berland, F-33607 Pessac Cedex. Courriel : cramail@enscbp.fr

Polymères et CO₂ supercritique

Patrick Lacroix-Desmazes

Résumé Le CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ dense est un non-solvant de la plupart des polymères. Il en résulte la déclinaison de nombreux procédés hétérogènes en milieu CO₂ dense. La conception de copolymères CO₂-solubles, amphiphiles CO₂-phobes/CO₂-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 CO₂ dense, assistés par des polymères CO₂-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 CO₂ (liquid or supercritical) is a green solvent which, in combination with polymers, allows exploring new processes and preparing new products. Dense CO₂ 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 CO₂ being a non-solvent of most polymers, it results a declination of numerous heterogeneous processes in dense CO₂. The design of CO₂-soluble, amphiphilic (CO₂-phobic/CO₂-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 CO₂, assisted by CO₂-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 ($T_c = 31$ °C, $P_c = 73,8$ 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).

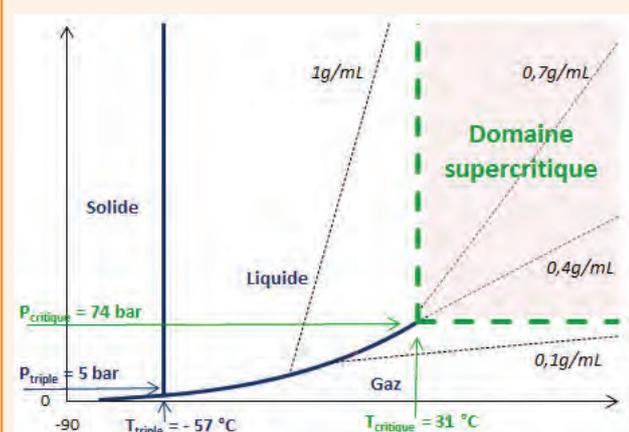


Diagramme de phase pression-température du CO₂.

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

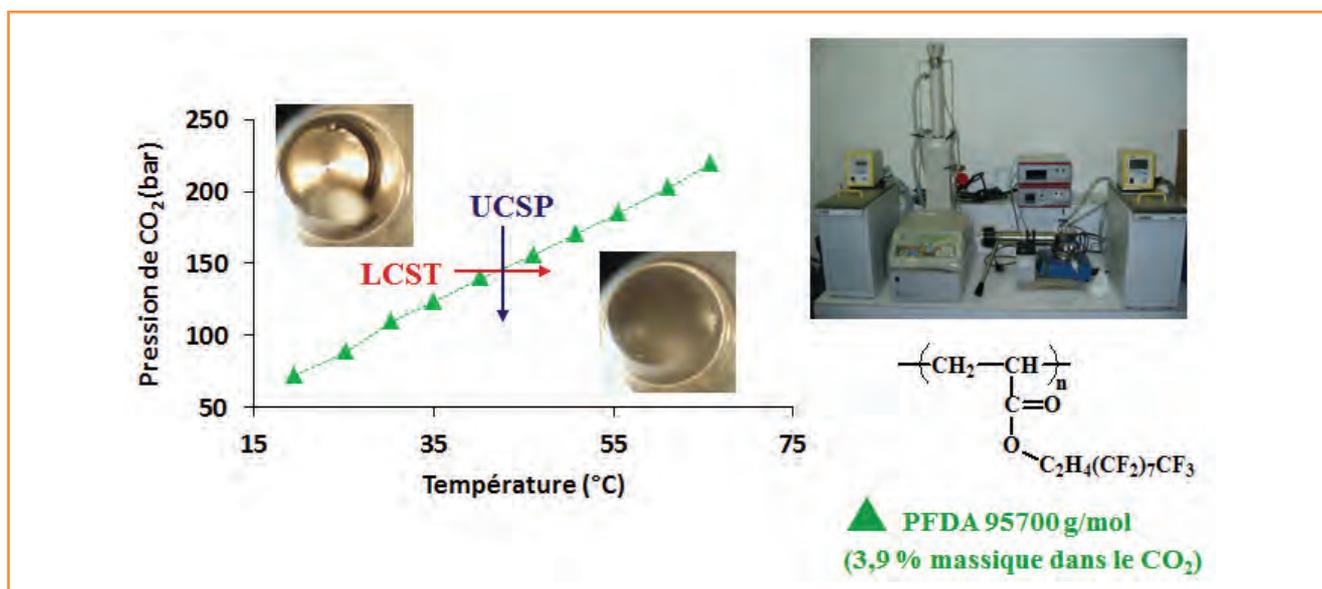


Figure 1 - Courbe de points de trouble pour le poly(acrylate de 1,1,2,2-tétrahydroperfluorodécyle) dans le CO₂ dense. La photographie représente le montage expérimental composé d'une cellule optique (fenêtre en saphir) haute pression à volume variable et d'une pompe seringue (ISCO) délivrant du CO₂ sous 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 Đ = 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 Đ < 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, ΔP/Δt) 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 Nafion™ 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 (amorçeurs, 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 corolaire 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

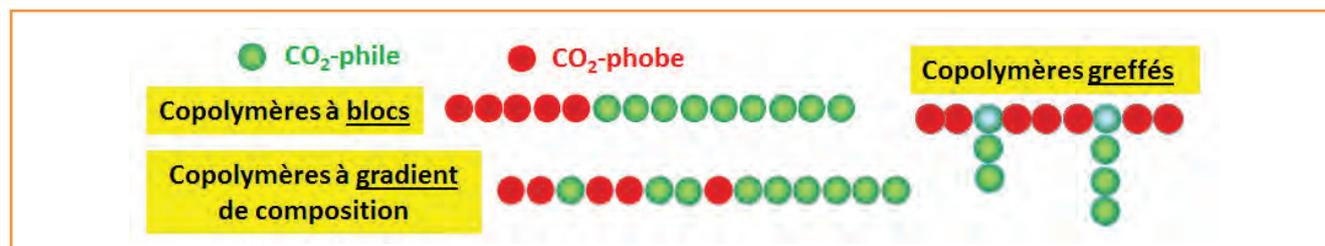


Figure 2 - Structures de tensioactifs macromoléculaires CO₂-philes/CO₂-phobes adaptés au CO₂ dense.

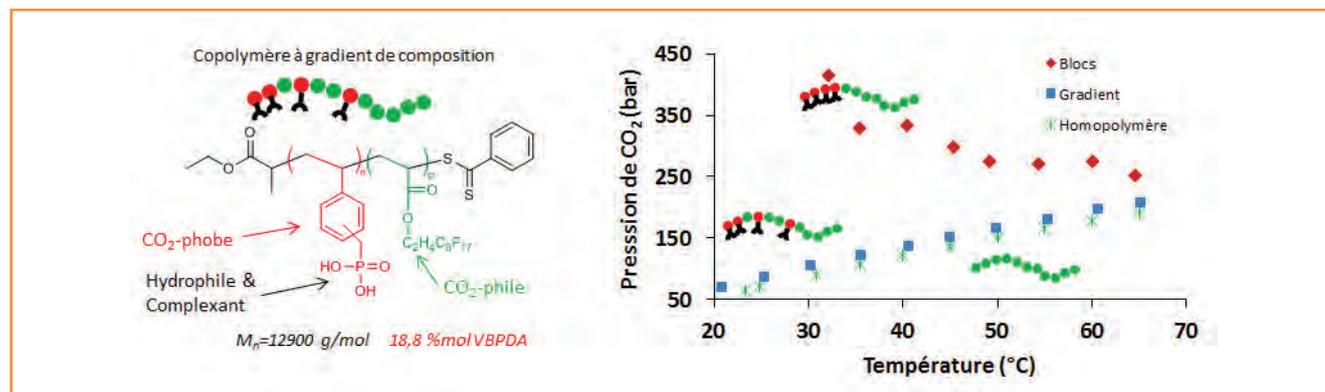


Figure 3 - Courbes de points de trouble de copolymères à gradient et à blocs.

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 $k_{PDMS-POE}$ [13]. Ce modèle ne tient cependant pas compte de l'auto-assemblage des copolymères en milieu CO₂ dense.

L'autoassemblage des polymères en milieu CO₂ 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 CO₂. En effet, en augmentant la pression de CO₂, donc en améliorant son pouvoir solvant, on diminue le nombre d'agrégations des micelles pour conduire à une transition réversible micelles-unimères (figure 4).

L'activité interfaciale des copolymères amphiphiles en milieu CO₂ 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 CO₂ permet de déterminer la tension interfaciale entre l'eau et le CO₂ [17]. À 40 °C et 250 bar ($\gamma_{CO_2-H_2O} = 12$ 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 CO₂ dense

La synthèse de polymère CO₂-phile peut être conduite en solution dans le CO₂ 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 CO₂ dense tandis que la plupart des polymères sont insolubles (CO₂-phobes), le cas général consiste à pratiquer la polymérisation en dispersion : milieu réactionnel initialement homogène, nucléation et croissance de particules polymères insolubles dans le CO₂ et stabilisées stériquement par un polymère comportant une partie CO₂-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 CO₂-phile, ils peuvent jouer le rôle de dispersant de particules solides dans le CO₂ dense. Ainsi, dans le contexte de la réduction des déchets dans l'industrie nucléaire, des nanoparticules d'oxyde de cérium CeO₂, utilisées comme simulant inactif de particules d'oxyde de plutonium PuO₂, ont pu être extraites de matrices contaminées (gants de boîtes à gants) par extraction en CO₂ 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 CO₂ dense.

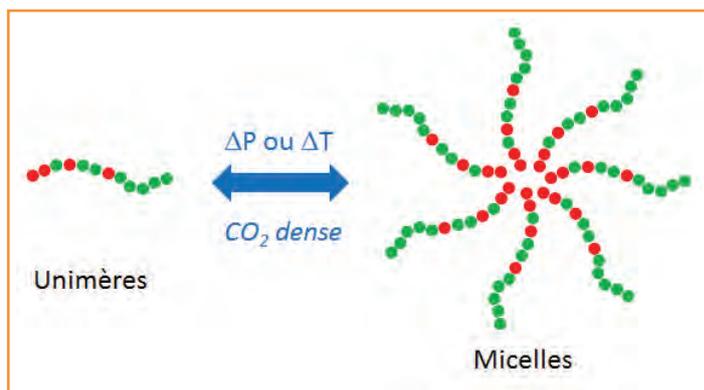


Figure 4 - Micellisation réversible de copolymères amphiphiles CO₂-phobes/CO₂-philes en fonction de la pression ou de la température.

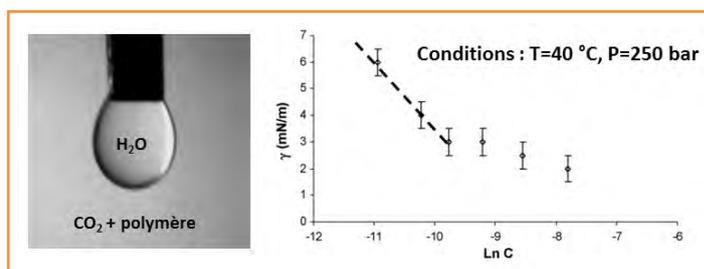


Figure 5 - Mesure de tension interfaciale eau/CO₂ par la méthode de la goutte pendante.

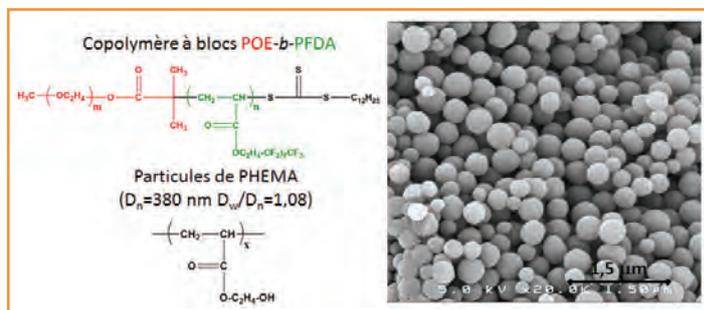


Figure 6 - Particules de poly(méthacrylate d'hydroxyéthyle) synthétisées par polymérisation en dispersion en milieu CO₂.

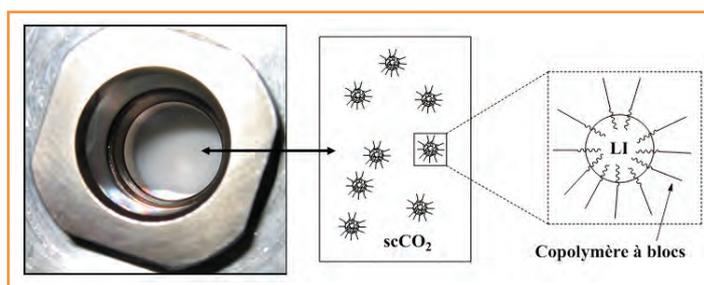


Figure 7 - Émulsion de liquide ionique (bmimPF₆) dans le CO₂ supercritique.

L'utilisation de copolymères amphiphiles CO₂-solubles (ex : poly(oxyde d'éthylène)-*b*-PFDA) permet de former des émulsions eau-dans-CO₂ [23] et liquides ioniques-dans-CO₂ [24] (figure 7). À noter que le CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ supercritique ont l'avantage de présenter une faible viscosité et d'être stimulables en fonction de la densité du CO₂, et donc de la pression et de la température.

Extraction par des copolymères amphiphiles complexants

L'extraction par CO₂ supercritique constitue une application historique du CO₂. Cependant celle-ci se limite à l'extraction de composés solubles dans le CO₂, ce qui en limite la portée puisque par exemple les ions métalliques sont insolubles dans le CO₂. La conception de copolymères amphiphiles CO₂-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-CO₂, 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).

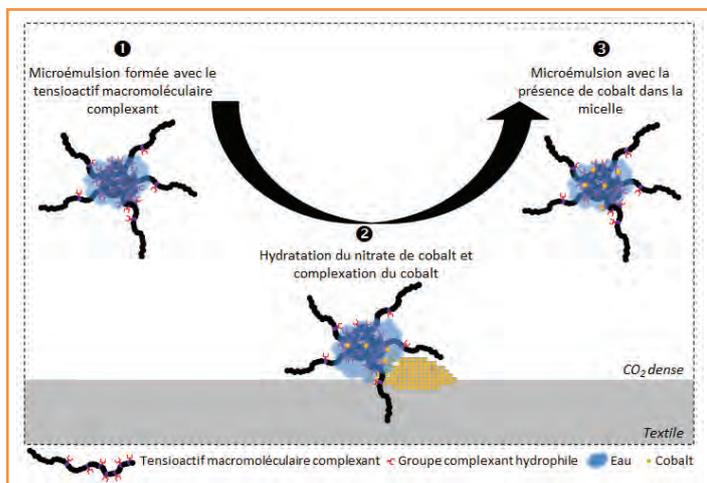


Figure 8 - Extraction d'ions cobalt par des tensioactifs macromoléculaires CO₂-solubles complexants à partir d'une matrice textile contaminée.

Imprégnation avec des copolymères amphiphiles complexants

Les copolymères amphiphiles complexants CO₂-solubles permettent de préparer des composés supramoléculaires par complexation d'ions métalliques. Ceux-ci sont de très bons vecteurs d'imprégnation en voie CO₂ dense. Par exemple, des ions Pd(II) ont pu être solubilisés dans le CO₂ 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 CO₂ supercritique. Après réduction des ions

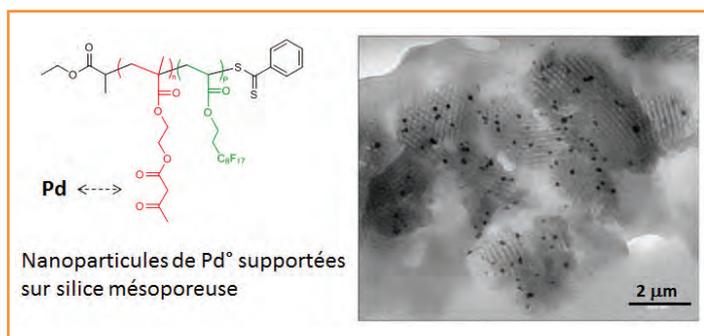


Figure 9 - Synthèse de catalyseur supporté Pd/SiO₂ par imprégnation en CO₂ supercritique assistée par des copolymères CO₂-solubles.

métalliques par l'hydrogène H₂, on obtient un catalyseur supporté constitué d'une matrice SiO₂ mésoporeuse contenant des nanoparticules de métal noble Pd° 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 CO₂ dense assistée par des copolymères amphiphiles complexant CO₂-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 Al₂O₃. Ces résultats préliminaires très prometteurs méritent sans aucun doute de poursuivre dans cette voie pour répondre aux enjeux environnementaux grandissant.

Conclusions

Le CO₂ dense (liquide ou supercritique) constitue un fluide très attractif pour développer de nouveaux procédés propres en lien avec les polymères. Le CO₂ 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 CO₂ dense est un non-solvant des polymères, ce qui conduit à préparer des particules polymères par des procédés anti-solvant. La conception de polymères CO₂-solubles, amphiphiles CO₂-phobes/CO₂-philes (capables de former des micelles et de stabiliser des émulsions), fonctionnels (ex : complexant) ouvre la voie à de nombreux procédés propres en milieu CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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., Erker 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., Pifers 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/PI4.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	Espace Collège	Espace Lycée	Documents thématiques
Textes statutaires et documents Gestion du laboratoire...	Programmes Liens intéressants	Enquêtes Programmes...	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

Les plastiques recyclés dans l'automobile

Quelles perspectives ?

Frédéric Viot

Résumé Parce qu'ils allient légèreté à de hautes performances techniques, les plastiques sont les matériaux de l'allègement des véhicules et de la réduction de leur consommation en carburant. L'automobile représente un peu moins de 5 % de la consommation de plastiques en Europe, essentiellement des polyoléfines (polypropylène et polyéthylène). Les filières professionnelles de recyclage ont traité 1,1 million de véhicules hors d'usage en 2014. Ceux-ci contiennent en moyenne 13 % de plastiques, lesquels doivent être réutilisés ou valorisés. Cet article fait le point sur les techniques de recyclage des matières plastiques issues des VHU ; les freins actuels au recyclage des plastiques dans le secteur automobile, tant scientifiques qu'économiques et sociétaux sont mis en lumière. Plusieurs solutions formulées par les acteurs académiques et industriels, avec en perspective des seuils de 20 % de plastiques et une diversité accrue des structures chimiques des polymères mis en œuvre, sont présentées.

Mots-clés Automobile, véhicules hors d'usage, VHU, recyclage des plastiques, REACH, matériaux polymères.

Abstract **Recycled plastics in the automotive industry: which prospects?**
Because they combine lightness with technical high efficiency, the plastics are for vehicles the materials of lightening and fuel consumption reduction. The car represents a little less than 5% of the plastics consumption in Europe, mainly polyolefins (polypropylene and polyethylene). The French professional sectors of recycling "end of life vehicle" (ELV) treated in 2014 1.1 million ELV. Those contain on average 13% of plastics, which must be re-used or developed. This article takes stock of the techniques for the recycling of plastics resulting from ELV. The current barriers to the recycling of plastics in automobile industry, as well scientific as economic and societal are clarified. Several solutions formulated by the academic and industrial actors, with prospects of 20% of plastics and an increased diversity of the chemical structures of polymers implemented, are presented.

Keywords Automotive, end of life vehicle, ELV, recycled plastics, REACH, polymers.

Généralités

Éléments de réglementation

La Directive européenne 2000/53/CE du 18 septembre 2000 relative aux véhicules hors d'usage (VHU) instaure des enjeux majeurs d'un point de vue environnemental. Elle doit conduire à concevoir des véhicules davantage susceptibles d'être valorisés, à réduire l'utilisation de substances dangereuses, à prévoir des solutions qui facilitent le démontage et à promouvoir l'utilisation de matériaux recyclés. Les États membres doivent en outre prendre les mesures nécessaires pour que la remise d'un véhicule à une installation de traitement s'effectue sans aucun frais pour le dernier détenteur. La directive fixe des objectifs chiffrés à atteindre au 1^{er} janvier 2015, à savoir : un taux minimum de réutilisation et de recyclage de 85 % en masse du VHU ; et un taux minimum de réutilisation et de valorisation de 95 % en masse du VHU – la valorisation est essentiellement énergétique.

Les différentes dispositions réglementaires françaises transposant cette directive européenne visent à garantir un stockage et un traitement des VHU dans de bonnes conditions environnementales, ainsi qu'une traçabilité de chaque

véhicule jusqu'à sa destruction finale. Pour ce faire, elles prévoient que les VHU ne peuvent être remis par leur détenteur qu'à un démolisseur ou un broyeur agréé.

Plastique recyclé : de quoi parle-t-on ?

Qu'est-ce qu'un plastique recyclé ? D'où vient-il ? Plusieurs définitions cohabitent et méritent d'être commentées :
1 : « Se dit d'un déchet qui peut être réintroduit directement dans le cycle de production en remplacement partiel ou total d'une matière première neuve. » Ce serait donc un déchet que l'on réintroduit *directement* dans un cycle de production ?

2 : « Matière pouvant être réintroduite dans le procédé de production dont elle est issue ou dans un procédé similaire utilisant le même type de matériau. » Le recyclé serait donc une matière issue d'un cycle de fabrication que l'on peut réintroduire dans un procédé de fabrication... directement ? Indirectement ?

3 : « Les matières recyclées « pré-consommation » (avant consommation, « pre-consumer ») proviennent de sources de production, telles que les matières provenant de déchets industriels (chutes de fabrication ou de production) ou de

produits rappelés qui n'ont pas été utilisés par les consommateurs. » « Les matières recyclées « post-consommation » (après consommation, « post-consumer ») proviennent de sources de déchets de consommation, c'est-à-dire qui ont servi et ont été mis au rebut (papier, journaux, carton, canettes, plastiques, métaux...). » Ici, il est fait mention de deux types de matières recyclées, l'une étant issue de rebuts de production (pré-consommateur) et l'autre de « fin de vie » (post-consommateur).

En fait, toutes ces définitions sont correctes. On peut considérer comme « recyclée » une chute de production que l'on réintroduit dans le même cycle et ce recyclé peut être considéré comme un déchet. Encore faudrait-il préciser ce que l'on appelle déchet ? La troisième définition considère deux types de recyclés sans préciser de notion de réintroduction dans un cycle quelconque de production.

Le sujet abordé ici ne portera que sur le recyclé « fin de vie ». En effet, réutiliser des chutes de production, par essence relativement propres et avec des caractéristiques connues, est relativement simple. De plus, ce n'est pas ce type de recyclé qui va développer les filières de recyclage, les usines n'ayant pas vocation à faire des rebuts pour pouvoir les recycler ensuite. Les producteurs travaillent à réduire au maximum ces rebuts et c'est bien normal. Il faut donc travailler sur le recyclage « fin de vie » pour développer les filières de recyclage et mettre de plus en plus de recyclés sur le marché.

Différence entre recyclable et recyclé

Quelle est la différence en effet, entre ces deux termes ? Je propose de retenir cette définition : *le premier est une possibilité future* (« -able ») *et le second est une réalité* (« é »).

Tout réside dans la nuance entre « réalisable » et « réalisé » ! En effet, en théorie et en investissant beaucoup d'argent, on pourrait imaginer que tous les plastiques sont recyclables. Beaucoup de communications scientifiques, techniques, commerciales affirment que tels ou tels composés peuvent être recyclés en utilisant des moyens plus ou moins conséquents... Très souvent, le postulat de base est de démarrer la phase de recyclage avec le plastique que l'on veut recycler relativement pur... ; ceci est vrai pour les rebuts de production, mais comme expliqué auparavant, ce n'est pas ce type de recyclé qui nous intéresse. Il faut donc prendre en compte le fait que le plastique étudié sera, en « fin de vie », mélangé avec un grand nombre d'autres matières, plastiques ou non, en quantités plus ou moins élevées, avec des caractéristiques (composition moléculaire, densité, aspect...) très proches qui empêchent de l'isoler ou qui, dans le meilleur des cas, permettent de le concentrer avec d'autres matières.

Le concentré obtenu, si l'équation économique permet de l'obtenir, est composé donc majoritairement d'une famille de polymères et de 10 à 20 % d'autres matières plastiques, végétales, ferreux, non-ferreux... Ce concentré doit être encore purifié pour obtenir une matière utilisable pour être recyclée.

Toutes ces étapes de tri, purification et l'étape de recyclage avec les impuretés finales ne sont, pratiquement, que très rarement prises en compte dans les publications, ce qui tend à faire penser au grand public que tous les plastiques sont recyclés, alors que nous sommes loin de cet idéal comme nous le verrons plus loin.

Ainsi pour conclure ces généralités, le secteur automobile est soumis à une réglementation qui impose un taux de recyclage de 85 % du poids du VHU plus 10 % de valorisation

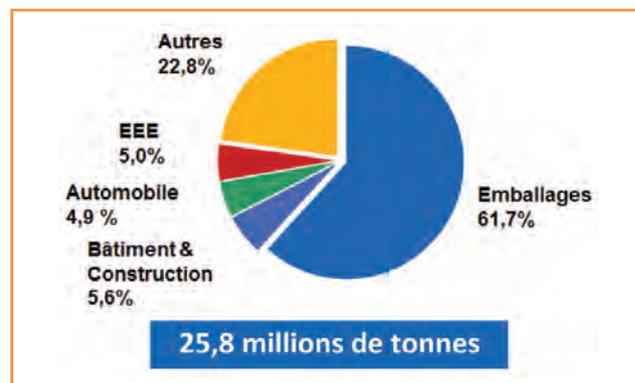


Figure 1 - Répartition de la consommation européenne de plastiques en 2014 par grands secteurs industriels (source : PlasticsEurope [1], avec leur aimable autorisation).

énergétique (soit 5 % de déchets ultimes, non valorisables). Nous avons vu les deux définitions de polymères recyclés, sachant que nous ne parlerons ici que de recyclés « fin de vie » qui sont effectivement recyclés et pas recyclables, tout en proposant des pistes d'amélioration.

Panorama automobile

Les plastiques en Europe et pour l'automobile

Il convient de se rappeler que la fabrication annuelle de plastiques dans le monde représente environ 270 millions de tonnes (Mt) et que pour cela, la pétrochimie utilise environ 4 % de la production de pétrole (les 96 % restants sont essentiellement utilisés pour le chauffage et les transports). En Europe, nous consommons environ 26 Mt de plastiques, dont la répartition est présentée sur la figure 1. L'automobile représente un peu moins de 5 % de cette consommation. Si nous regardons les grandes familles de plastiques utilisées, nous pouvons voir que les polyoléfines – polypropylènes (PP) et polyéthylènes (PE) – sont les plus employées.

Dans le secteur automobile, les polymères les plus utilisés sont les polyoléfines (PP et PE, pour les pare-chocs, les réservoirs de carburant ou autres pièces intérieures...), le polyuréthane (PU, mousses pour les sièges), les polyamides (PA, pièces techniques sous capot), les styréniques (ABS, PS), le PVC et beaucoup de « divers » : thermoplastiques élastomères (joints caoutchouc), thermodurs chargés en fibre de verre pour carrosserie ou poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) pour les feux... (figure 2).

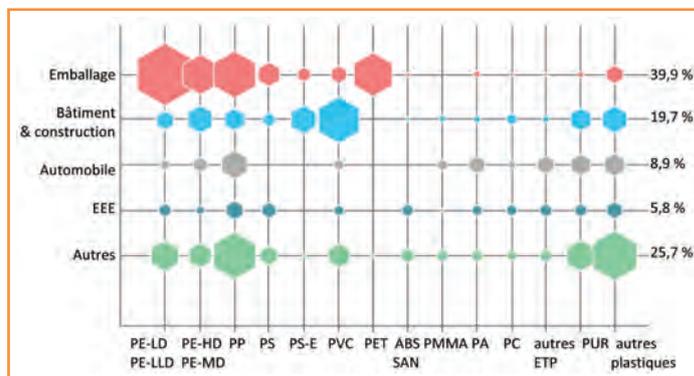


Figure 2 - Familles de polymères par secteurs industriels en 2015 (source : PlasticsEurope [1], avec leur aimable autorisation).

La répartition des plastiques dans un véhicule en Europe

La quantité de plastiques a augmenté de façon importante en quelques années. Elle était de 13 à 14 % au début du siècle et sera de 20 à 22 % en 2020. Parce qu'ils allient légèreté à de hautes performances techniques, les plastiques sont les matériaux de l'allègement des véhicules et de la réduction de leur consommation en carburant. Une réduction de 100 kg du poids de la carrosserie d'un véhicule standard abaisse ses émissions de CO₂ de 10 g/km. Pour réduire les émissions de CO₂ de leurs véhicules, les constructeurs ont introduit des matériaux plastiques dans la carrosserie, les pièces d'habitacle et le compartiment moteur, y compris dans des fonctions mécaniques (figure 3). Chez Renault par exemple, l'objectif est de faire encore « maigrir » la voiture de demain de 220 kg d'ici à quelques années.

- Parmi les pièces concernées, on peut citer par exemple :
- sous le capot : face avant technique (supports feux, supports radiateur, durites, réservoirs divers)...
 - électricité/éclairage : feux, clignotants, faisceaux électriques...
 - habitacle : sièges, planche de bord, panneaux de porte...
 - extérieur : pare-chocs, hayons, joints divers...

Une notion également importante à prendre en compte est la durée de vie d'un véhicule. En effet, comme nous le verrons ci-après, cela a une importance assez forte sur le recyclage d'un véhicule en fin de vie. Celle-ci s'allonge régulièrement et elle est maintenant d'environ quinze ans en Europe.

Le recyclage d'un véhicule en fin de vie

Le recyclage en France est assuré par une filière professionnelle de 1 600 centres VHU (appelés aussi démolisseurs ou, beaucoup plus anciennement, « casse auto ») et 60 broyeurs répartis sur l'ensemble du territoire (figure 4). En 2014, ceux-ci ont traité 1,1 million de véhicules hors d'usage.

Globalement, ces véhicules sont d'abord traités par les centres VHU pour dépolluer le véhicule (batteries, lampes au mercure, pneus, fluides divers...) et revendre quelques pièces d'occasion (pièces de carrosserie, moteur, pièces électriques...). La carcasse est ensuite revendue à un broyeur qui va déchiqueter le véhicule dans d'immenses installations puis récupérer les métaux ferreux (acier) par aimantation et les non ferreux (cuivre, aluminium, magnésium...) par induction, type courant de Foucault. Le reste, appelé résidus

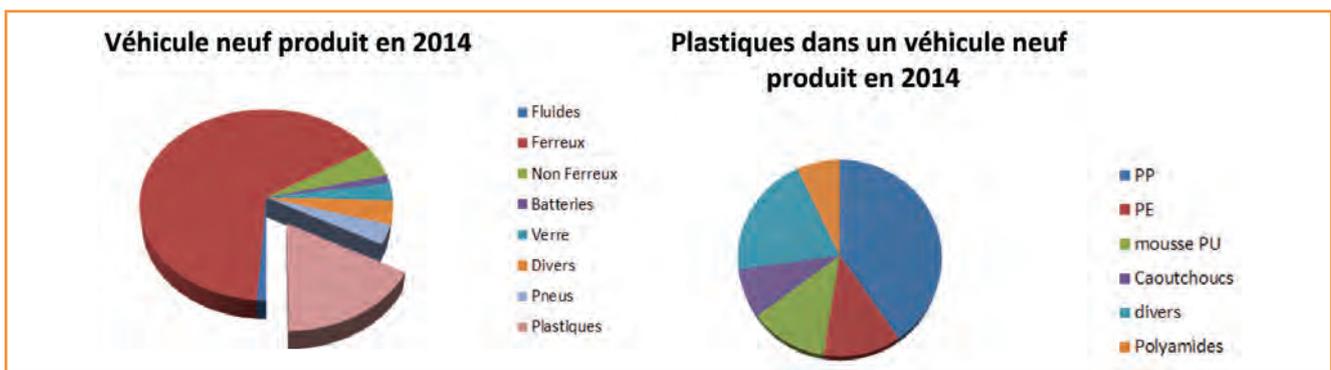


Figure 3 - Composition globale d'un véhicule moyen produit en Europe en 2014 et répartition des plastiques dans ce même véhicule (source interne).

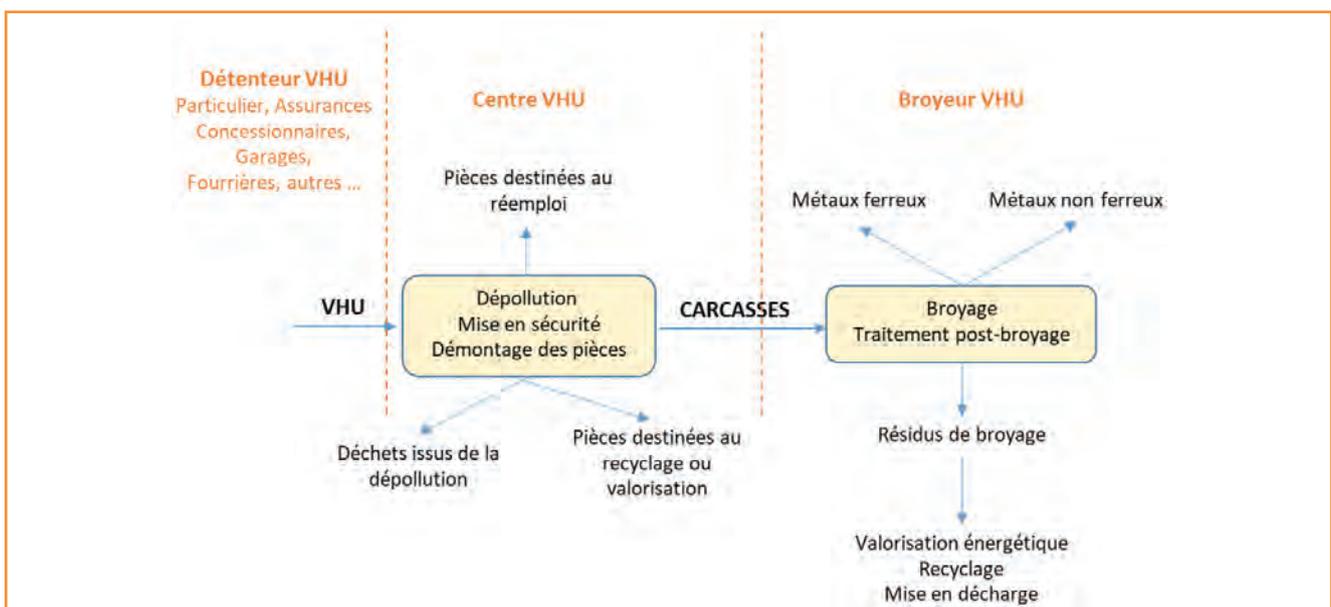


Figure 4 - Schéma simplifié du traitement d'un VHU (source : Ademe).

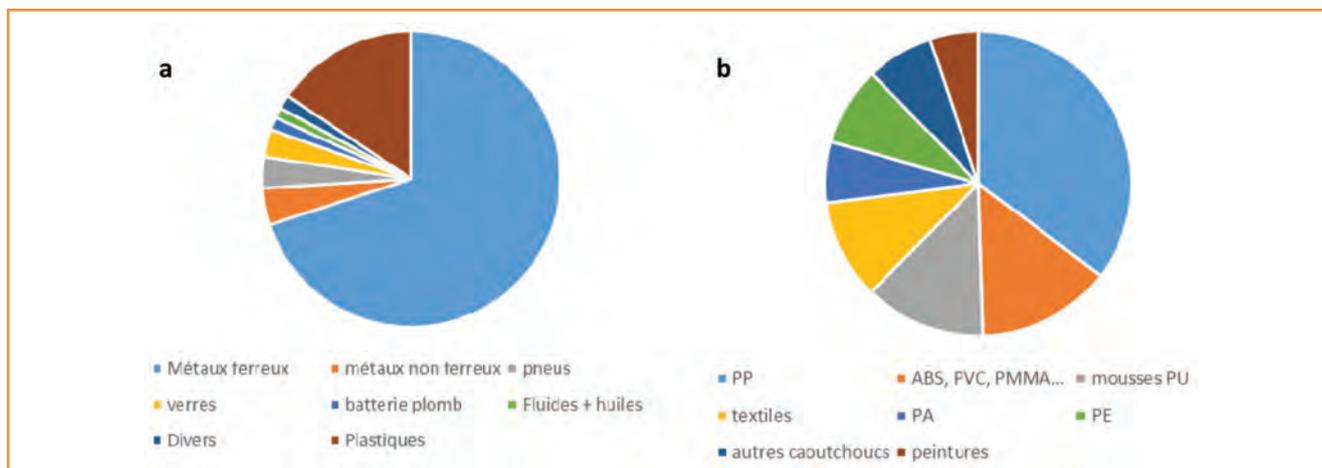


Figure 5 - Composition en 2014 en France : a) d'un VHU ; b) des 13 % de plastiques contenus dans un VHU [2].

de broyage automobile (RBA), est trié sur d'autres machines après un rebroyage plus fin afin d'extraire de ce mélange les non ferreux restants et quelques familles de plastiques.

L'Ademe, avec l'aide d'un outil déclaratif que possède l'ensemble des professionnels du traitement « fin de vie » automobile, fait chaque année un bilan précis de la composition des VHU traités et mesure la destination finale pour chacune de ces matières afin de pouvoir fournir ces résultats en termes de recyclage et valorisation aux instances européennes.

En 2014, un VHU en France avait en moyenne dix-sept ans et comportait environ 13 % de plastiques (figure 5). Dans ces 13 % de plastiques « fin de vie », il y a un peu plus de 50 % de polyoléfinés (PE, PP), 14 % de mousse (PU) et 17 % de divers⁽¹⁾ (sans compter les pneus traités dans une filière spécifique). Les résultats globaux sur ce 1,1 million de VHU obtenus en France sont les suivants :

- taux de recyclage et de réutilisation : 85,9 % (objectif : 85 %) ;
- taux de réutilisation et de valorisation : 91,3 % (objectif : 95 %).

Ces résultats sont corrects pour la partie recyclage et réutilisation et un peu faibles pour le taux de réutilisation et valorisation. Si nous analysons plus finement les données, nous constatons que nous sommes proches des 100 % de recyclage ou valorisation pour les fluides, pneus, métaux ferreux, non ferreux et batteries, mais loin de ce bilan pour les plastiques qui sont eux recyclés à hauteur de 40,5 % (soit 5,2 % du poids du VHU) et valorisés à 34,6 % (soit 4,5 % du poids du VHU).

Le bilan de l'activité 2014 montre des VHU contenant 13 % de plastiques ; qu'en sera-t-il dans quelques années où nous serons avec des seuils de 20 % de plastiques et une diversité accrue ? La part de plastiques continue à croître et surtout la répartition n'est plus la même avec une augmentation surtout des « divers » (polymères spécifiques et composites variés) qui multiplie les difficultés pour envisager un recyclage ou une valorisation.

L'automobile est un consommateur important de plastiques. Cette consommation s'accroît et va continuer à croître dans les années à venir pour faire face à la réglementation sur les émissions de CO₂ (allègement du véhicule). Les objectifs globaux de recyclage et valorisation ne sont pas tenus en partie à cause des plastiques, et ils seront de plus en plus difficiles à atteindre au vu de l'augmentation du poids des plastiques dans les véhicules récents et de leurs diversités.

Les freins au recyclage des plastiques dans le secteur automobile

Matières plastiques

D'un point de vue chimique, les polymères sont constitués d'un très grand nombre de macromolécules de compositions chimiques souvent similaires enchevêtrées entre elles.

Il existe deux grandes familles de matières plastiques : les thermoplastiques et les thermodurs. Pour les thermoplastiques, la fabrication part de poudres, de granulés ou de semi-finis (plaques, films) solides. Un apport d'énergie permet de « démêler » les macromolécules et fait passer la matière de l'état solide à l'état visqueux ; la mise en forme est alors possible dans un moule ou une filière, par exemple. L'objet est ensuite figé dans la forme voulue par un système de refroidissement, mais il est possible de changer ultérieurement la forme ou l'état de la pièce : le processus est *réversible*, les pièces peuvent être remises en forme (thermoplastiques).

Dans le cas des thermodurs, les produits de base (prépolymères therm durcissables, durcisseurs) sont livrés à la transformation et mis en forme dans un moule. Sous l'action de la chaleur et de catalyseurs, des réactions chimiques conduisent à un matériau réticulé. Les chaînes sont liées les unes aux autres par des liaisons chimiques covalentes. Le démoulage n'intervient que lorsque ces réactions sont suffisamment avancées pour que le produit présente les propriétés requises. La mise en forme définitive est *irréversible* : les thermodurs seront beaucoup plus difficiles à recycler.

Ces matériaux thermoplastiques ou thermodurs peuvent être des composites. Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles (mais ayant une forte capacité d'adhésion entre eux) ; il est généralement constitué de deux composants : une ossature, appelée renfort ou charge, qui assure la tenue mécanique, et une protection, appelée matrice ou polymère, qui assure la cohésion de la structure et le transfert de charges entre les renforts. Le nouveau matériau ainsi élaboré possèdera des performances supérieures à celles des éléments pris séparément. Les composites peuvent donc être constitués de un, deux, trois... renforts différents, avec des stabilisants qui vont permettre une pérennité des caractéristiques du composite ainsi fabriqué. Ces renforts peuvent avoir plusieurs formes (sphériques, bâtonnets, fibres, tissées...), différentes tailles (du mètre au nanomètre), différentes compositions (verre, minéral, carbone, végétal) et différents taux d'incorporation (jusqu'à 70 %).

Tout ceci offre d'énormes possibilités pour mettre sur le marché le composite qui correspond le mieux aux besoins, mais complexifie encore plus le recyclage car souvent les charges, polymères, additifs ne sont pas interchangeables, voire sont incompatibles entre eux, ce qui multiplie donc les difficultés.

Durée de vie (notion de fonction ?)

Un recyclage bien connu et assez maîtrisé est celui des bouteilles en plastique de type eau minérale ou soda. Le polymère utilisé est le même pour tous, à savoir le poly(éthylène téréphtalate) (PET) non chargé. La durée de vie est en moyenne de quelques mois (entre la fabrication de la bouteille, le remplissage, la distribution, la vente, l'utilisation, la collecte et le recyclage). Vous pouvez ainsi mettre sur place des filières de recyclage matière qui peuvent s'appuyer sur des caractéristiques matière qui ne vont pas ou peu évoluer, et donc trouver des partenaires aval qui peuvent réutiliser une matière avec des caractéristiques reproductibles et connues (textile ou réemploi en dilution avec de la matière neuve pour la mise en forme de nouvelles bouteilles).

Ceci est totalement différent pour des produits avec une durée de vie plus longue et avec des fonctions et prix disparates : un fer à repasser, trois ans ; un aspirateur, dix ans ; un réfrigérateur, vingt ans... et une voiture, quinze ans en moyenne en Europe. Les qualités esthétiques, usuelles, techniques de ces objets ne sont pas égales d'un appareil à un autre et la composition pour une même pièce ne sera donc pas identique. De plus, pensez que pour un pare-chocs par exemple, vous utiliserez exactement la même matière pour cette fonction quinze ans après est une négation du progrès... Les matières ne sont plus les mêmes pour des raisons de cahiers des charges, de prix, de procédés... Le recyclage ISO fonction n'est applicable que pour des produits à durée de vie relativement courte.

Fin de vie « propriétaire » ou pas ?

Plusieurs exemples existent de recyclage de pièces plastiques « fin de vie » pris en charge par l'entreprise ou le secteur qui a mis ces biens sur le marché (éoliennes, avions, containers...) et qui met en place des filières de recyclage aval avec des résultats intéressants, soit parce qu'ils sont en location et que le metteur sur le marché est toujours propriétaire de ce bien, soit parce qu'ils assurent la maintenance du bien durant toute sa durée de vie. Dans ces cas, la composition de la pièce est parfaitement connue par l'industriel et il peut envisager une conception favorisant le traitement du produit en fin de vie et mettre en place celui-ci. Dans le cas de l'automobile, c'est « Monsieur Tout-le-Monde » qui est propriétaire de son véhicule et qui l'a modifié, entretenu... à sa façon.

Bien que chaque constructeur automobile fasse des efforts d'écoconception, il est très difficile pour toute la profession des démolisseurs et broyeurs de valoriser ces efforts et d'identifier les modifications que le véhicule aura subies.

Les acteurs de la « fin de vie »

Sur l'année 2014, presque 1,1 million de VHU ont donc été traités et déclarés officiellement par ce secteur industriel. Il est fréquent de penser que 25 % de VHU ne sont pas enregistrés (démolisseurs non autorisés, ventes hors Europe, déclarations non réalisées...). Les démolisseurs (ou centres VHU) traitent en moyenne trois VHU par jour avec une forte

disparité puisque nombre va jusqu'à dix à quinze pour certains centres. Leur rôle s'est longtemps cantonné à revendre quelques pièces d'occasion localement puis à revendre les carcasses aux broyeurs les plus offrants. Ce sont en majorité des petites PME qui peinent à se mettre en réseau afin de proposer un plus large choix de prestations.

Une fois dépolluée et quelques pièces revendues en occasion ou démontée pour recyclage, la carcasse est vendue au poids aux broyeurs – le prix ne prend pas souvent en compte la composition du VHU et est fortement indexé sur celui de la ferraille dans le monde. Ceci explique en partie les stocks plus ou moins fluctuants de carcasses dans les centres VHU et les résultats en termes de recyclage ou réutilisation. Une forte hausse des prix de la ferraille accompagnée d'une grosse demande des broyeurs... et les taux de recyclage et de réutilisation chutent. Le broyeur récupère donc des carcasses dépolluées avec une composition variable et va déchiqueter ces VHU afin de collecter essentiellement les métaux ferreux et non ferreux. Ces broyeurs sont très souvent intégrés dans de grosses sociétés internationales. Les démolisseurs et broyeurs ont chacun des objectifs de recyclage et de valorisation fixés en France par décret sous menace de se voir retirer leur agrément⁽²⁾ (démolisseurs : 3,5 et 5 % ; broyeurs : 3,5 et 6 %).

Il est à noter que la filière de recyclage des VHU en France n'est pas financée par une taxe ou écocontribution à l'achat du véhicule ; ce qui n'est pas le cas en Autriche, aux Pays-Bas et en Suisse ou pour d'autres secteurs industriels (équipements électriques ou électroniques : 13 € par réfrigérateur neuf en France, ou pneu de 2^e monte par exemple). Les pays ayant fait le choix d'une taxe à l'achat du véhicule neuf ont de meilleurs résultats au global et surtout en termes de recyclage dans les centres VHU favorisant plus de démontage manuel des pièces mono-matières (les coûts de main d'œuvre et la logistique sont pris en charge en partie par cette taxe).

Un autre acteur important dans la filière de recyclage des plastiques fin de vie est le recycleur ou « compoundeur » de plastiques. Celui qui récupère les pièces démontées en mono-matière ou le concentré de plastique va faire avec ces « déchets » une matière première secondaire pouvant être utilisée par différents secteurs industriels. Il doit donc connaître le fonctionnement des différentes filières amont et aval. ce sont souvent des PME et seuls quelques sites sont intégrés à des groupes internationaux.

Quelles techniques pour recycler les plastiques ?

Les plastiques sont souvent des matériaux ayant une structure carbonée linéaire ou ramifiée et, suivant les polymères concernés, des atomes d'oxygène ou d'azote pour les plus grandes familles et donc différents types de liaisons entre ces atomes. Ceci ne fait pas une panoplie importante et limite le nombre de « signatures » spécifiques par analyse. Dans l'automobile, un grand nombre de plastiques sont de couleur noire, ce qui limite aussi l'identification du polymère par analyse spectroscopique, le faisceau source étant absorbé en grande partie par l'échantillon noir. Ces polymères ont une densité relativement proche, comprise entre 0,9 et 1,5 t/m³, et des propriétés électriques isolantes similaires. Ils peuvent aussi voir leurs caractéristiques propres évoluer si on leur incorpore une charge à différents taux (talc, carbonate, fibres de verre...), ce qui multiplie les difficultés pour les trier.

Nous avons vu précédemment qu'un grand nombre des plastiques très diversifiés se retrouvent dans les résidus de

broyage avec les tissus, le bois, la mousse des sièges, etc., le tout après dix-sept ans de service et un certain nombre d'opérations industrielles (démontage, transport, broyage, stockage...) qui peuvent polluer ou altérer la surface des polymères à trier et rendre aussi délicat le tri par des techniques d'analyses de surface à grande vitesse – nous parlons de milliers de tonnes de morceaux broyés de quelques cm² à trier... Aussi, si nous croisons densité particulière/volume à traiter/facilité à être réutilisé..., la technique la plus utilisée est la flottaison : les polyoléfinés (PE et PP) sont les seuls plastiques à avoir une densité inférieure à 1 kg/m³ et ce, même chargés jusqu'à 12 %. Ce sont les polymères les plus utilisés et ils ne nécessitent pas de conditions particulières pour être recyclés (séchage, température...), mais ceci limite au grand maximum à moins de 50 % des plastiques utilisés. D'autres techniques de tri existent en complément ou sont actuellement en tests (optique, laser, traçage chimique des matériaux...). Le mélange restant pourrait aussi avantageusement être préparé (taille, composition...) pour être valorisé énergétiquement plutôt que d'être envoyé en centre d'enfouissement.

Nous obtenons donc à ce moment un concentré de polymère mono-matériau à environ 90 %. Pour l'affiner, le recycleur (ou compoundeur) qui récupère ce produit sous forme de broyats de quelques cm² va le rebroyer plus finement, laver ces broyats, les refondre et les additiver lors d'une phase d'extrusion pour obtenir des granulés similaires à de la matière vierge et utilisables directement par différentes industries. Toute la difficulté du recycleur est de connaître les spécificités de son client (procédé machine, procédé pièce, cahier des charges...) et de savoir comment y répondre par le biais de charges ou d'additifs ajoutés lors de la phase d'extrusion et de mise en œuvre. Il faut alors de solides connaissances en chimie des polymères pour recycler un plastique qui a vécu dix-sept ans et le remettre au niveau des exigences actuelles. Par exemple, nous utilisons maintenant des matériaux dix fois plus fluides qu'il y a vingt ans pour mouler des pare-chocs (temps de cycle, puissance des presses, épaisseur des pièces...). Il serait illusoire de penser que nous pourrions réutiliser des matériaux avec des fluidités si basses dans des conceptions actuelles. Il faudra donc modifier la fluidité de ces recyclés pour envisager de les réutiliser.

D'une manière générale, l'ensemble des recycleurs filtrent leurs matières recyclées à hauteur de 200 µm en moyenne, ceci pour éliminer les dernières traces de paillettes peinture, de végétaux, d'infondus divers. Cette filtration écarte d'office tout matériau chargé avec des fibres (colmatage des filtres). Aussi, quand nous parlons de matière recyclée fin de vie automobile, il faut essentiellement parler de polyoléfinés chargés maximum à 12 % avec des minéraux type talc, carbonate...

Les matériaux

Nous avons pour simplifier trois catégories de polymères en fin de vie : les thermoplastiques, les thermodurs et les composites.

En ce qui concerne les thermoplastiques, ne sont recyclés essentiellement que les polyoléfinés (PP et PE) avec une particularité : ce sont des polymères incompatibles dès que vous avez plus de 5 % de l'un dans l'autre. Si dans le broyé qu'il est envisagé de compounder avec une extrudeuse il y a plus de 5 % de l'un dans l'autre, la matière plastique obtenue présente de très faibles caractéristiques techniques. Aussi est-il nécessaire de diminuer ce pourcentage, ou bien d'ajouter un compatibilisant qui va rendre miscible le PE avec le PP

et permettre d'obtenir un plastique avec de bonnes propriétés techniques [3-4].

Très peu de thermodurs sont recyclés en fin de vie. Les quelques procédés existants sont au niveau du pilote et sont peu viables économiquement (thermolyse, solvolysé...). Cela nécessiterait surtout de trier ces matériaux dans les résidus de broyage... il n'y a pas de solution technico-économique.

Dans le cas des composites, si la matrice est de type thermodur, le composite ne sera pas recyclé. S'il s'agit de polyoléfine et que la charge est composée de minéraux à un taux inférieur de 12 %, il peut être recyclé.

La réglementation

Le dernier point est réglementaire : l'ensemble des substances chimiques commercialisées en Europe doit répondre au règlement REACH (Registration, Evaluation and Autorisation of Chemicals) [5-6]. Pour simplifier, ce règlement fait passer en évaluation toxicologique l'ensemble des substances chimiques commercialisées en Europe jusqu'à un volume de 1 t/an. Les substances qui seront considérées comme toxiques ou dangereuses ne devront plus être utilisées pour faire de nouvelles pièces. Cette liste évolue régulièrement en fonction des évaluations réalisées.

Premier problème : des substances que l'on utilisait il y a dix ans peuvent, suite à évaluation toxicologique, s'avérer dangereuses. Nos matières qui ont quinze à dix-sept ans peuvent en contenir... Que fait-on ?

Deuxième problème : comment assurer une pérennité de conformité REACH (si conformité suite à analyses par exemple) à des matières dont nous ne connaissons pas la provenance exacte ?

À ce jour, les recycleurs achètent un déchet (non soumis à REACH), le transforment en matière première secondaire, fournissent des fiches de données de sécurité (FDS), mais beaucoup ne le sortent pas officiellement du statut de déchet... sinon il y a obligation de respecter REACH.

Aspect sociétal

Il faut développer les filières de recyclage : il y aura ainsi plus de recyclé sur le marché. Il faut donc en utiliser plus dans les industries, c'est-à-dire que tout le monde dont les différents acheteurs industriels en achètent plus et acceptent de l'acheter à un prix proche du vierge. En effet, si une pièce en recyclé a les mêmes caractéristiques qu'une pièce en vierge, pourquoi la matière recyclée serait-elle moins chère ?

Pour développer les filières de recyclage, il faut aussi que le recyclé ne se cantonne pas à des produits « bas de gamme » (faibles caractéristiques, faible prix, faible valeur ajoutée...) mais accède à des produits « haut de gamme ». Il faut que le plastique recyclé prenne la place du plastique vierge sinon « M. Tout-le-Monde » va être contraint d'acheter chaque année vingt pots de fleurs et cinq bancs en polymère recyclé dont il ne sera quoi faire...

Pour conclure sur les freins au développement du recyclé, nous avons vu que, techniquement, tous les plastiques en fin de vie n'étaient pas recyclables. L'investissement pour recycler ce qui est recyclable est conséquent, que ce soit *via* le démontage de pièces mono-matériau (démonter, stocker, broyer et expédier) ou *via* le tri après broyage (broyer, stocker, trier et expédier). Les recycleurs ont besoin d'ingénieurs compétents dans le domaine de la chimie des polymères et de commerciaux qui connaissent bien ses clients. L'approche réglementaire pour la prise en compte des recyclés dans

REACH va être une étape importante pour le déploiement des filières de recyclage en Europe. Globalement, toute la filière de recyclage VHU doit monter en puissance pour être capable de proposer des matières recyclées pouvant rivaliser avec des matières vierges, tant sur un point de vue technique qu'économique.

Conclusions et perspectives

Le constat listé ici n'est pas nouveau et les résultats de recyclage des VHU et des plastiques « fin de vie » s'améliorent chaque année, mais nous sommes dans une phase où il nous faut lever les points de blocage pour continuer à avancer.

La réglementation

Il faut que les plastiques recyclés soient inclus dans REACH à la prochaine réouverture du règlement (en 2017 ? 2018 ?), et ce de façon pragmatique. Il faudra améliorer la traçabilité, améliorer les conditions de travail des salariés de la filière, faire des analyses... ; cela rassurera le consommateur final, mais il faudra autoriser certaines substances dans les plastiques recyclés à des taux très faibles, sinon il n'y aura plus de recyclage « fin de vie » en Europe.

Le décret 2016/703 impose aux garagistes de proposer des pièces détachées d'occasion à leurs clients dès le 1^{er} janvier 2017. Sont concernés les pièces de carrosserie amovibles, les vitrages non collés, les pièces optiques, ainsi que certaines pièces mécaniques ou électroniques comme les moteurs, boîtes de vitesses et organes de transmission. Cela va permettre aux démolisseurs de vendre plus de pièces démontées sur les VHU.

Pour augmenter les volumes, il faut que l'ensemble des VHU passe dans des centres agréés afin ne pas perdre 20 à 25 % de véhicules « fin de vie » traités sans aucune traçabilité et en dépit de règles environnementales et sociales imposées aux centres agréés. Il va par contre falloir plus de traçabilité, plus de protection sanitaire des salariés, plus d'analyses et un catalogue de pièces de rechange plus important.

La technique

• **Filière aval (centre VHU/broyeur)** : faut-il démonter au maximum puis broyer le reste, ou tout broyer et trier après ? La vérité doit être au milieu et c'est l'équation économique qui fera pencher la balance d'un côté ou de l'autre. Sans écotaxe, cette balance bouge au gré du prix du pétrole et de la ferraille. Ceci dit, il faut se concentrer sur les gros volumes de plastiques et ceux qui sont recyclables réellement, donc, dans un premier temps, optimiser le recyclage des polyoléfinés et valoriser énergétiquement les autres plastiques plutôt que de les enfouir.

• **Filière amont (recycleur)** : il faut des chimistes, des ingénieurs et des commerciaux chez les recycleurs pour pouvoir analyser les entrants et les sortants du procédé, assurer la conformité à la réglementation, optimiser ce procédé et être capable de choisir la bonne chimie à appliquer au moment de l'extrusion pour optimiser la matière recyclée.

Pour cela, il semble inéluctable que l'ensemble de la filière doit se professionnaliser. Plus de la moitié des 1 600 centres VHU en France n'ont aucune certification et beaucoup de VHU sont traités dans des « casses » sauvages. Pour utiliser facilement le logiciel IDIS (logiciel international d'aide au démantèlement des véhicules documenté par tous les

constructeurs), avoir un catalogue complet de pièces détachées d'occasion, avoir du poids face aux broyeurs lorsque le démantèlement est correctement fait..., il faut que les démolisseurs se rapprochent en réseau – environ 70 % des centres VHU n'appartiennent actuellement à aucun réseau.

Les broyeurs doivent continuer à développer leurs compétences et investissements dans le tri des plastiques en se concentrant dans un premier temps sur les polyoléfinés. Il faut mettre moins de plastiques en enfouissement et favoriser le recyclage, mais aussi la valorisation énergétique.

Les recycleurs doivent avoir dans leurs équipes des ingénieurs et chimistes pour assurer un niveau de performances élevé et pérenne des recyclés mis au point. Cela passera aussi peut-être par des rapprochements de recycleurs, mais également par des travaux scientifiques avec des laboratoires universitaires car le milieu industriel évoluant sans cesse, les matériaux et par conséquent les recyclés évoluent aussi... Il faut chercher en permanence de nouvelles solutions pour pouvoir concurrencer les plastiques vierges avec ces nouvelles matières premières secondaires. Cela passera sans doute par une maîtrise des procédés de purification (lavage, densimétrie...) et de l'extrusion réactive, des connaissances pointues des additifs, de la chimie des polymères et de l'analyse pour rassurer les clients industriels et le client final.

D'un point de vue général, il faut que l'approche « utilisation de matière recyclée fin de vie » ne soit plus vue uniquement du côté économique – « *J'utiliserai du recyclé parce que cela sera moins cher* » –, mais comme une vraie alternative aux matières vierges avec une vraie valeur ajoutée : elle est recyclée et donc elle n'utilise pas de ressources naturelles !

Équipementiers et constructeurs doivent faire attention aux nouveaux matériaux plastiques utilisés dans les véhicules afin de ne pas avoir d'impacts négatifs sur les filières de recyclage existantes, en prévoyant, par exemple, l'utilisation de recyclé dans ces nouveaux matériaux... qui sont composites pour la plupart.

Enfin, il faut que l'utilisateur final, c'est-à-dire nous tous, considère le plastique recyclé comme une vraie matière première secondaire, qui n'est secondaire que parce qu'elle a une seconde vie.

Notes et références

- (1) Les « divers » (4 % du poids du VHU) constitués des pots catalytiques, des faisceaux électriques, de la peinture et de textiles ont des taux qui oscillent entre 60 et 100 %, avec une moyenne aux alentours de 56 %. Le verre (3 % du poids du véhicule) est lui recyclé/valorisé à 40 %.
- (2) L'agrément ne demande pas que des objectifs de recyclage et de valorisation mais a aussi de nombreuses exigences en termes d'installations industrielles (étanchéité des sols, traitement des effluents, etc.).
- [1] PlasticsEurope, *Plastics – the Facts 2016. An analysis of European plastics production, demand and waste data*, www.plasticseurope.org/documents/document/20161014113313-plastics_the_facts_2016_final_version.pdf
- [2] Ademe, *Rapport annuel de l'Observatoire de la filière des véhicules hors d'usage. Données 2014*, www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/observatoire_vhu_2014_201610_rapport_annuel.pdf
- [3] Viot F., Réflexions autour du recyclage des plastiques. Présentation d'un exemple concret : le polypropylène fin de vie, In *Impact environnemental et sociétal des matières plastiques*, Lavoisier, 2014, chap. 11, p. 299-309.
- [4] Massardier V., Compatibilité des matières plastiques. État de l'art, 2001, RECORD, www.record-net.org/storage/etudes/00-0904-1A/rapport/Rapport_record00-0904_1A.pdf
- [5] Directive REACH n° 1907/2006 EU.
- [6] ECHA, *Guidance for monomers and polymers. Guidance for the implementation of REACH*, 2012, https://echa.europa.eu/documents/10162/23036412/polymers_en.pdf



Frédéric Viot

est responsable Écoconception et Recyclage, Plastic Omnium Sigmatech*, et président de CREER (Club de Recherche : Excellence en Écoconception et Recyclage).

* Plastic Omnium Sigmatech, Avenue du bois des Vernes, F-01150 Sainte-Julie.
Courriel : fviot@plasticomnium.com

Dispersions de colloïdes polymères fonctionnels, stimulables pour des applications avancées

Maud Save, Valérie Héroguez et Éric Cloutet

Résumé	La synthèse et l'utilisation de dispersions de colloïdes polymères fonctionnels suscitent un intérêt académique et industriel toujours croissant. Cet article met l'accent sur la richesse et la créativité de la chimie de polymérisation en milieux dispersés à produire des particules (multi)fonctionnelles stimulables à l'architecture et à la structure chimique parfaitement bien contrôlées. À travers quelques exemples dans le champ des matériaux, de la santé et de l'optoélectronique, cette revue s'attache à montrer les avancées dans ce domaine et les perspectives pour le futur.
Mots-clés	Particules, colloïdes, milieux dispersés, polymères, matériaux stimulables, optoélectronique, santé, ROMP, polymérisation radicalaire, microgels.
Abstract	Dispersion of responsive functional polymer colloids for advanced applications The synthesis and the use of dispersion of functional polymer colloids are currently the subject of an ever-growing interest in academic and industrial fields. This article emphasizes on richness and creativity of the polymerization in dispersed media to produce stimuli responsive (multi)functional particles with controlled architecture and chemical structure. Through some selected examples dealing with the fields of materials, health and optoelectronic, this review presents the progress in this field and some of the pending challenges.
Keywords	Particles, colloids, dispersed media, polymers, stimuli responsive materials, optoelectronics, health, ROMP, free radical polymerization, microgels.

Introduction et procédés de synthèse de colloïdes polymères

Un système biphasique de particules solides dispersées dans une phase continue de composition différente de la phase dispersée est appelée dispersion colloïdale. La stabilité d'une dispersion colloïdale résulte de l'équilibre entre les interactions attractives et les interactions répulsives qui s'exercent sur les particules. La stabilité d'une dispersion colloïdale est un critère important pour limiter tout phénomène de sédimentation, d'agrégation ou de coagulation irréversible des particules. La nature sait parfaitement produire des suspensions colloïdales ; le lait est un parfait exemple d'une dispersion colloïdale de globules gras dans l'eau. Les colloïdes polymères sont des particules polymères de tailles microniques ou submicroniques dispersées dans une phase continue aqueuse, hydroalcoolique ou organique. Ces dispersions colloïdales sont aussi communément nommées latex. Le caoutchouc naturel, utilisé depuis le XV^e siècle par les Amérindiens, provient de la coagulation du latex naturel sécrété par des végétaux, principalement l'*Hevea brasiliensis*, et contient des colloïdes à base de poly(isoprène) (poly(2-méthyl-1,3-butadiène)) dispersés dans l'eau. Depuis le début du XX^e siècle, les chimistes ont développé des latex synthétiques par différents procédés de polymérisation afin de satisfaire les besoins de l'industrie du caoutchouc et de répondre au développement de l'automobile et des pneumatiques. Parmi ces différents procédés de synthèse, nous pouvons citer les procédés de polymérisation en émulsion, en suspension,

en miniémulsion, en dispersion, par précipitation, et enfin en microémulsion (voir *tableau*).

La technique de polymérisation la plus utilisée dans ces procédés est la polymérisation radicalaire, mais d'autres types de polymérisation comme la polymérisation ionique ou la polymérisation par métathèse ont également été mis en place dans ces procédés de polymérisation en milieu dispersé sur la base d'une phase continue aqueuse ou organique [1]. Les différents procédés de polymérisation en milieu dispersé se différencient principalement par l'état initial du monomère dans la phase continue (système mono- ou biphasique), par le mécanisme de formation des particules (étape initiale de nucléation), par la nature de la phase continue, et conduisent à des gammes de tailles de particules différentes (*figure 1*).

Le procédé de polymérisation en émulsion, rationalisé théoriquement dans les années 1948 par Smith et Ewart, est le procédé le plus largement utilisé industriellement pour la synthèse de latex car il permet de synthétiser des polymères hydrophobes de masse molaire élevée directement dans une phase aqueuse continue, favorisant le contrôle de l'exothermie et la récupération d'une dispersion fluide [1]. Les latex synthétiques forment aujourd'hui une famille extrêmement variée, dotée de propriétés spécifiques largement exploitées dans des secteurs industriels tels que les peintures, encres, adhésifs, papiers, textiles, revêtements protecteurs, élastomères ou matériaux du génie civil. La modulation des propriétés thermomécaniques et de filmification de ces colloïdes polymères a été possible grâce à une sélection judicieuse

Les principaux procédés de polymérisation en milieu dispersé pour la synthèse de colloïdes polymères.

Procédé	Phase continue	Solubilité amorceur	État initial	Diamètre moyen des particules de la dispersion colloïdale finale
Émulsion	Eau	Hydrosoluble	Gouttes de monomère (> 1 µm)	0,25-0,7 µm
Précipitation/Dispersion	Eau ou solvant organique	Soluble dans la phase continue	Monomère soluble	0,2-5 µm
Miniémulsion	Eau	Oléosoluble ou hydrosoluble	Gouttelettes de monomère divisées (< 0,5 µm)	0,2-0,7 µm
Suspension	Eau	Oléosoluble	Gouttes de monomère (> 1 µm)	> 10 µm

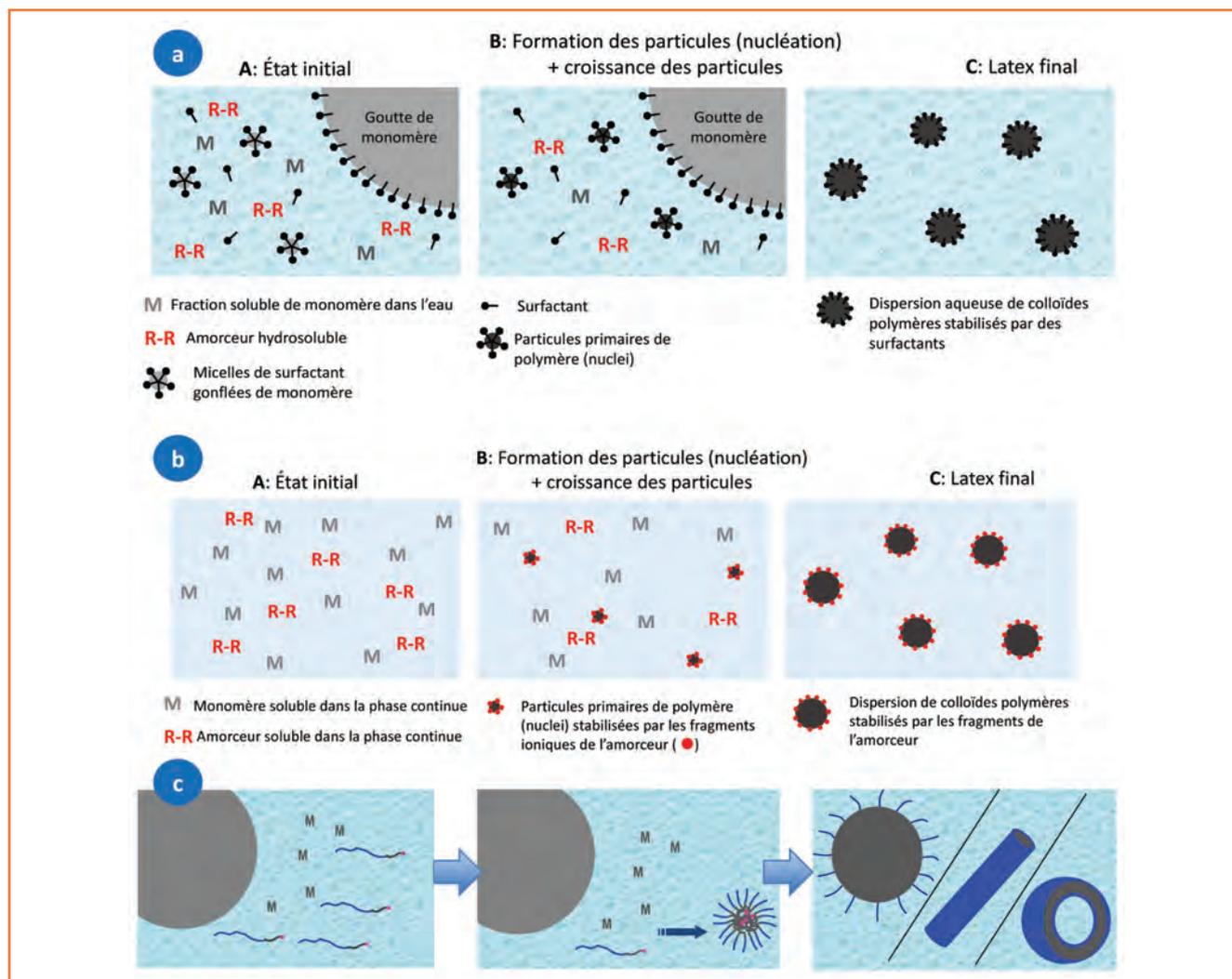


Figure 1 - Schémas des procédés de polymérisation pour la synthèse de colloïdes polymères par polymérisation en milieu dispersé : a) procédé de polymérisation en émulsion dont l'état initial est biphasique (gouttes de monomères dispersées en phase aqueuse) ; b) par précipitation à partir d'un état initial monophasique ; c) induit par autoassemblage de copolymères à blocs produisant des colloïdes de type sphères pleines ou fibres ou vésicules.

de la structure chimique des monomères engagés dans la polymérisation afin d'associer leurs propriétés antagonistes dans une même particule au travers soit d'un copolymère statistique (enchaînement aléatoire de monomères dans une même chaîne polymère), soit de mélanges de polymères au sein de particules sphériques multi-compartmentées (cœur-écorce, blobs), ou encore d'assemblages de copolymères à blocs dans des particules isotropes (sphères cœur-écorce, vésicules) ou anisotropes (fibres, micelles vermiculaires).

L'émergence de domaines nécessitant des technologies avancées, tels que la nanomédecine (diagnostic, encapsulation et délivrance d'actifs, biocapteur, imagerie), la pharmacologie, la cosmétologie, la catalyse, l'électronique, les systèmes optiques, a imposé une évolution vers la synthèse de colloïdes encore plus élaborés pour répondre aux multiples fonctions requises dans ces applications de haute valeur ajoutée (figure 2). Les chimistes ont fait preuve d'une créativité remarquable pour élaborer des colloïdes polymères

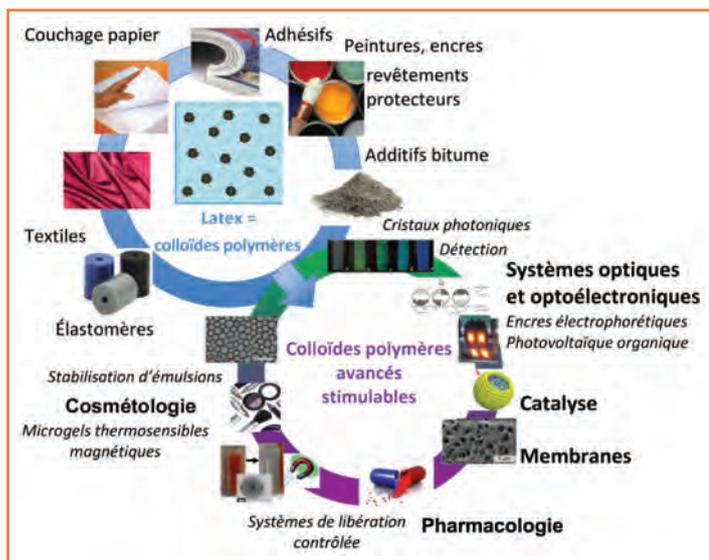


Figure 2 - Domaines d'application des colloïdes polymères synthétisés par polymérisation en milieu dispersé.

toujours plus performants allié à un effort particulier pour caractériser les propriétés de ces matériaux polymères en lien avec l'application recherchée. Le champ des colloïdes polymères pour les applications citées précédemment est très vaste et il faut noter que les dispersions de colloïdes polymères peuvent être préparées par une myriade d'autres procédés que la polymérisation en milieu dispersé. Ces procédés nécessitent néanmoins la synthèse préalable des polymères, leur purification, puis leur mise en suspension dans une phase continue, par exemple par autoassemblage, nanoprécipitation ou inversion de phase.

Dans cet article, nous nous limiterons à présenter des exemples de synthèses directes de dispersions colloïdales pour illustrer la richesse de la chimie de polymérisation en milieu dispersé à produire des particules multifonctionnelles. Par un contrôle précis de la synthèse macromoléculaire, plusieurs leviers permettent d'introduire une fonctionnalité spécifique au sein du colloïde polymère en fonction de la propriété visée. La chimie de surface des colloïdes est modulable par des réactions de post-greffage ou par un contrôle de la structure et du caractère amphiphile des macromolécules. Un contrôle de la structure chimique et de l'architecture (masse molaire, copolymères à blocs) des chaînes polymères formant le cœur de la particule permet un contrôle des propriétés thermomécaniques ou électroniques et ouvre la voie vers des colloïdes stimulables. Enfin, l'introduction contrôlée de nanoparticules inorganiques peut conférer aux colloïdes des propriétés supplémentaires.

Les colloïdes stimulables

Les polymères stimulables sont une classe de polymères qui ont fait l'objet d'un intérêt croissant au cours de la dernière décennie car leurs propriétés en solution aqueuse peuvent être modulées soit par un stimulus physico-chimique tel que la température, le pH, la force ionique, soit par un stimulus chimique à travers l'interaction avec une molécule spécifique, soit par un champ électromagnétique [2-3]. Parmi cette classe de polymères stimulables, les polymères thermosensibles voient leur conformation modifiée par un changement de température [3]. Selon la structure chimique de l'unité monomère, le changement de température favorise des

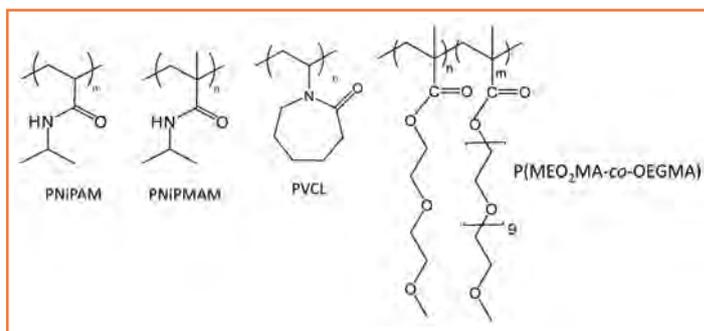


Figure 3 - Exemples de structures des principaux polymères formant les microgels thermosensibles : poly((méth)acrylamide de N-isopropyle) (PNiP(M)AM), poly(N-vinylcaprolactame) (PVCL), copolymère statistique de méthacrylate de di(éthylène glycol) méthyl éther et de méthacrylate d'oligo(éthylène glycol) méthyl éther P(MEO₂MA-co-OEGMA).

interactions polymère-polymère au lieu des interactions favorables polymère-solvant. Pour les polymères présentant une température critique de solubilité dans l'eau (« lower critical solution temperature », LCST), les interactions polymère-eau sont prédominantes à des températures inférieures à cette LCST, principalement par liaisons hydrogène, alors que ces interactions sont rompues pour des températures supérieures à la LCST au profit d'interactions polymère-polymère qui induisent une précipitation des macromolécules. Les polymères à UCST (« upper critical solubility temperature ») présentent un diagramme de phase inversé. De nombreux polymères présentent cette propriété. Le poly(N-isopropylacrylamide), présentant une LCST proche de la température physiologique (32-37 °C), a été un des polymères thermosensibles synthétisés par polymérisation radicalaire les plus étudiés, mais plus récemment, des polymères thermosensibles comme la poly(N-vinylcaprolactame) (PVCL) [4] ou les copolymères de type poly((méth)acrylate d'oligo(éthylène glycol)) (P(OEG)(M)A) [5-6] sont également intéressants pour leur caractère biocompatible (figure 3).

La chimie des polymères offre la possibilité d'associer plusieurs unités monomères dans une même chaîne de copolymère, ce qui ouvre un champ de combinaisons multiples vers des polymères multi-stimulables répondant à plusieurs paramètres physico-chimiques tels que la température, le pH, la force ionique, la lumière ou un champ électromagnétique. Lorsque ces polymères sont synthétisés en milieu aqueux dispersé en présence d'un réticulant (une molécule di- ou plurifonctionnelle), les particules colloïdales formées d'un réseau tridimensionnel de chaînes polymères réticulées peuvent être synthétisées directement en phase aqueuse ou hydroalcoolique par polymérisation en émulsion ou par précipitation [7-8]. Ces particules, nommées microgels stimulables, de diamètre compris entre 0,2 et 50 μm, ont un fort potentiel d'application par leur capacité à gonfler ou à se contracter de manière réversible sous l'action d'un stimulus tel que la température (figure 4) [9]. De manière générale, ces microgels sont synthétisés à des taux de solide assez faibles, inférieurs à 5 % massique, afin de limiter une gélification macroscopique par la réticulation de toutes les chaînes polymères. Il est à noter que des chimistes ont su contourner ce problème grâce à un contrôle de la chimie des polymères pour autoriser la synthèse directe de ces microgels à des taux de solide pouvant atteindre 20 % massique dans l'eau (figure 4) [9].

La stratégie employée consiste à utiliser un polymère hydrosoluble très réactif vis-à-vis de la polymérisation radicalaire afin de former *in situ* des copolymères amphiphiles

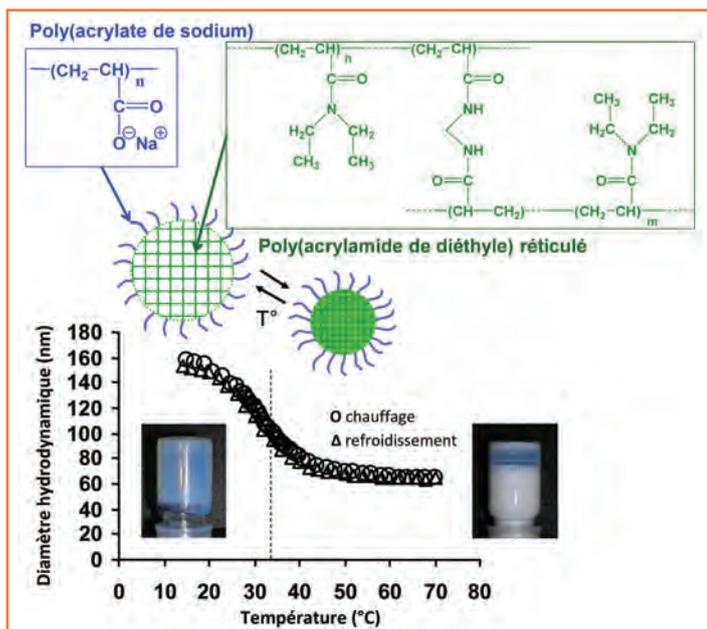


Figure 4 - Évolution du diamètre hydrodynamique de microgels thermosensibles et photo de la dispersion colloïdale synthétisée directement à 20 % de taux de solide dans l'eau (adapté de [9]).

capables de s'autoassembler sous forme de micelles en phase aqueuse simultanément à la croissance des chaînes par polymérisation radicalaire contrôlée (figure 1) [10-11]. La formation du réseau tridimensionnel de polymère par copolymérisation du monomère et du réticulant est donc localisée au sein des particules primaires (micelles) dès la phase de nucléation, puis au sein des particules en croissance stabilisées par le polymère hydrophile en couronne [9, 12]. Ce procédé permet également de fonctionnaliser directement la surface des microgels par une couronne hydrophile d'un polymère neutre [12], anionique [13] ou cationique [14] à la surface des microgels thermosensibles.

Ce concept de synthèse de colloïdes en milieu dispersé par autoassemblage induit par la polymérisation (« polymerization-induced self-assembly », PISA) a émergé depuis une dizaine d'années [15-16] grâce à la mise en place de la polymérisation radicalaire contrôlée dans les procédés de polymérisation en émulsion ou en dispersion en utilisant un polymère soluble dans la phase continue comme agent de contrôle et stabilisant [10-11]. Par un contrôle précis de la longueur des blocs hydrophiles et hydrophobes, le mécanisme PISA offre la possibilité de synthétiser des colloïdes de morphologies variées allant de sphères à des vésicules en passant par des particules cylindriques (fibres) (figure 1) [10-11].

Lorsque des fonctions ionisables sont introduites dans la structure du polymère formant le microgel, la transition volumique peut être par exemple modulée par les deux stimuli que sont la température et le pH puisqu'une variation du taux d'ionisation modifie le changement de conformation des chaînes et donc la valeur de la température de transition volumique, ainsi que le taux de gonflement des microgels par une variation de la pression osmotique [6, 17]. Par un choix judicieux du comonomère utilisé lors de la synthèse des colloïdes par polymérisation en milieu aqueux dispersé, un gonflement réversible des microgels peut être provoqué par simple introduction de dioxyde de carbone dans la dispersion aqueuse produisant l'acide carbonique protonant les fonctions amine tertiaire en fonctions hydrogencarbonate de méthacrylamide de propyl diméthylammonium [18]. Ces colloïdes stimulables agissent comme une éponge et la diffusion ou l'expulsion de l'eau au sein de leur réseau induit une variation réversible de la taille mais également de la balance hydrophile/hydrophobe. Les dispersions colloïdales stimulables sont également un moyen de gérer par un simple changement de température la transition d'un fluide liquide vers un fluide visqueux selon la fraction volumique et le diamètre des particules (ex. figures 4 et 5D). Par une maîtrise parfaite de la chimie colloïdale, il est possible de promouvoir une transition sol-gel dans des solvants non polaires par un changement de morphologie (fibres/sphères) induit par la température pour

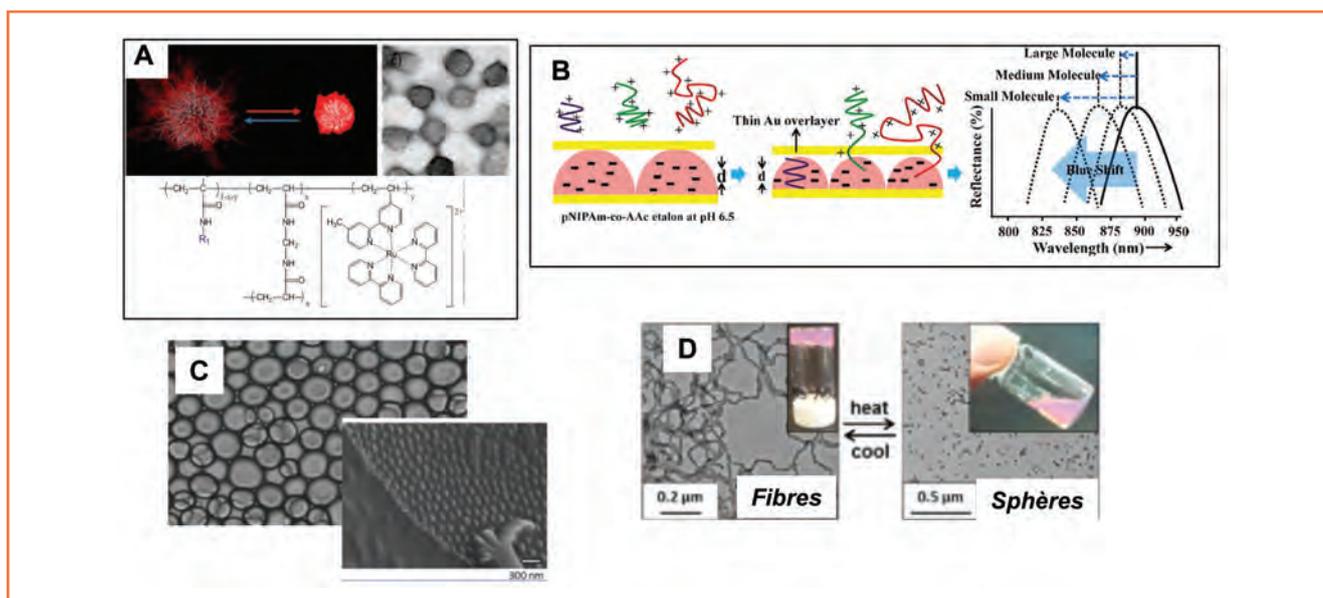


Figure 5 - Exemples de l'intérêt de la contraction volumique de microgels thermo-stimulables induite par une variation de température sur différents phénomènes : (A) l'amplification d'une luminescence chimique (adapté de [22]), (B) la détection de polycations par un système optique (adapté de [23]), (C) la stabilisation ou déstabilisation d'émulsions directes huile dans eau de type Pickering (adapté de [24]). L'image (D) montre comment le changement de morphologie de colloïdes induit par la température conduit à une transition sol-gel (adapté de [19]).

des colloïdes de copolymères diblocs (voir plus haut la synthèse de colloïdes par procédé PISA) [19]. Ces propriétés spécifiques ont été mises à profit dans le domaine des matériaux dits « intelligents » ou « stimulables » et nous citons ici quelques exemples.

Dans le cadre de matériaux optiquement actifs, la transition volumique réversible induite par des stimuli tels que la température, le pH, la salinité, permet de moduler la réponse optique de matériaux. Les microgels thermo-stimulables directement synthétisés en milieu aqueux dispersé par polymérisation par précipitation présentent une distribution de tailles de particules très étroite autorisant la formation de cristaux colloïdaux, c'est-à-dire un assemblage organisé de colloïdes en une structure périodique sur le modèle de cristaux d'atomes mais à une échelle de taille supérieure. La modulation du diamètre de microgels thermo-stimulables a été par exemple mise à profit pour modifier par un simple changement de température les caractéristiques du cristal colloïdal et ainsi la longueur d'onde de diffraction (loi de Bragg) [20-21]. La contraction ou l'expansion volumique des microgels provoquée par une variation de température est également intéressante pour contrôler la distance inter-chaines au cœur du colloïde. Par un greffage covalent de molécules photoactives sur les macromolécules du microgel, la contraction ou l'expansion volumique est alors efficace pour moduler la distance entre les sites actifs et ainsi modifier l'intensité lumineuse émise par la molécule photoactive. Différents nanosystèmes optiques sensibles à la température ont été proposés à partir des colloïdes de type microgels thermosensibles. Par exemple, ces microgels sont de parfaits amplificateurs du signal de luminescence chimique électrogénérée grâce à la diminution drastique de la distance inter-complexes de ruthénium greffés sur le poly(*N*-isopropyl acrylamide) suite à l'effondrement des macromolécules lors de la contraction volumique du microgel pour une température supérieure à la LCST du PNIPAM (*figure 3*) [22]. Les microgels stimulables ont été incorporés dans des dispositifs optiques conçus pour la détection de polyélectrolytes [23]. Une couche de microgels est prise en sandwich entre deux feuillets d'or et le spectre de réflectance présente plusieurs signaux dont la longueur d'onde des maxima (λ) dépend de la distance (d) entre les feuillets d'or ($\lambda \sim 2nd \cos\theta$, avec n l'indice de réfraction de la couche diélectrique et θ l'angle de la lumière incidente par rapport à la normale). La modification de la pression osmotique au sein des microgels par interactions électrostatiques entre les charges anioniques présentes au sein des microgels et le polycation à détecter induit une modification du diamètre hydrodynamique des microgels et donc une modification de la distance inter-feuillets provoquant un déplacement de longueur d'onde dans le spectre de réflectance [23].

Le changement de polarité des microgels induit par une variation de température offre également la possibilité de moduler leurs propriétés à l'interface huile-eau par leur capacité à stabiliser de manière efficace des émulsions huile dans eau (émulsions dites de Pickering), puis à provoquer la rupture des émulsions par augmentation de la température [24]. Par une observation au microscope de l'état des gouttes de l'émulsion, il est possible de détecter toute rupture de température, ce qui constitue un moyen de traçabilité pour tout produit qui devrait être conservé à température constante. Des microgels thermosensibles avec un cœur vide ont été spécialement conçus pour fonctionnaliser la surface de membranes de filtration d'eau et ainsi conférer un caractère stimuable pour moduler les phénomènes de perméation [25].

Le couplage de la chimie inorganique et de la chimie des polymères permet d'associer les propriétés des colloïdes polymères à celles de nanoparticules inorganiques de métaux, d'oxydes métalliques ou de semi-conducteurs pour former des colloïdes hybrides aux propriétés avancées. Par ce biais, il est possible par exemple de conférer les propriétés magnétiques de nanoparticules d'oxyde de fer aux microgels thermosensibles (*figure 2*) [17], ou d'apporter des propriétés catalytiques par l'introduction de nanoparticules d'or [26].

Colloïdes fonctionnels pour des applications biomédicales

Un défi majeur de notre société est d'améliorer l'efficacité des traitements médicamenteux de maladies comme le cancer et de réduire leurs effets secondaires indésirables. De nombreuses recherches essaient de relever ce défi par différentes approches et la science des colloïdes polymères trouve une place capitale dans ce domaine pour proposer des solutions thérapeutiques innovantes. En effet, par des synthèses performantes, il est possible de contrôler les caractéristiques colloïdales, la chimie de surface et de cœur pour synthétiser des nanocolloïdes avancés qui favorisent le transport des principes actifs dans le sang tout en limitant leur élimination précoce par le système réticulo-endothélial et en ciblant sélectivement la zone à traiter. La littérature est très riche et très vaste dans ce domaine par la multiplicité des types de vecteurs polymères, de leur synthèse, des différents médicaments transportés et des cibles envisagées. Néanmoins, nous illustrons ici par quelques exemples comment la chimie de polymérisation en milieu dispersé autorise la synthèse directe de colloïdes stimulables par une approche polyvalente permettant une fonctionnalisation de surface par des molécules variées en lien avec la propriété visée.

La chimie des polymères en milieu dispersé est très riche pour concevoir une large palette de colloïdes fonctionnels et stimulables spécifiquement conçus pour des visées thérapeutiques *in vivo*. Un exemple de méthode très efficace pour synthétiser en une étape des colloïdes bien définis, stabilisés par une écorce biocompatible et fonctionnelle, est la copolymérisation par ouverture de cycles par métathèse (ROMP) de dérivés du norbornène avec des macromonomères de POE fonctionnalisés à l'une de leurs extrémités par une entité norbornène et à l'autre bout par des fonctions réactives (R, *figure 6*). Un tel procédé conduit à la formation de chaînes de polycyclohexane porteuses de greffons de POE fonctionnels (*figure 6A*). Réalisées selon un processus de polymérisation en dispersion organique, les chaînes de POE vont servir à stabiliser les particules en croissance et apporteront la furtivité aux particules [27]. Cette stratégie permet d'accéder à une plateforme polyvalente pour la synthèse de colloïdes polymères fonctionnels en modifiant simplement la nature de la molécule fonctionnelle greffée (R) sur le macromonomère norbornène-POE (*figure 6B*) [28-30].

Dans ce domaine de la nanomédecine, visualiser la biodistribution des particules *in vivo* est essentiel pour observer les différentes voies d'internalisation cellulaire et la spécificité du traitement vis-à-vis des cellules cancéreuses ou des cellules saines par exemple [29]. Pour ce faire, les chimistes ont su élaborer des colloïdes polymères multifonctionnels greffés en surface par des fluorophores comme marqueurs et par des molécules bioactives dont le lien covalent pH-stimulable se rompt spécifiquement à un pH inférieur à 7,4 – pH correspondant au milieu plus acide des zones tumorales. Le ciblage spécifique permet de limiter les doses transportées dans

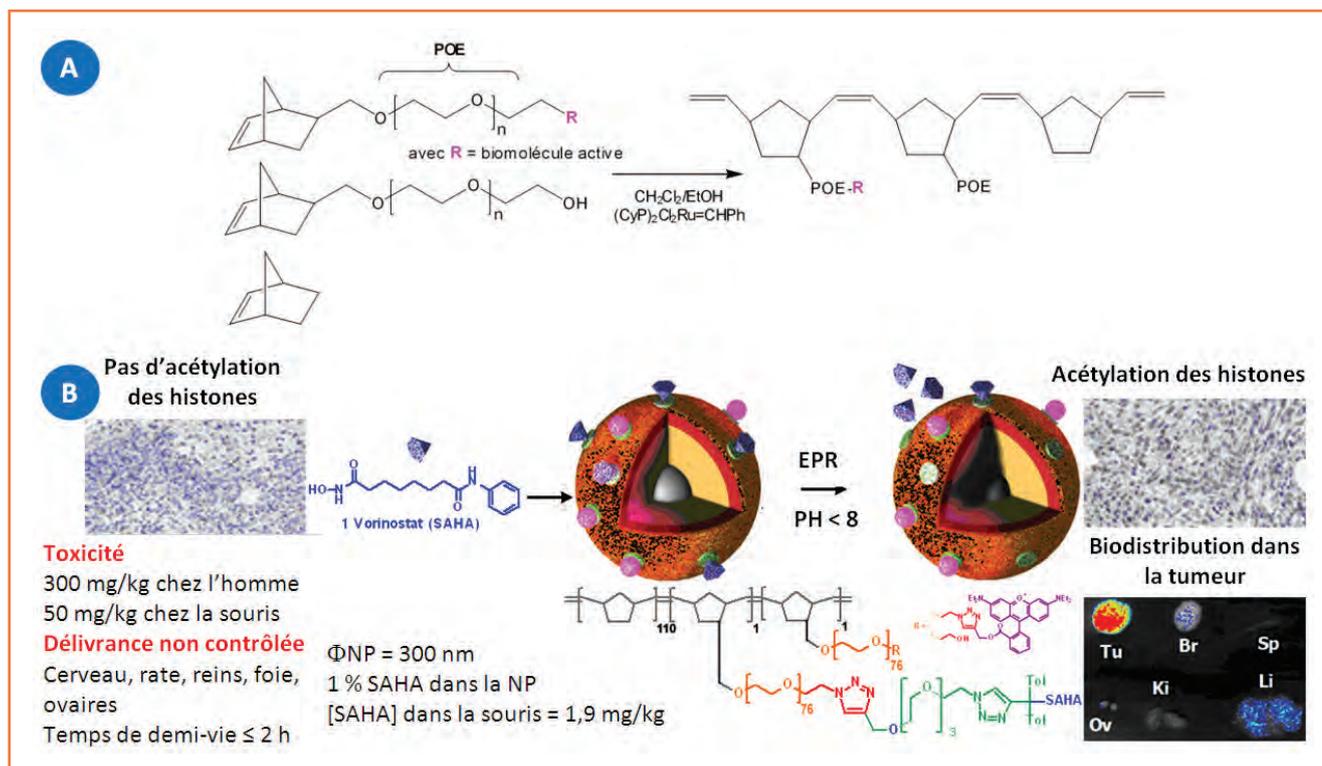


Figure 6 - Méthode de synthèse de colloïdes fonctionnels par polymérisation par ouverture de cycle par métathèse réalisée en dispersion organique (A) et exemple de synthèse de colloïde multifonctionnel pH-stimulable utilisé comme nanovecteur de principe actif (B) (adapté de [30]).

le corps pour réduire leur toxicité tout en exacerbant leur efficacité par une distribution sélective [30].

Il est à noter que les microgels stimulables décrits dans le paragraphe précédent ont un fort potentiel pour des applications dans le domaine biomédical afin d'élaborer des systèmes de transport et délivrance de principes actifs, mais également d'autres types de biomatériaux en lien avec la santé comme des biocapteurs ou des substrats de culture cellulaire [31-34]. En effet, l'intérêt des colloïdes polymères pour le domaine de la santé ne se limite pas aux seuls vecteurs de principes actifs. Ils sont aussi performants pour fonctionnaliser la surface de biomatériaux comme des implants utilisés en chirurgie orthopédique [28]. Il est connu que les implants peuvent déclencher des infections bactériennes et un moyen de contourner ce problème est de fonctionnaliser leur surface. Par exemple, un ancrage covalent de colloïdes polymères fonctionnalisés par un glycopeptide (vancomycine) possédant une activité antibactérienne a prouvé son efficacité dans ce domaine [28].

Des colloïdes fonctionnels pour l'optoélectronique

Les polymères π -conjugués semi-conducteurs sont utilisés, en combinaison avec des matériaux accepteurs d'électrons, comme matériaux collecteurs de photons et donneurs d'électrons. Le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) a longtemps été le polymère de référence dans le domaine, permettant d'atteindre (en mélange avec un dérivé fullerène : le PCBM) des rendements photovoltaïques de 4 à 5 %. Afin d'améliorer le rendement, l'un des défis majeurs pour les chimistes consiste à concevoir des polymères conjugués permettant une absorption plus large du spectre solaire afin d'augmenter le nombre de photons absorbés efficacement. L'une

des voies les plus prometteuses consiste à synthétiser des copolymères alternés présentant des motifs « riches » en électrons (dits « donneurs » D) et des motifs « pauvres » en électrons (dits « accepteurs » A). Des rendements photovoltaïques de l'ordre de 7 % voire plus ont ainsi été atteints avec des polymères à plus faible bande interdite. Le problème majeur de l'industrie du photovoltaïque concerne le processus de fabrication de ce type de cellule puisqu'il fait intervenir des solvants toxiques et inflammables, le plus souvent chlorés et/ou aromatiques. En effet, les polymères conjugués utilisés dans les cellules OPV (« organic photovoltaic ») ne sont quasiment solubles que dans ces solvants. Une étude lancée par ProcessOne montre que 16 millions de litres de chlorobenzène sont nécessaires pour produire 1 GW d'une cellule solaire [35]. Ces chiffres ne peuvent qu'appuyer la tendance actuelle à se tourner vers la chimie « verte » et des solutions alternatives. Pour le moment, l'application des cellules solaires organiques à grande échelle (correspondant à quelques GW) n'est donc pas une approche viable et l'utilisation de solvants alternatifs est plus que nécessaire.

Les solutions envisagées pour contourner ces difficultés sont d'une part l'augmentation de la solubilité des matériaux utilisés en solvants non halogénés/non aromatiques tels que l'eau ou des alcools *via* l'adjonction de chaînes solubilisantes le long du squelette π -conjugué, et d'autre part la préparation de ces polymères sous forme de dispersions colloïdales en milieux non toxiques/non polluants. C'est cette dernière voie qui est présentée ici. Il convient toutefois de souligner parmi les travaux pionniers dans ce domaine les travaux récents de Kuehne *et coll.* [36-37] sur la synthèse de nanoparticules de polyfluorène ou de polythiophène en milieu alcool. La suite de ce paragraphe sera plus particulièrement consacrée à deux types de polymères π -conjugués obtenus par des procédés

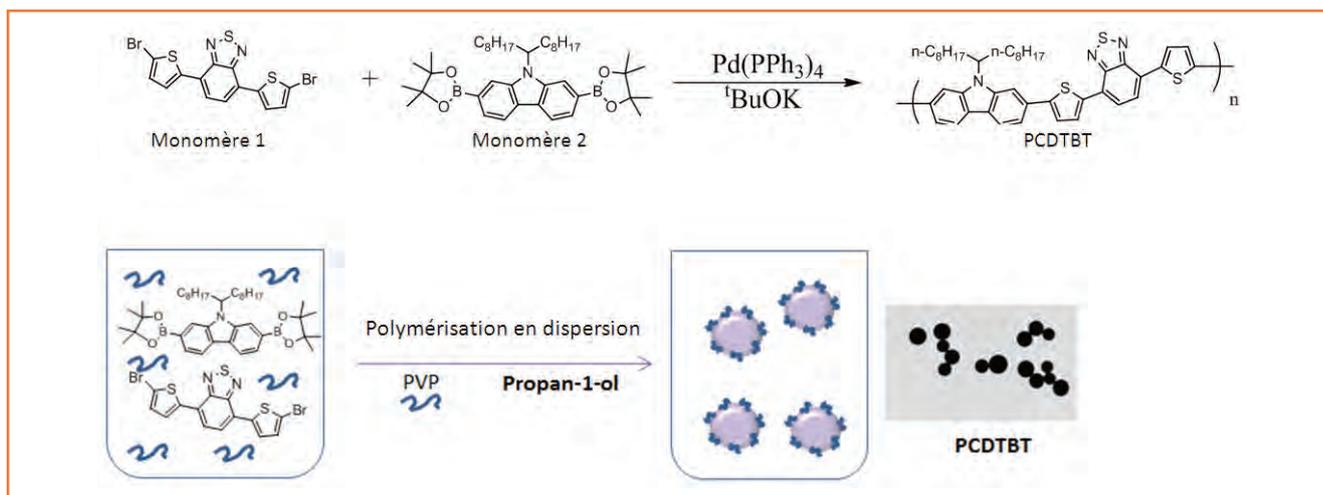


Figure 7 - Schéma réactionnel pour la synthèse du PCDTBT suivant un couplage de type Suzuki (haut), réalisée par polymérisation en dispersion (bas) (adapté de [43]).

de polymérisation en dispersion, à savoir le PEDOT (poly(3,4-éthylènedioxythiophène)) et le PCDTBT (poly[*N*-9'-heptadécanyl-2,7-carbazole-*alt*-5,5-(4,7-di-2-thiényl-2',1',3'-benzothiadiazole)] [38-43]. La synthèse du PCDTBT par couplage de Suzuki en dispersion dans un alcool (le propan-1-ol) (figure 7) a été décrite récemment [43]. Les particules synthétisées sont stabilisées par du poly(vinyl pyrrolidone) (PVP), adsorbé à la surface.

Tout d'abord, les paramètres de la réaction ont été étudiés pour contrôler la taille et la distribution en taille des particules tels que les quantités de base, de catalyseur, de stabilisants ou la stœchiométrie entre les deux monomères qui joue un rôle très important sur la masse molaire dans les réactions par étapes. Ensuite, l'étude des propriétés optoélectroniques a montré que ces particules pourraient être de bonnes candidates pour remplacer le PCDTBT solubilisé dans l'*o*-dichlorobenzène traditionnellement utilisé pour les cellules solaires. La masse molaire des particules n'atteint malheureusement pas celle du polymère synthétisé « classiquement » en raison de conditions de polymérisation en dispersion. La plus haute masse molaire obtenue était d'environ sept unités de répétition, soit $5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, contre trente unités de répétition, soit $20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, pour un polymère donnant de bons résultats une fois intégré dans un dispositif de cellule solaire. Une très faible efficacité photovoltaïque a pu être obtenue pour les dispositifs en cellule inverse intégrant ces particules en bicouche, probablement en raison de la combinaison d'une faible masse molaire et d'un stabilisant isolant créant ainsi une très grande résistance en série.

Par ailleurs, parmi les polymères conducteurs électroniques obtenus en phase aqueuse et disponibles commercialement sous forme de véritables encres électroniques, il faut citer le PEDOT, plus connu sous le sigle PEDOT:PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate)) (figure 8, gauche). Un procédé de synthèse de PEDOT par polymérisation oxydante en milieu dispersant eau-alcool en présence d'agents de stabilisation de type polymère réactif a par exemple été décrit [38, 41]. Bien que cette voie ait donné des résultats satisfaisants pour la préparation de latex de PEDOT où la taille et la morphologie des objets ont notamment pu être modulées, comme illustré dans la figure 9, les caractéristiques optoélectroniques se sont révélées trop faibles pour l'intégration de ces matériaux dans des dispositifs.

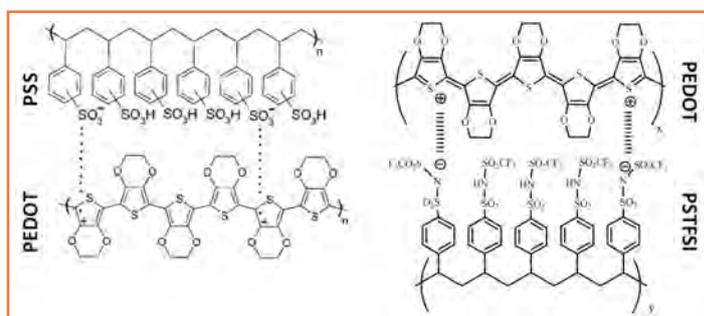


Figure 8 - Structures des complexes PEDOT:PSS (gauche) et PEDOT:PSTFSI (droite).

Plus récemment, une alternative aux encres électroniques de type PEDOT:PSS a été développée en réponse aux problèmes d'acidité résiduelle et d'hygroscopicité rencontrés dans le domaine de l'optoélectronique. La structure indiquée dans la colonne de droite de la figure 8 représente le système étudié sur une base polystyrène et pour lequel des résultats probants ont été obtenus, notamment en termes de résistance surfacique et de transmittance à 550 nm, avec des valeurs comparables au système commercial composé de PEDOT:PSS, à savoir respectivement $150 \Omega/\text{sq}$ et 90 % [42].

S'agissant d'une polymérisation en dispersion aqueuse de EDOT, une famille de stabilisants polymères solubles dans l'eau et les milieux polaires, appelés polyanions ou polymères électrolytes, dont l'unité de répétition porte le groupement trifluorométhanebis(sulfonyl)imide ($\text{SO}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$) bien connu sous le sigle TFSI pour des applications batteries, a été utilisée. Bien que de tels polymères aient été décrits dans la littérature, notamment par le groupe de M. Armand [44], l'originalité du travail a consisté à les préparer par des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée (e.g. RAFT) afin de maîtriser leur masse molaire, leur fonctionnalité, leur structure et leur architecture. De nombreux paramètres ont été étudiés ces dernières années pour l'obtention de dispersions stables de PEDOT:PSTFSI faciles à mettre en forme en films *via* des techniques aussi diverses que le « spin coating », le « doctor blade » ou le « spray ». En outre, des mesures de rhéologie ont permis de déterminer un comportement gel des PEDOT:PSTFSI différent des équivalents

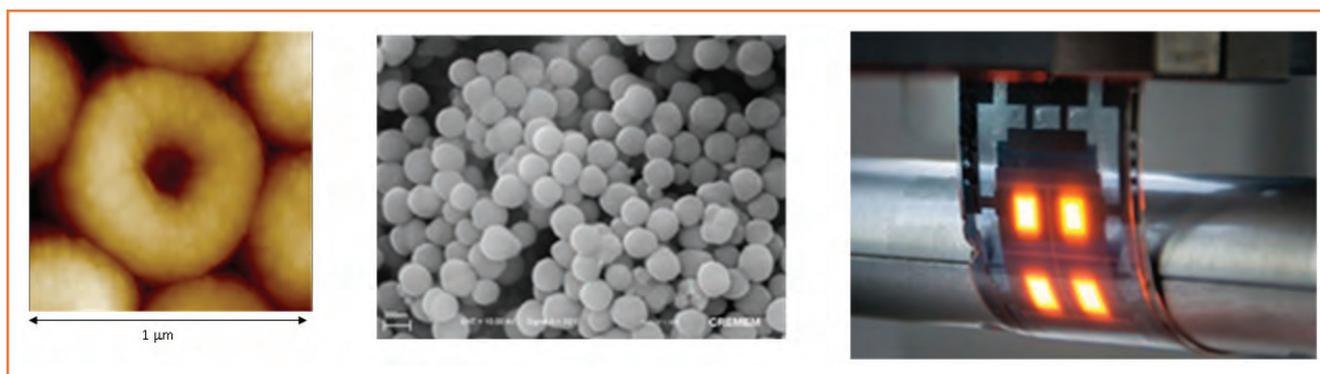


Figure 9 - Images de colloïdes de PEDOT synthétisés en milieu dispersé à 20 % de taux de solide à partir de copolymères amphiphiles stabilisants : poly(alcool vinylique) greffé pyrrole (à gauche : image de microscopie à force atomique, adapté de [39]) ; α,ω -thiophène-poly(oxyde d'éthylène) (milieu : image de microscopie électronique, adapté de [40]). À droite est représenté un dispositif OLED fabriqué à partir de films de PET:PEDOT/PSTFSI (50 x 35 mm, Fraunhofer COMEDD, adapté de [42]).

commerciaux de PEDOT:PSS (source : Clévios PH1000) de type fluide newtonien. Il en résulte notamment une mise en forme des PEDOT:PSTFSI par des techniques de « raclette » (« doctor blade ») qui donnent des films homogènes peu rugueux sur de grandes surfaces flexibles (e.g. sur PET). Des résistivités surfaciques de l'ordre de $100 \Omega/\text{sq}$ pour une transmittance de 80 % ont par exemple été obtenues pour une encre de PEDOT:PSTFSI, la masse molaire du PSTFSI étant de l'ordre de $350 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, formulée avec du DMSO (5 % V/V). En comparaison, le PEDOT:PSS commercial a montré une transmittance de 91 % pour une résistivité surfacique similaire. Des substrats de PET enduits d'encres de PEDOT:PSTFSI ont été préparés puis intégrés dans des diodes OLED organiques pour valider la viabilité de ce nouveau système vis-à-vis du PEDOT:PSS (figure 9 droite) [42].

Conclusions

La demande en matériaux toujours plus fonctionnels est en forte croissance pour des domaines d'application nécessitant des technologies avancées (biotechnologies, optoélectronique, dispositifs optiques, formulations cosmétiques/pharmaceutiques...). Les matériaux polymères trouvent une place de choix dans ces domaines grâce à la polyvalence de leurs propriétés et à la richesse de la chimie des polymères qui offre un contrôle spatial et une source inépuisable de combinaisons de multiples fonctions en un matériau unique. La production de ces polymères directement sous forme de colloïdes submicroniques stables représente une avancée dans tous les domaines impliquant des nanotechnologies. De plus, le développement de procédés de synthèse des colloïdes directement en milieu dispersé intègre une chimie plus respectueuse de l'environnement par une diminution des composés organiques volatils. Les défis restent de simplifier les méthodologies de synthèse, d'intégrer les principes d'une chimie toujours moins toxique tout en offrant une précision et des performances croissantes dans des domaines d'application très pluridisciplinaires.

Références

[1] Daniel J.-C., Pichot C., *Les latex synthétiques. Élaboration, propriétés, applications*, Tec & Doc, Lavoisier, 2006.
 [2] Stuart M.A. *et al.*, Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials, *Nature Mat.*, 2010, 9, p. 101.
 [3] Roy D., Brooks W.L., Sumerlin B.S., New directions in thermoresponsive polymers, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, p. 7214.

[4] Ramos J., Imaz A., Forcada J., Temperature-sensitive nanogels: poly(*N*-vinylcaprolactam) versus poly(*N*-isopropylacrylamide), *Polym. Chem.*, 2012, 3, p. 852.
 [5] Lutz J.F., Akdemir O., Hoth A., Point by point comparison of two thermosensitive polymers exhibiting a similar LCST: is the age of poly(NIPAM) over?, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, p. 13046.
 [6] Boullaras M., Deniau-Lejeune E., Alard V., Tranchant J.-F., Billon L., Save M., Dual stimuli-responsive oligo(ethylene glycol)-based microgels: insight into the role of internal structure in volume phase transitions and loading of magnetic nanoparticles to design stable thermoresponsive hybrid microgels, *Polym. Chem.*, 2016, 7, p. 350.
 [7] Pelton R., Temperature-sensitive aqueous microgels, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2000, 85, p. 1.
 [8] Hertle Y., Hellweg T., Thermoresponsive copolymer microgels, *J. Mater. Chem. B*, 2013, 1, p. 5874.
 [9] Delaittre G., Save M., Charleux B., Nitroxide-mediated aqueous dispersion polymerization: from water-soluble macroalkoxyamine to thermosensitive nanogels, *Macromol. Rapid Commun.*, 2007, 28, p. 1528.
 [10] Charleux B., Delaittre G., Rieger J., D'Agosto F., Polymerization-induced self-assembly: from soluble macromolecules to block copolymer nano-objects in one step, *Macromolecules*, 2012, 45, p. 6753.
 [11] Warren N.J., Armes S.P., Polymerization-induced self-assembly of block copolymer nano-objects via RAFT aqueous dispersion polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, p. 10174.
 [12] An Z. *et al.*, Facile RAFT precipitation polymerization for the microwave-assisted synthesis of well-defined, double hydrophilic block copolymers and nanostructured hydrogels, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, p. 14493.
 [13] Delaittre G., Save M., Gaborieau M., Castignolles P., Rieger J., Charleux B., Synthesis by nitroxide-mediated aqueous dispersion polymerization, characterization, and physical core-crosslinking of pH- and thermoresponsive dynamic diblock copolymer micelles, *Polym. Chem.*, 2012, 3, p. 1526.
 [14] Etchenausia L., Synthesis and characterization of thermoresponsive poly(*N*-vinylcaprolactam)-based particles by emulsion polymerization by using a reactive macromolecular stabilizer, Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour et Université du Pays Basque (Espagne), 2016.
 [15] Ferguson C.J. *et al.*, Effective ab initio emulsion polymerization under RAFT control, *Macromolecules*, 2002, 35, p. 9243.
 [16] Delaittre G., Nicolas J., Lefay C., Save M., Charleux B., Surfactant-free synthesis of amphiphilic diblock copolymer nanoparticles via nitroxide-mediated emulsion polymerization, *Chem. Commun. (Camb)*, 2005, p. 614.
 [17] Boullaras M., Gombart E., Tranchant J.-F., Billon L., Save M., Design of smart oligo(ethylene glycol)-based biocompatible hybrid microgels loaded with magnetic nanoparticles, *Macromol. Rapid Commun.*, 2015, 36, p. 79.
 [18] Hoshino Y., Imamura K., Yue M.C., Inoue G., Miura Y., Reversible absorption of CO₂ triggered by phase transition of amine-containing micro- and nanogel particles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, p. 18177.
 [19] Fielding L.A., Lane J.A., Derry M.J., Mykhaulyk O.O., Armes S.P., Thermoresponsive diblock copolymer worm gels in non-polar solvents, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, p. 5790.
 [20] Weissman J.M., Sunkara H.B., Tse A.S., Asher S.A., Thermally switchable periodicities and diffraction from mesoscopically ordered materials, *Science*, 1996, 274, p. 959.
 [21] Lyon L.A., Meng Z., Singh N., Sorrell C.D., St John A., Thermoresponsive microgel-based materials, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, p. 865.
 [22] Pinaud F. *et al.*, Enhanced electrogenerated chemiluminescence in thermoresponsive microgels, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, p. 5517.
 [23] Islam M.R., Serpe M.J., Penetration of polyelectrolytes into charged poly(*N*-isopropylacrylamide) microgel layers confined between two surfaces, *Macromolecules*, 2013, 46, p. 1599.

- [24] Destribats M. *et al.*, Impact of pNIPAM microgel size on its ability to stabilize pickering emulsions, *Langmuir*, **2014**, *30*, p. 1768.
- [25] Tripathi B.P., Dubey N.C., Stamm M., Hollow microgel based ultrathin thermoresponsive membranes for separation, synthesis, and catalytic applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, p. 17702.
- [26] Zhang J.G., Xu S.Q., Kumacheva E., Polymer microgels: reactors for semiconductor, metal, and magnetic nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, p. 7908.
- [27] Chemtob A., Heroguez V., Gnanou Y., Dispersion ring-opening metathesis polymerization of norbornene using PEO-based stabilizers, *Macromolecules*, **2002**, *35*, p. 9262.
- [28] Pichavant L. *et al.*, Vancomycin functionalized nanoparticles for bactericidal biomaterial surfaces, *Biomacromolecules*, **2016**, *17*, p. 1339.
- [29] Gueugnon F. *et al.*, Nanoparticles produced by ring-opening metathesis polymerization using norbornenyl-poly(ethylene oxide) as a ligand-free generic platform for highly selective in vivo tumor targeting, *Biomacromolecules*, **2013**, *14*, p. 2396.
- [30] Denis I. *et al.*, Vorinostat-polymer conjugate nanoparticles for acid-responsive delivery and passive tumor targeting, *Biomacromolecules*, **2014**, *15*, p. 4534.
- [31] Nayak S., Lyon L.A., Soft nanotechnology with soft nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2005**, *44*, p. 7686.
- [32] Smeets N.M.B., Hoare T., Designing responsive microgels for drug delivery applications, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2013**, *51*, p. 3027.
- [33] Saunders B.R. *et al.*, Microgels: from responsive polymer colloids to biomaterials, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2009**, *147-148*, p. 251.
- [34] Liu G., An Z., Frontiers in the design and synthesis of advanced nanogels for nanomedicine, *Polym. Chem.*, **2014**, *5*, p. 1559.
- [35] Andersen T.R. *et al.*, Aqueous processing of low-band-gap polymer solar cells using roll-to-roll methods, *ACS Nano*, **2011**, *5*, p. 4188.
- [36] Kuehne A.J.C., Gather M.C., Sprakel J., Monodisperse conjugated polymer particles by Suzuki-Miyaura dispersion polymerization, *Nature Commun.*, **2012**, *3*.
- [37] Anwar N., Willms T., Grimme B., Kuehne A.J.C., Light-switchable and monodisperse conjugated polymer particles, *ACS Macro Lett.*, **2013**, *2*, p. 766.
- [38] Mumtaz M., de Cuendias A., Putaux J.L., Cloutet E., Cramail H., Synthesis of PEDOT nanoparticles and vesicles by dispersion polymerization in alcoholic media, *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, *27*, p. 1446.
- [39] Mumtaz M., Ibarboure E., Labrugère C., Cloutet E., Cramail H., Synthesis of PEDOT nano-objects using poly(vinyl alcohol)-based reactive stabilizers in aqueous dispersion, *Macromolecules*, **2008**, *41*, p. 8964.
- [40] Mumtaz M., Lecommandoux S., Cloutet E., Cramail H., Synthesis of calibrated poly(3,4-ethylenedioxythiophene) latexes in aqueous dispersant media, *Langmuir*, **2008**, *24*, p. 11911.
- [41] Mumtaz M., Cloutet E., Labrugère C., Hadziioannou G., Cramail H., Synthesis of hybrid semiconducting polymer-metal latexes, *Polym. Chem.*, **2013**, *4*, p. 615.
- [42] Hofmann A.I. *et al.*, An alternative anionic polyelectrolyte for aqueous PEDOT dispersions: toward printable transparent electrodes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, p. 8506.
- [43] Parrenin L., Brochon C., Hadziioannou G., Cloutet E., Low bandgap semiconducting copolymer nanoparticles by Suzuki cross-coupling polymerization in alcoholic dispersed media, *Macromol. Rapid Commun.*, **2015**, *36*, p. 1816.
- [44] Bouchet R. *et al.*, Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries, *Nature Mat.*, **2013**, *12*, p. 452.



M. Save



V. Héroguez



E. Cloutet

Maud Save

est directrice de recherche CNRS à l'Institut des Sciences Analytiques pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM)*.

Valérie Héroguez et Éric Cloutet

sont directeurs de recherche CNRS au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO)**.

* IPREM, Équipe de Physique et Chimie des Polymères, CNRS, Université de Pau et des Pays de l'Adour, UMR 5254, 2 avenue du Président Angot, F-64053 Pau.

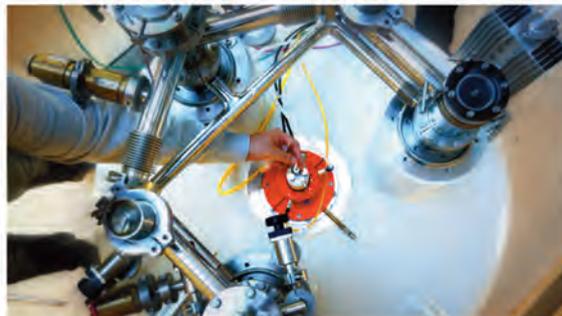
Courriel : maud.save@univ-pau.fr

** LCPO, CNRS UMR 5629, IPB-ENSCBP, Université de Bordeaux, 16 avenue Pey Berland, F-33607 Pessac.

Courriels : valerie.heroguez@enscbp.fr ; eric.cloutet@enscbp.fr



Étudier la Chimie à l'ENS



Le Département de Chimie de l'École Normale Supérieure offre une formation au plus haut niveau en chimie contemporaine :

- enseignement au cœur d'une activité de recherche intense,
- ouvertures aux frontières de la discipline,
- stages à l'international dans les meilleures universités étrangères.



Lieu d'émancipation intellectuelle et de maturation scientifique, le département de chimie de l'ENS ouvre à des carrières très variées :

- Chercheur (CNRS, Université, Industrie)
- Enseignant (Université, CPGE)
- Haut fonctionnaire
- Chef d'entreprise
- Analyste financier
- Directeur de la communication
- Médecin...



Département de
CHIMIE

www.chimie.ens.fr



Polymères et interactions avec les milieux biologiques

Julien Nicolas, Elisabeth Garanger et Sébastien Lecommandoux

Résumé Les polymères sont progressivement entrés dans la composition des biomatériaux ou des formulations médicamenteuses au regard de leurs caractères biocompatibles, biodégradables mais également de leur polyvalence structurelle. Une nouvelle ère dans les domaines biomédicaux est néanmoins largement amorcée, où les polymères ne sont plus des composants passifs, mais de véritables acteurs pour interagir directement avec les interlocuteurs des milieux biologiques. Cet article aborde les cas des polymères intrinsèquement bioactifs, mais aussi des polymères couplés à des ligands ou des biomolécules, ou encore de ceux répondant à des stimuli endo- ou exogènes. Puis une nouvelle approche de synthèse de polymères à haute valeur ajoutée par voie biotechnologique est mentionnée.

Mots-clés Polymères, bioconjugaison, biomatériaux, assemblages, stimulus, biomolécules, biotechnologie.

Abstract **Interactions of polymers with the biological environments** Polymers have gradually entered into the composition of biomaterials or drug formulations with respect to their biocompatible and biodegradable features, but also to their structural versatility. A new era in the biomedical fields has nevertheless begun, where polymers are no longer passive components but actors that interact directly with the biological environments. This article covers the cases of polymers that are intrinsically bioactive, but also those coupled to ligands or biomolecules, or responding to endo- or exogenous stimuli. Then a new approach to the synthesis of polymers with high added value by biotechnology is mentioned.

Keywords Polymers, bioconjugation, biomaterials, assemblies, stimulus, biomolecules, biotechnology.

Les polymères à visées biomédicales

Conférer ou intégrer aux polymères de nouvelles fonctionnalités leur permettant d'interagir avec un environnement biologique (organe, tissu, cellule, fluide biologique, composant intra- ou extracellulaire, etc.) pour obtenir des matériaux à haute valeur ajoutée pour des applications biomédicales est un domaine de recherche en plein essor. Ces innovations sont notamment rendues possibles grâce aux nouvelles méthodes de polymérisation contrôlée, ainsi qu'aux méthodes de bioconjugaison (couplage de molécules d'origine ou d'intérêt biologique), à la fois efficaces et chimiosélectives, et plus récemment aux techniques dérivées des biotechnologies. Il est ainsi possible de concevoir des architectures macromoléculaires à la fois complexes, bien définies et fonctionnalisables à façon. Souvent combinées avec leur auto-assemblage, elles permettent alors d'accéder à des structures de tailles et formes contrôlées.

Les polymères biocompatibles ou furtifs

Certains polymères sont naturellement capables d'interagir avec les milieux biologiques. Par exemple, la biocompatibilité de l'acide hyaluronique, un glycosaminoglycane, fait qu'il est couramment employé dans de nombreuses applications biomédicales telles que la régénération tissulaire ou la chirurgie ophtalmique. Le greffage de poly(éthylène glycol) (PEG) sur un substrat, appelé PEGylation, est aussi une approche très utilisée dans le domaine pharmaceutique pour

conférer des propriétés de furtivité du fait de la répulsion stérique des protéines plasmatiques qu'il produit (si sa conformation le permet) [1]. La PEGylation est généralement appliquée soit à des nanoparticules contenant des molécules de principes actifs, soit aux protéines thérapeutiques. Les protéines PEGylées ont alors un temps de résidence plasmatique prolongé car elles ne sont pas (immédiatement) reconnues par le système immunitaire. Cela permet de maintenir des concentrations plasmatiques relativement constantes et donc de diminuer le nombre d'injections. Quant aux nanoparticules PEGylées, l'augmentation de leur temps de vie plasmatique permet une pénétration préférentielle dans les tumeurs par effet EPR (« enhanced permeation and retention ») [2]. On parle alors, en nanomédecine, de ciblage passif.

Les polymères furtifs fonctionnalisés par des ligands bioactifs

Le ciblage est cependant rendu actif lorsque les nanoparticules PEGylées sont fonctionnalisées en surface par des ligands de reconnaissance (comme des vitamines, des carbohydrates, des peptides, des anticorps, etc.) [3]. Ces systèmes sont capables de reconnaître sélectivement des antigènes ou autres récepteurs qui sont surexprimés⁽¹⁾ à la surface de cellules cibles *via* une interaction de type « clé/serrure ». Ils peuvent donc être dirigés vers les cellules qui expriment (présentent) ces récepteurs, être internalisés et y délivrer leur contenu. Ceci permet donc d'envisager le ciblage non seulement vers une partie de l'organisme (e.g. foie, cerveau), mais également vers un type de cellules bien particulier

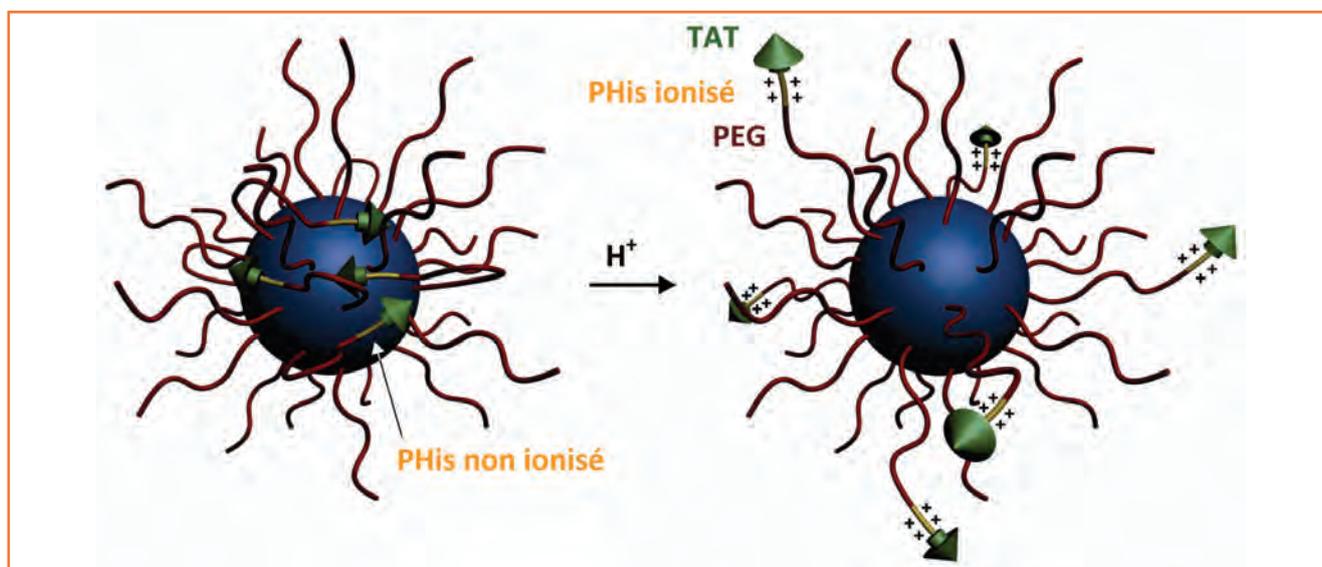


Figure 1 - Présentation de la séquence peptidique TAT à la surface de micelles polymères suite à la protonation du segment polyhistidine (PHis) en réponse à la variation du pH dans le milieu tumoral (adapté de [4] avec autorisation).

(e.g. cellules cancéreuses). Leur utilisation en thérapie anticancéreuse est une voie extrêmement prometteuse. Ces nanoparticules ont en effet la particularité non seulement d'augmenter l'efficacité thérapeutique du traitement, à cause de leur accumulation accrue au sein de la tumeur, mais également de diminuer de façon considérable les effets secondaires, en particulier ceux liés à la toxicité des anticancéreux vis-à-vis des organes et tissus sains.

Cette approche a donné lieu à de très nombreuses études, preuves de concept et essais cliniques. La fonctionnalisation des nanoparticules de poly(lactide-*bloc*-poly(éthylène glycol)) (PLA-*b*-PEG) a notamment été décrite avec différents ligands de ciblage, tels que l'acide folique (vitamine B9), la biotine (vitamine B7), des peptides, des carbohydrates, des lectines, de l'albumine, etc. [3]. Le système le plus avancé concerne leur fonctionnalisation par un aptamère (oligonucléotide synthétique) capable de cibler le cancer de la prostate. Alors que les essais cliniques (BIND-014, Bind Therapeutics Inc.) ont été concluants en phase I, ils ont cependant montré une efficacité limitée durant la phase II. La fonctionnalisation de nanoparticules PEGylées polypeptidiques et de poly(cyanoacrylate d'alkyle) (PACA) par des ligands de ciblage a également montré des efficacités thérapeutiques améliorées dans différents modèles cellulaires.

Les polymères répondant à des stimuli endogènes

Afin d'augmenter l'efficacité des traitements *via* le contournement de l'hétérogénéité des cibles biologiques et de la faible accessibilité des tissus malades et des cellules cancéreuses, l'élaboration de nanoparticules polymères capables de répondre à des stimuli représente également une voie prometteuse [4]. Les stimuli peuvent être soit exogènes (de l'extérieur de l'organisme), soit endogènes (de l'intérieur). Le stimulus endogène le plus sollicité est sans conteste la variation de pH du fait de l'existence de différentes valeurs de pH au sein de l'organisme. Des nanoparticules polymères sensibles à une très légère diminution de pH, par exemple celle qui existe entre le pH d'un tissu sain (pH ~ 7,4) et le pH de l'environnement tumoral (pH ~ 6,5-7,2), ont permis d'obtenir une meilleure efficacité anticancéreuse *via* un

désassemblage rapide des nanoparticules induit par la protonation des chaînes de polymère suite à cette diminution de pH [5].

D'autres stratégies visant à tirer parti d'un changement de pH ont consisté à concevoir des nanoparticules qui, également sous l'effet d'une légère diminution de pH (pH ~ 6), sont capables de présenter à leur surface un ligand permettant de mieux pénétrer dans les cellules tumorales (e.g. séquence peptidique TAT) pour y délivrer leur contenu (figure 1) [6]. La présence d'enzymes spécifiques se trouvant à des endroits bien précis de l'organisme peut également déclencher une libération rapide du contenu des nanoparticules. Par exemple, l'hypersécrétion des cathépsines au sein de nombreuses cellules cancéreuses a été mise à profit pour induire la dégradation sélective de vésicules polymères (polymersomes) au sein de la tumeur. L'idée fut d'utiliser une séquence peptidique dégradée par les cathépsines B (Gly-Phe-Leu-Gly, GFLG) et de la positionner à la jonction des deux blocs du copolymère utilisé pour préparer les polymersomes [7]. Une stratégie similaire employant un substrat Pro-Val-Gly-Leu-Ile-Gly (PVGLIG) a été employée pour libérer le contenu de polymersomes sous l'effet de la MMP-2 (métalloprotéinase de la matrice extracellulaire), enzyme spécifique des microenvironnements tumoraux [8].

Par un concept semblable, la présence d'agents réducteurs endogènes, tels que le glutathion (GSH), à des concentrations accrues dans les tissus tumoraux, peut également conduire à une dégradation spatiotemporelle de systèmes de nanoparticules polymères lorsque ces derniers contiennent dans leurs structures des groupements fonctionnels qui leur sont sensibles. C'est le cas par exemple de micelles polymères contenant des liaisons disulfure (soit plusieurs réparties au sein de la chaîne polymère [9], soit une seule au niveau de la jonction entre les blocs hydrophile et hydrophobe [10-11]), qui ont conduit à des efficacités thérapeutiques améliorées.

Les polymères répondant à des stimuli exogènes

Parmi les différents stimuli exogènes, trois sont particulièrement étudiés car ils sont relativement aisés à mettre

en œuvre et sont utilisés en développement clinique : la variation de température, l'application d'un champ magnétique et l'utilisation des ultrasons. De nombreux travaux ont en effet été menés sur la synthèse de nanoparticules polymères thermosensibles (dont les propriétés de solubilité évoluent non linéairement avec la température). Les polymères utilisés se déclinent en deux groupes : ceux possédant une température critique inférieure de solubilité (« lower critical solution temperature », LCST) et ceux possédant une température critique supérieure de solubilité (« upper critical solution temperature », UCST). Les polymères à LCST sont solubles dans l'eau pour une température inférieure à la LCST et insolubles au-dessus, tandis que les polymères à UCST sont insolubles en-dessous de l'UCST et solubles au-dessus. Cette caractéristique a été avantageusement utilisée pour formuler des nanoparticules de poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm, un polymère à LCST) [12] et des nanoparticules de poly(acrylamide-*co*-acrylonitrile) (P(AAm-*co*-AN)), un copolymère à UCST) [13] présentant des températures de transition de phase compatibles avec les milieux physiologiques (~ 30-40 °C). Ces deux systèmes permettent de libérer leur chargement en principe actif contenu dans la matrice polymère sous l'effet d'une légère augmentation locale de la température pour passer au-dessus de la température de transition, soit par contraction des chaînes de polymère dans le cas du PNIPAAm, soit par solubilisation des chaînes de P(AAm-*co*-AN).

La fabrication de nanoparticules polymères sensibles à l'application d'un champ magnétique [14-15] est rendue possible par l'incorporation de nanoparticules inorganiques magnétiques. Parmi elles, seuls les oxydes de fer (par exemple magnétite, Fe_3O_4 , ou maghémite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) présentent une innocuité reconnue et sont utilisés en développement clinique. Elles sont soit décorées en surface d'une couche polymère, soit encapsulées au sein d'une structure auto-assemblée polymère (micelle, polymersome, etc.). Si le champ magnétique appliqué est continu, il est ainsi possible de guider ces nanoparticules au plus près de la tumeur, simplement en positionnant un aimant à proximité de celle-ci, permettant alors une accumulation accrue des nanoparticules [16]. Si le champ magnétique est alternatif, ces mêmes nanoparticules vont alors générer de la chaleur dans le milieu

environnant (hyperthermie magnétique) et permettre ainsi une élévation sélective de température dans les tumeurs, sous réserve de leur accumulation dans celles-ci [17-18]. Parfois, cette élévation de température peut conduire à la libération contrôlée d'un actif thérapeutique, ouvrant le concept de « magnétochimiothérapie » [19]. Il est également possible de combiner les deux modes d'application du champ magnétique (guidage magnétique puis hyperthermie) afin d'améliorer l'efficacité du traitement. Les nanoparticules d'oxyde de fer permettent de plus de diminuer le signal T_2 (relaxation transversale) en imagerie par résonance magnétique (IRM), apportant ainsi des informations utiles pour le diagnostic [14]. Plusieurs systèmes à base de dextrane ont d'ailleurs été mis sur le marché comme le Feridex®/Endorem®, le Resovist® et le ferumoxtran-10 [20].

L'utilisation des ultrasons est également très attractive car ils sont non invasifs, peuvent être appliqués à un endroit bien précis de l'organisme, et leur profondeur de pénétration dans les tissus peut être aisément régulée. Les ultrasons peuvent déclencher la libération de principes actifs à partir de différents systèmes nanoparticulaires au travers d'effets thermiques et/ou mécaniques générés par un phénomène de cavitation ou de forces de radiation. En nanomédecine, une approche originale consiste à concevoir des nanocapsules polymères chargées en principes actifs et en perfluorocarbonate (PFC, un agent de contraste permettant de faire de l'imagerie par échographie ultrason). Sous l'effet d'ultrasons localisés au niveau de la tumeur, il a été montré que ces nanocapsules génèrent des microbulles de PFC, riches en principes actifs, et conduisent à une efficacité thérapeutique importante *in vivo* (figure 2) [21].

Des systèmes nanoparticulaires photo- ou électrostimulables sont également à l'étude, même si ces recherches sont encore très prospectives. La lumière est très attractive par son côté non invasif et du fait de la possibilité d'ajuster la profondeur de pénétration dans les tissus en changeant la longueur d'onde de la source lumineuse : plusieurs millimètres pour l'ultraviolet et jusqu'à quelques centimètres pour le proche infrarouge. Quelques systèmes nanoparticulaires photosensibles utilisant des polymères ont été mis au point, notamment des nanocages poreuses d'or contenant du principe actif et recouvertes de PNIPAAm [22]. Sous l'effet d'une

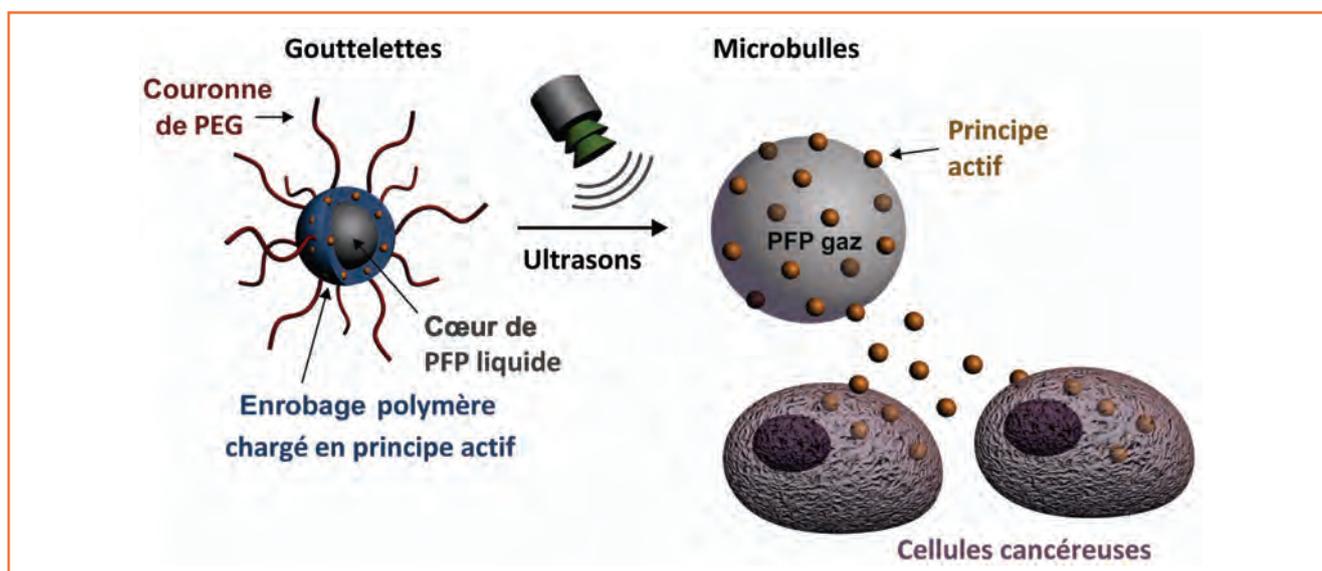


Figure 2 - Libération sous l'effet des ultrasons aux abords des cellules cancéreuses de molécules de principes actifs à partir de nanocapsules polymères de perfluorocarbonate, PFC (adapté de [4] avec autorisation).

irradiation dans le proche infrarouge, l'échauffement de l'or conduit à la rétractation des chaînes de PNIPAAm (passage au-dessus de leur température de transition), ce qui induit une libération immédiate du principe actif. L'application d'un champ électrique a par exemple permis quant à lui de désassembler des polymersomes de copolymères diblocs *via* le clivage de la jonction ferrocène/cyclodextrine existante entre les deux blocs [23].

Les polymères bioactifs

Contrairement aux systèmes précédents où le polymère était réduit principalement à un rôle de transporteur de principes actifs, n'exerçant alors aucune activité thérapeutique, certains polymères peuvent au contraire, de par leurs structures, être biologiquement actifs. Par analogie structurale avec les peptides antimicrobiens, des polymères aux propriétés antimicrobiennes ont été développés dans le but d'induire une protection contre différentes bactéries pathogènes [24]. Ces nouveaux matériaux ont été testés en tant que surfaces antibactériennes ou administrés par voie intraveineuse sous la forme d'antibiotiques. Il s'agit par exemple des cas des copolymères de type poly(arylamide), poly(méthacrylamide), poly(vinyl éther), poly(amide) et poly(phénylène éthylnylène). D'autres topologies ont également été étudiées telles que les dendrimères (molécules ou macromolécules branchées/ramifiées) [25].

Les polymères peuvent également servir à encoder/décoder des informations permettant par exemple de mieux comprendre les mécanismes complexes du vivant, ou à mieux diagnostiquer des maladies pour pouvoir les traiter plus efficacement. C'est le cas par exemple des glycopolymères synthétiques (polymères présentant des motifs saccharidiques en bout de chaîne ou sur leurs chaînes pendantes) [26]. Les glycopolymères naturels jouent un rôle essentiel lors de nombreux phénomènes de reconnaissance biologique, tels que l'adhésion cellulaire, le développement de nouveaux tissus, ou bien l'infection virale ou bactérienne. Les glycopolymères synthétiques d'architecture et de composition bien définies ont d'abord été obtenus par synthèse en phase solide ou par polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) [27]. L'intérêt de la synthèse en phase solide est qu'elle permet de bien contrôler la séquence des unités glucidiques. Elle est tout de même assez fastidieuse à effectuer et ne permet pas d'obtenir des longueurs de chaîne élevées. Les techniques de PRC permettent quant à elles la synthèse aisée de glycopolymères possédant un squelette carboné vinylique avec des motifs pendant (latéraux) de type glucide (également appelés carbohydrates), mais ne permet pas de bien en contrôler l'enchaînement des unités monomères. Cependant, certaines approches récentes [28-29], qui jouent notamment sur les réactivités différentes des monomères ou bien sur leur addition séquentielle, ont permis d'effectuer un pas significatif en ce sens.

Une autre approche récente concerne la synthèse de glycopolypeptides [30]. Ces polymères obtenus par ouverture de cycle de *N*-carboxyanhydrides (NCA) permettent d'obtenir facilement des structures biocompatibles et biodégradables. Nombre de glycopolymères synthétiques ont été conçus afin de mettre en avant les paramètres importants qui régissent leurs interactions avec les lectines, protéines intervenant dans divers processus biologiques tels que la réponse immunitaire ou les infections [26-27].

Enfin, la synthèse des glycopolymères peut également être régie par une entité biologique pour des applications

dans les domaines du diagnostic et du marquage cellulaire. Il a notamment été montré que la polymérisation de glycomonomères à la surface de bactéries permettait d'obtenir des glycopolymères de séquences bien contrôlées, qui étaient capables par la suite de reconnaître sélectivement les différentes lignées de bactéries utilisées pour effectuer leur synthèse [31].

Les polymères couplés à des bio(macro)molécules

Les polymères peuvent aussi être couplés (on dit également « bioconjugués ») à des bio(macro)molécules d'origine naturelle ou synthétique possédant une activité biologique (e.g. peptides, polypeptides, protéines, polysaccharides, glycopolymères, acides nucléiques, etc.) pour former une macromolécule amphiphile dite biohybride dont l'auto-assemblage conduit directement à des nanoparticules bioactives. Cette stratégie évite les étapes de fonctionnalisation de surface mentionnées auparavant qui présentent l'écueil d'une difficile reproductibilité entre différents lots. La macromolécule amphiphile biohybride possède alors des propriétés biologiques et des propriétés d'auto-assemblage qui sont « codées » à l'échelle moléculaire [32]. Le développement des méthodes de bioconjugaisons chimiosélectives a largement contribué à faciliter l'accès à de telles architectures. Des nanoparticules directement dotées de propriétés d'internalisation cellulaire ont ainsi été obtenues à partir d'un amphiphile biohybride polymère-peptide associant un segment biocompatible hydrophobe poly(triméthylène carbonate) (PTMC) au peptide de pénétration cellulaire TAT (CPP) [33]. La taille des micelles obtenues a pu être modulée par la longueur du bloc polymère (*figure 3*) ou la densité de peptide en surface variée pour mesurer l'impact de ces paramètres sur l'efficacité d'internalisation cellulaire. Le segment bioactif peut également être un polysaccharide naturel comme l'acide hyaluronique pour cibler les récepteurs CD44 surexprimés par certains types de cancers et également présents dans les sites d'inflammation. Couplé à un segment poly(γ -benzyl

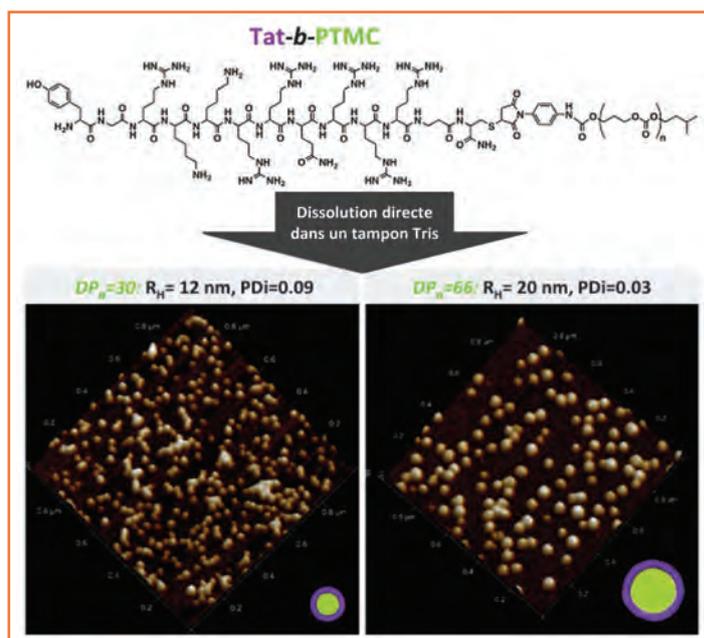


Figure 3 - Modulation de la taille de micelles TAT-bloc-PTMC par la longueur de la chaîne polymère (adapté de [33] avec autorisation de la Royal Society of Chemistry).

glutamate) *via* cycloaddition de Huisgen ou au poly(D,L-lactide-co-glycolide) par couplage peptidique [34-35], l'acide hyaluronique a conféré aux nanoparticules obtenues d'excellentes capacités de ciblage, *in vitro* et *in vivo*, ainsi que des propriétés antitumorales intéressantes au vu des résultats encourageants de régressions tumorales.

Ce concept de nanoparticules « auto-ciblantes » est très prometteur car il évite les étapes de post-fonctionnalisation et est applicable *a priori* à toute biomolécule capable de conférer propriétés de ciblage et stabilité colloïdale. Il peut également être étendu à d'autres effets thérapeutiques (inhibition/activation de récepteurs, agoniste/antagoniste, etc.).

Les polymères d'origine recombinante

Pour clore cet état de l'art non exhaustif, nous souhaitons citer une nouvelle classe de biopolymères qui émerge pour répondre aux besoins de « précision » requis notamment pour les applications pharmaceutiques. Obtenus par les techniques de l'ADN recombinant et d'ingénierie des protéines, les polymères protéiques recombinants ont la propriété majeure d'avoir une structure primaire parfaitement contrôlée, à la fois en termes de longueur de chaîne et d'enchaînement des monomères [32, 36-37]. Si les étapes de construction du gène artificiel codant pour le polypeptide visé et de clonage peuvent être complexes, du fait des répétitions de séquences intrinsèques à la notion de polymère, la fermentation du clone bactérien peut, elle, être réalisée indéfiniment et à une échelle de synthèse non accessible par les techniques synthétiques (chimie sur support ou ligation de blocs peptidiques). Le gène codant pour le polymère peut de surcroît être conçu pour intégrer un segment bioactif (ligand, substrat d'enzyme, séquence pH sensible ou réticulable, etc.) ou des résidus chimiosélectivement modifiables en aval de la production recombinante pour le greffage de motifs biologiques d'intérêt par bioconjugaison chimiosélective.

Parmi ces polymères recombinants, les polypeptides à base de motifs élastine (ELP, « elastin-like polypeptides »), soie (SLP, « silk-like polypeptides ») ou leur combinaison (SELP) ont commencé à être explorés pour la conception de nanoparticules bioactives et d'hydrogels [38]. Dans le cas des ELP, polymères à LCST constitués de répétitions de séquence Val-Pro-Gly-Xaa-Gly (VPGXG), leur thermosensibilité constitue un double avantage pour leur purification et le contrôle de l'auto-assemblage du polypeptide. Les ELP peuvent en effet être extraits des lysats bactériens et purifiés par de simples précipitations sélectives en présence de sels et solubilisations à basse température, ce qui évite la mise au point de techniques chromatographiques coûteuses [39]. Les ELP peuvent être conçus pour présenter des segments de différentes solubilités (différentes LCST). Des copolymères di- ou triblocs d'ELP peuvent ainsi s'auto-assembler au-delà de la LCST du bloc le plus hydrophobe sous forme de nanoparticules bien définies (figure 4) [40-41]. Lorsqu'un ligand de ciblage (Arg-Gly-Asp-, RGD) est introduit en bout de chaîne du bloc hydrophile, les nanoparticules formées au-dessus de la LCST présentent des propriétés de ciblage spécifique pour le récepteur $\alpha_v\beta_3$ surexprimé par certaines tumeurs. D'excellentes propriétés antitumorales ont été obtenues avec des nanoparticules d'ELP encapsulant un principe actif chimiothérapeutique, comme la doxorubicine ou le paclitaxel, dépassant même la formulation utilisée cliniquement (Abraxane®) [42-43].

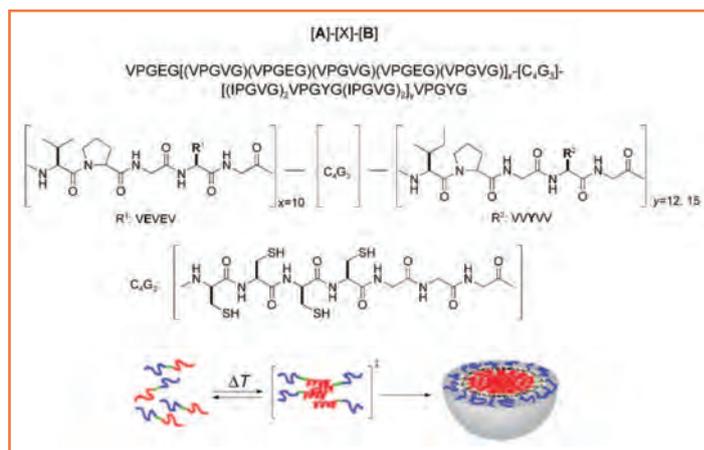


Figure 4 - Structure chimique d'un copolymère à blocs à base de motifs élastine (ELP) et schématisation de son auto-assemblage sous forme de micelles au-delà de la LCST du bloc hydrophobe (reproduit de [41] avec autorisation).

Conclusion

Des approches originales en science des polymères sont en train de voir le jour dans le domaine des matériaux bioactifs et biofonctionnels. Les développements récents en polymérisation contrôlée, post-modification des polymères et méthodes de bioconjugaisons permettent aujourd'hui la conception de polymères de précision capables de combiner dans leur structure macromoléculaire à la fois les informations pour se structurer ou s'auto-assembler de façon prédictible et contrôlée et des propriétés de bioactivité (interaction, inhibition, reconnaissance, etc.). Ainsi, et même si les polymères sont utilisés depuis de nombreuses années dans le domaine des biomatériaux, principalement pour leur absence de toxicité et leur furtivité, une nouvelle ère est en route, où les polymères seront certainement à l'origine des futures innovations de rupture à l'interface de la science des matériaux et des biotechnologies.

Note et références

- (1) Le nombre de récepteurs présents sur la membrane extracellulaire est significativement augmenté par rapport aux autres cellules de l'organisme.
- [1] Harris J.M., Chess R.B., Effect of pegylation on pharmaceuticals, *Nat. Rev. Drug Discov.*, **2003**, 2, p. 214.
- [2] Maeda H., Macromolecular therapeutics in cancer treatment: the EPR effect and beyond, *J. Control. Release*, **2012**, 164, p. 138.
- [3] Nicolas J., Mura S., Brambilla D., Mackiewicz N., Couvreur P., Design, functionalization strategies and biomedical applications of targeted biodegradable/biocompatible polymer-based nanocarriers for drug delivery, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, p. 1147.
- [4] Mura S., Nicolas J., Couvreur P., Stimuli-responsive nanocarriers for drug delivery, *Nat. Mater.*, **2013**, 12, p. 991.
- [5] Min K.H. et al., Tumoral acidic pH-responsive MPEG-poly(β -amino ester) polymeric micelles for cancer targeting therapy, *J. Control. Release*, **2010**, 144, p. 259.
- [6] Lee E.S. et al., Super pH-sensitive multifunctional polymeric micelle for tumor pH_e specific TAT exposure and multidrug resistance, *J. Control. Release*, **2008**, 129, p. 228.
- [7] Lee J.S., Groothuis T., Cusan C., Mink D., Feijen J., Lysosomally cleavable peptide-containing polymersomes modified with anti-EGFR antibody for systemic cancer chemotherapy, *Biomaterials*, **2011**, 32, p. 9144.
- [8] Bacinello D., Garanger E., Taton D., Tam K.C., Lecommandoux S., Tailored drug-release from multi-functional polymer-peptide hybrid vesicles, *Eur. Polym. J.*, **2015**, 62, p. 363.
- [9] Sun Y. et al., Disassemblable micelles based on reduction-degradable amphiphilic graft copolymers for intracellular delivery of doxorubicin, *Biomaterials*, **2010**, 31, p. 7124.
- [10] Li J. et al., Redox-sensitive micelles self-assembled from amphiphilic hyaluronic acid-deoxycholic acid conjugates for targeted intracellular delivery of paclitaxel, *Biomaterials*, **2012**, 33, p. 2310.

- [11] Wang Y.-C., Wang F., Sun T.-M., Wang J., Redox-responsive nanoparticles from the single disulfide bond-bridged block copolymer as drug carriers for overcoming multidrug resistance in cancer cells, *Bioconjugate Chem.*, **2011**, *22*, p. 1939.
- [12] Wei H., Cheng S.-X., Zhang X.-Z., Zhuo R.-X., Thermo-sensitive polymeric micelles based on poly(*N*-isopropylacrylamide) as drug carriers, *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, *34*, p. 893.
- [13] Li W. *et al.*, Antitumor drug delivery modulated by a polymeric micelle with an upper critical solution temperature, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, p. 3126.
- [14] Reddy L. H., Arias J. L., Nicolas J., Couvreur P., Magnetic nanoparticles: design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, p. 5818.
- [15] Ulbrich K. *et al.*, Targeted drug delivery with polymers and magnetic nanoparticles: covalent and noncovalent approaches, release control, and clinical studies, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, p. 5338.
- [16] Pouponneau P., Leroux J.-C., Soulez G., Gaboury L., Martel S., Co-encapsulation of magnetic nanoparticles and doxorubicin into biodegradable microcarriers for deep tissue targeting by vascular MRI navigation, *Biomaterials*, **2011**, *32*, p. 3481.
- [17] Sanchez C. *et al.*, Targeting a G-protein-coupled receptor overexpressed in endocrine tumors by magnetic nanoparticles to induce cell death, *ACS Nano*, **2014**, *8*, p. 1350.
- [18] Thevenot J., Oliveira H., Sandre O., Lecommandoux S., Magnetic responsive polymer composite materials, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, p. 7099.
- [19] Oliveira H., Perez-Andres E., Thevenot J., Sandre O., Berra E., Lecommandoux S., Magnetic field triggered drug release from polymersomes for cancer therapeutics, *J. Control. Release*, **2013**, *169*, p. 165.
- [20] Anselmo A.C., Mitragotri S., Nanoparticles in the clinic, *Bioengineering & Transl. Med.*, **2016**, *1*, p. 10.
- [21] Rapoport N.Y., Kennedy A.M., Shea J.E., Scaife C.L., Nam K.-H., Controlled and targeted tumor chemotherapy by ultrasound-activated nanoemulsions/microbubbles, *J. Control. Release*, **2009**, *138*, p. 268.
- [22] Yavuz M.S. *et al.*, Gold nanocages covered by smart polymers for controlled release with near-infrared light, *Nat. Mater.*, **2009**, *8*, p. 935.
- [23] Yan Q. *et al.*, Voltage-responsive vesicles based on orthogonal assembly of two homopolymers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, p. 9268.
- [24] Tew G.N., Scott R.W., Klein M.L., DeGrado W.F., De novo design of antimicrobial polymers, foldamers, and small molecules: from discovery to practical applications, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, *43*, p. 30.
- [25] Stiriba S.-E., Frey H., Haag R., Dendritic polymers in biomedical applications: from potential to clinical use in diagnostics and therapy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 1329.
- [26] Yilmaz G., Becer C.R., Glycopolymers code based on well-defined glycopolymers or glyconanomaterials and their biomolecular recognition, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, **2014**, *2*, p. 1.
- [27] Admiral V., Melia E., Haddleton D.M., Synthetic glycopolymers: an overview, *Eur. Polym. J.*, **2004**, *40*, p. 431.
- [28] Baradel N., Fort S., Halila S., Badi N., Lutz J.-F., Synthesis of single-chain sugar arrays, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, p. 2335.
- [29] Zhang Q. *et al.*, Sequence-controlled multi-block glycopolymers to inhibit DC-sign-gp120 binding, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, p. 4435.
- [30] Bonduelle C., Lecommandoux S., Synthetic glycopolypeptides as biomimetic analogues of natural glycoproteins, *Biomacromolecules*, **2013**, *14*, p. 2973.
- [31] Magennis E.P. *et al.*, Bacteria-instructed synthesis of polymers for self-selective microbial binding and labelling, *Nat. Mater.*, **2014**, *13*, p. 748.
- [32] Garanger E., Lecommandoux S., Towards bioactive nanovehicles based on protein polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, p. 3060.
- [33] Drappier C. *et al.*, Self-assembled core-shell micelles from peptide-*b*-polymer molecular chimeras towards structure-activity relationships, *Faraday Discuss.*, **2013**, *166*, p. 83.
- [34] Upadhyay K.K. *et al.*, Biomimetic doxorubicin loaded polymersomes from hyaluronan-block-poly(γ -benzyl glutamate) copolymers, *Biomacromolecules*, **2009**, *10*, p. 2802.
- [35] Huang J., Biodegradable self-assembled nanoparticles of poly(D,L-lactide-co-glycolide)/hyaluronic acid block copolymers for target delivery of docetaxel to breast cancer, *Biomaterials*, **2014**, *35*, p. 550.
- [36] Van Hest J.C.M., Tirrell D.A., Protein-based materials, toward a new level of structural control, *Chem. Commun.*, **2001**, *19*, p. 1897.
- [37] Rabotyagova O.S., Cebe P., Kaplan D.L., Protein-based block copolymers, *Biomacromolecules*, **2011**, *12*, p. 269.
- [38] Price R., Poursaid A., Ghandehari H., Controlled release from recombinant polymers, *J. Control. Release*, **2014**, *190*, p. 304.
- [39] Meyer D.E., Chilkoti A., Purification of recombinant proteins by fusion with thermally-responsive polypeptides, *Nature Biotechnol.*, **1999**, *17*, p. 1112.
- [40] Dreher M.R. *et al.*, Temperature-triggered self-assembly of polypeptides into multivalent spherical micelles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 687.
- [41] Kim W., Thevenot J., Ibarboure E., Lecommandoux S., Chaikof E.L., Self-assembly of thermally responsive amphiphilic diblock copolypeptides into spherical micellar nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 4257 (doi: 10.1002/anie.201001356).
- [42] Mackay J.A. *et al.*, Self-assembling chimeric polypeptide-doxorubicin conjugate nanoparticles that abolish tumours after a single injection, *Nat. Mater.*, **2009**, *8*, p. 993.
- [43] Bhattacharyya J. *et al.*, A paclitaxel-loaded recombinant polypeptide nanoparticle outperforms Abraxane in multiple murine cancer models, *Nat. Commun.*, **2015**, *6*, p. 7939.



J. Nicolas



E. Garanger



S. Lecommandoux

Julien Nicolas est directeur de recherche CNRS à l'Institut Galien Paris-Sud, Faculté de Pharmacie, Châtenay-Malabry*.

Elisabeth Garanger est chargée de recherche CNRS et **Sébastien Lecommandoux**, professeur, directeur du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO), Université de Bordeaux**.

* Institut Galien Paris-Sud, CNRS UMR 8612, Université Paris-Sud, Faculté de Pharmacie, 5 rue Jean-Baptiste Clément, F-92290 Châtenay-Malabry.
Courriel : julien.nicolas@u-psud.fr
Twitter : @julnicolas

** LCPO, CNRS UMR 5629, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, 16 avenue Pey-Berland, F-33607 Pessac.
Courriels : elisabeth.garanger@enscbp.fr ; lecommandoux@enscbp.fr
Twitter : @Biomac_ACS_Bord (S. Lecommandoux) et @LCPO_Poly4life (équipe S. Lecommandoux au LCPO).

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

Les polymères conducteurs électroniques

De la chimie aux dispositifs électroactifs

Pierre-Henri Aubert, Cédric Plesse, Frédéric Vidal et Claude Chevrot

Résumé

Les polymères conducteurs électroniques sont une famille de polymères pouvant passer réversiblement d'un état dopé (conducteur) à un état dédopé (semi-conducteur). Cette caractéristique s'accompagne de modifications de leurs propriétés (conductivité, absorbance, volume...) qui seront fonction non seulement de leur niveau de dopage mais également de la structure moléculaire et macromoléculaire de ces polymères. Cet article est destiné à montrer comment la diversité des monomères conjugués disponibles ou synthétisables et la diversité de leurs voies de polymérisation permettent de contrôler et d'adapter finement les caractéristiques de ces matériaux en fonction des applications visées. Cet aspect sera illustré au travers du développement de dispositifs électroactifs utilisables comme supercondensateurs pour le stockage de l'énergie, comme actionneurs mécaniques précurseurs de muscles artificiels, ou comme systèmes électrochromes pour les vitrages intelligents ou les afficheurs.

Mots-clés

Polymère conducteur électronique, synthèse, électrochimie, supercondensateur, actionneur, dispositif électrochrome, dispositif électroactif.

Abstract

Electronic conducting polymers: from chemistry to electroactive devices

Electronic conducting polymers are a polymer family able to reversibly switch from a doped (conducting) state to a dedoped (semi-conducting) state. This feature leads to polymer properties modifications (conductivity, absorbance, volume) which are functions of their doping level but also of their molecular and macromolecular structures. This paper is purposed to demonstrate how the diversity of conjugated monomers (commercially available or synthesized) and the diversity of polymerization pathways allow to perfectly control and adapt the properties of these materials to the applications. This point will be depicted through the development of electroactive devices that can be used as supercapacitors (energy storage), as mechanical actuators (precursors of artificial muscles) or electrochromic devices (smart windows or displays).

Keywords

Electronic conducting polymer, synthesis, electrochemistry, supercapacitor, actuator, electrochromic device, electroactive devices.

Un polymère conducteur intrinsèque ou polymère conducteur électronique (PCE) est un matériau associant le caractère macromoléculaire des polymères et le caractère de conduction électronique des métaux. À la base, un polymère conducteur intrinsèque est une macromolécule π -conjuguée contrairement aux macromolécules usuelles. Bien que la nature conductrice des polymères π -conjugués tels la polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPy) ait été mise en évidence par une équipe française [1], les recherches se sont développées à partir des travaux de Shirakawa, Mac Diarmid et Heeger sur le polyacétylène (PA) rendu conducteur après exposition à la vapeur d'iode [2]. Le polymère π -conjugué le plus simple est le polyacétylène (*figure 1*) qui, idéalement, est constitué d'une alternance régulière de simples et de doubles liaisons. La conjugaison entraîne la fusion des niveaux énergétiques, conduisant à une structure de bandes similaire à celle des semi-conducteurs inorganiques. Cette structure de bandes explique le comportement singulier des PCE. Semi-conducteurs à l'état neutre, ils deviennent conducteurs électroniques en présence d'un oxydant ; on dit alors qu'ils sont dopés positivement (p).

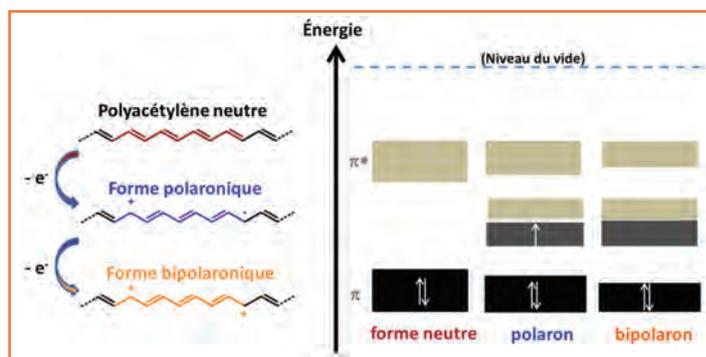


Figure 1 - Représentations des formes neutre, polaronique et bipolaronique du polyacétylène avec les structures de bandes associées.

Sur la *figure 1*, on note que lors de l'oxydation du polyacétylène, la perte d'un électron conduit à la formation d'un polaron (cation radical), alors que la perte d'un second électron conduit à celle d'un bipolaron (dication). L'aptitude à passer d'un état neutre à un état oxydé (dopage) et inversement

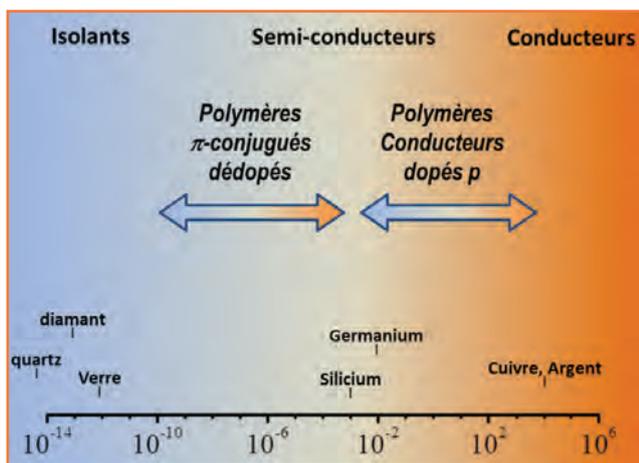


Figure 2 - Conductivité (en S/cm) des PCE dans leurs états neutres ou dopés par rapport à celles de quelques matériaux isolants, semi-conducteurs ou conducteurs.

(dédopage) est la signature de cette famille de polymères. Il en est de même quand il passe de l'état neutre à l'état réduit après traitement du polymère neutre par un réducteur (dopage *n*). La figure 2 représente une échelle de conductivité permettant de comparer la conductivité des PCE selon leur état d'oxydation à celles de quelques matériaux inorganiques.

L'utilisation d'un PCE dépend de son état redox. À l'état neutre, un PCE peut servir comme couche active dans le domaine de l'électronique organique (diode électroluminescente, transistor à effet de champ...) en exploitant ses propriétés semi-conductrices. Dans l'état oxydé, un PCE est conducteur et peut servir pour le blindage électromagnétique, comme revêtement antistatique ou encore pour jouer le rôle d'électrodes transparentes et/ou flexibles.

À côté de cela, une exploitation dynamique impliquant la commutation entre deux états (neutre à oxydé ou réduit) conduit à de nombreuses autres applications intéressantes. Ce changement d'état, appelé processus de dopage/dédopage, peut induire la modulation de diverses propriétés en modifiant de manière contrôlée l'état d'oxydation (ou niveau de dopage). Nous reviendrons sur les principales propriétés concernées un peu plus tard. Notons que le terme dopage est utilisé par analogie avec le dopage des semi-conducteurs inorganiques tel le silicium. Toutefois, le dopage du silicium est limité à l'introduction d'une faible quantité (quelques parties par million) d'impuretés augmentant le nombre d'électrons (dopage *n*) ou le nombre de trous (dopage *p*), tandis que le dopage des PCE correspond à une réaction d'oxydation (dopage *p*) ou de réduction (dopage *n*) nécessitant la transformation d'entre 10 à 30 % des motifs de répétition. On peut réaliser ce changement d'état aussi bien chimiquement qu'électrochimiquement. Il implique que les charges électriques créées sur la chaîne soient compensées par un échange d'ions généralement solvatés, pour assurer l'électroneutralité de l'ensemble. Il est donc indispensable de disposer d'une réserve d'ions servant à équilibrer les modifications de la charge électrique résultant des échanges d'électrons. Cette réserve d'ions intervient sous forme d'un électrolyte au contact avec le PCE (figure 3).

Outre la modification de la conductivité, plusieurs autres propriétés changent en fonction de l'état redox du PCE (figure 3). Pour mieux les appréhender, on peut se référer au comportement électrochimique d'un PCE à la fois oxydable (dopage *p*) et réductible (dopage *n*) (figure 4). L'écart entre

le potentiel de début d'oxydation ($E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$) et le potentiel de début de réduction ($E_{\text{onset}}^{\text{red}}$) du PCE représente le gap électrochimique noté $\Delta E_{\text{g,elec}}$ dont vont dépendre en grande partie les changements de propriétés. Il est lié au gap énergétique E_g par la relation $\Delta E_{\text{g,elec}} \text{ (eV)} = e \cdot E_g \text{ (V)}$. E_g est plus communément appelée *bandgap* (ou bande interdite) comme dans le cas des semi-conducteurs inorganiques.

Les processus d'oxydation et de réduction font apparaître deux composantes du courant, l'une capacitive et l'autre faradique. La composante capacitive est liée à un processus purement électrostatique avec formation d'une double couche à l'interface solution/électrode polarisée. Ce processus n'implique pas de transfert d'électrons et intervient dans le fonctionnement des supercondensateurs. Le processus faradique est caractérisé par un transfert électronique à l'interface polymère/électrode. Ce processus, qui permet de modifier l'état d'oxydation du PCE, est déterminant, par exemple, dans le fonctionnement des batteries.

Ces composantes sont donc exploitables pour réaliser des dispositifs de stockage électrochimique. Pendant ces transferts électroniques, le mouvement d'espèces ioniques destiné à conserver l'électroneutralité du système induit également une variation de volume. De nombreuses modifications apparaissent pendant le processus d'oxydoréduction le long des chaînes macromoléculaires et peuvent participer à cette variation de volume [3].

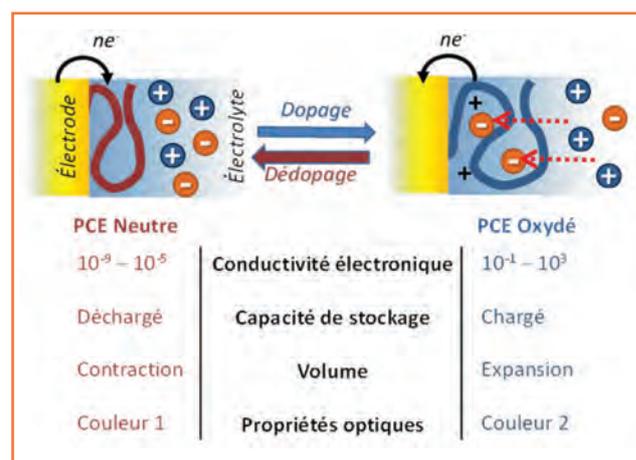


Figure 3 - Modifications de quelques propriétés des PCE selon leur état de dopage.

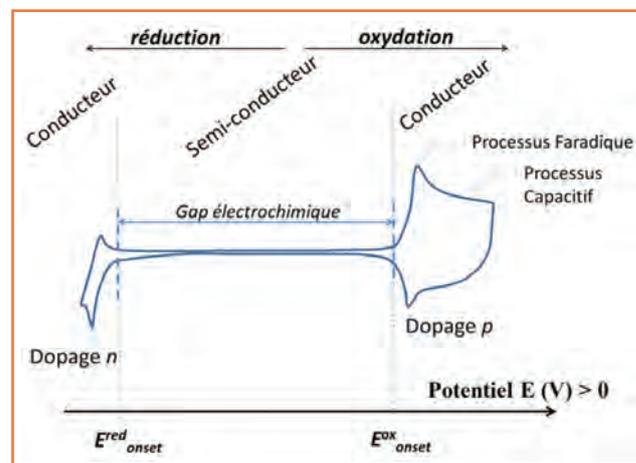


Figure 4 - Voltampérométrie (courbe intensité-potential) d'un PCE montrant les domaines conducteurs (*n* et *p*) et semi-conducteur.

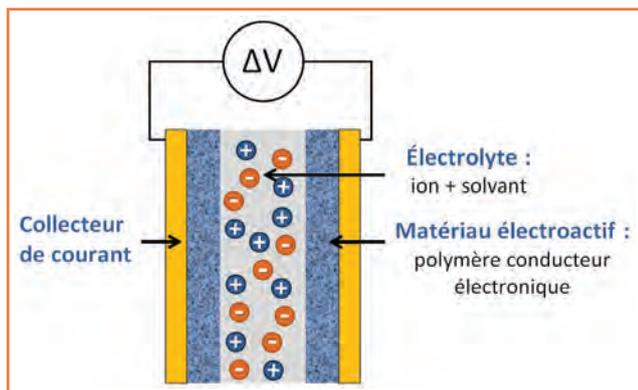


Figure 5 - Configuration classique des dispositifs électroactifs à base de PCE.

Enfin, ce processus redox s'accompagne de la modification de la structure électronique de la chaîne du fait d'une modification des énergies des niveaux électroniques. Ceci entraîne un changement des propriétés optiques, notamment l'absorbance, et permet l'incorporation d'un PCE comme matière active dans des dispositifs électrochromes.

Conceptuellement, les supercondensateurs, les actionneurs et les dispositifs électrochromes ont en commun de fonctionner sur le même principe que celui de cellules électrochimiques constituées de deux électrodes sur lesquelles sont déposées les matières actives (PCE sur une électrode et matériau complémentaire sur l'autre). Ces électrodes sont séparées par un électrolyte assurant la conduction ionique du système (figure 5).

Avant d'aborder chaque application introduite ci-dessus, nous allons montrer que ces propriétés et leur variation sont largement dépendantes de la chimie : synthèse des monomères et des polymères, structure des polymères ou copolymères, nature des substituants...

Synthèse et propriétés

La chimie permet de contrôler ces propriétés en intervenant à l'échelle moléculaire, en permettant la synthèse d'une quasi-infinité de monomères conjugués. En outre, à l'échelle macromoléculaire, elle permet le contrôle de la taille de la macromolécule et de la régularité structurale dépendant des conditions de polymérisation.

Outre l'introduction de systèmes aromatiques ayant permis de stabiliser les structures des PCE (polyhétérocycles tels que les polypyrroles, les polythiophènes, les polyanilines, les polyparaphénylènes ainsi que leurs dérivés..., voir figure 6), la synthèse organique constitue un outil de choix pour concevoir des PCE présentant les propriétés recherchées. Elle permet en effet le contrôle de la structure chimique des monomères et de la nature des substituants à fixer en fonction des propriétés physiques désirées (voir plus loin). Par exemple, de nombreux substituants assurent une solubilité dans des solvants volatils facilitant le dépôt d'un PCE en couche mince par enduction centrifuge (« spin-coating ») ou par pulvérisation (ou techniques similaires telles que « spray-coating », « dip-coating »).

La méthode de synthèse des PCE la plus courante repose sur l'oxydation chimique (ou électrochimique) d'un monomère conjugué (polymérisation oxydante). Par voie chimique, les monomères sont oxydés en cations radicalaires (CR) en présence de sels de Fe(III) (figure 7) et se couplent *via* un mécanisme CR-CR conduisant à l'obtention d'un PCE le plus

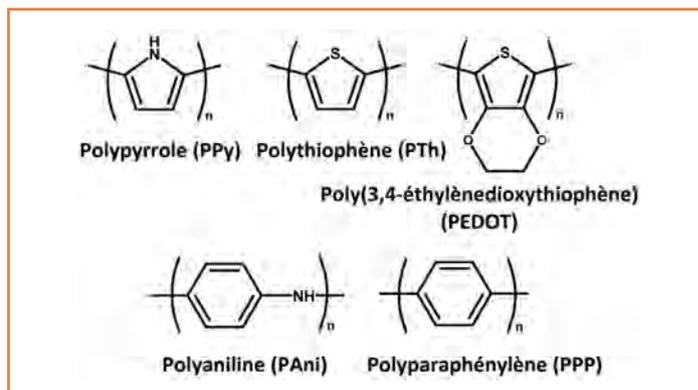


Figure 6 - Structures chimiques des polymères conducteurs électroniques classiques : le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) et son dérivé le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), la polyaniline (PAni) et le polyparaphénylène (PPP).

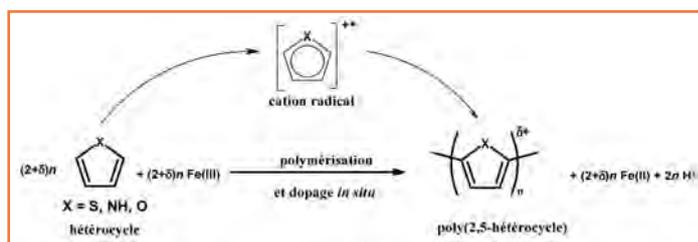


Figure 7 - Exemple de réaction de couplage oxydant conduisant à la génération de cations radicalaires et finalement au polymère à l'état dopé *p*.

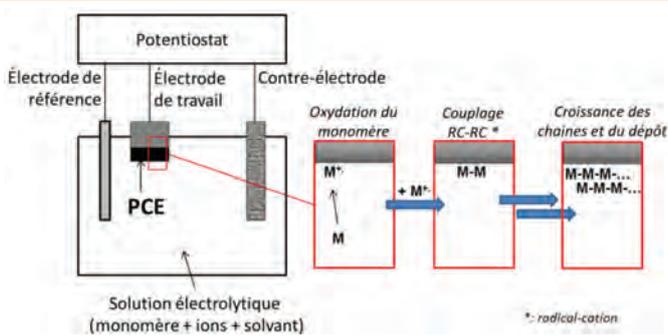
souvent à l'état dopé (généralement sous forme d'une poudre insoluble et infusible).

En utilisant cette méthode, la conductivité de ces PCE ne dépasse guère quelques dizaines de S/cm. Autrement, des films minces très conducteurs peuvent être obtenus par polymérisation chimique oxydante en utilisant le tosylate ferrique pré-déposé sur un substrat, avec un apport contrôlé du monomère en phase vapeur. Des conductivités largement supérieures à 1 000 S/cm ont ainsi pu être atteintes dans le cas du polypyrrole (PPy) et du polythiophène (PTh), dont notamment le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) [4].

La polymérisation oxydante peut également être réalisée électrochimiquement à l'aide d'un montage à trois électrodes. On peut alors déposer des films d'épaisseur contrôlée sur tout support conducteur, sachant que l'épaisseur du film déposé est généralement proportionnelle à la quantité d'électricité utilisée. Trois principaux modes d'électropolymérisation peuvent être mis en œuvre (voir encadré 1) : le mode potentiodynamique, le mode potentiostatique et le mode intensostatique. Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients, notamment pour le contrôle de la morphologie et de la rugosité du dépôt. Le mode intensostatique peut se révéler particulièrement avantageux pour limiter la formation de défauts structuraux. En effet, en imposant un très faible courant et en opérant à température inférieure à 0 °C, on diminue la cinétique réactionnelle à un niveau suffisamment faible pour améliorer la régularité des enchaînements des unités monomères les unes aux autres. Du fait de la bonne régularité structurale obtenue, la conductivité électronique du polymère formé est élevée. C'est ainsi par exemple que dès 1988, une équipe japonaise a préparé sous étirement un polypyrrole présentant une conductivité supérieure à 1 000 S/cm [5].

Encadré 1

Électropolymérisation d'un monomère conjugué



Dans un montage à trois électrodes, l'électropolymérisation consiste à appliquer à l'électrode de travail, un potentiel supérieur au potentiel d'oxydation du monomère (génération de radicaux cations CR). Les couplages CR-CR successifs vont entraîner le dépôt du polymère sur l'électrode par précipitation.

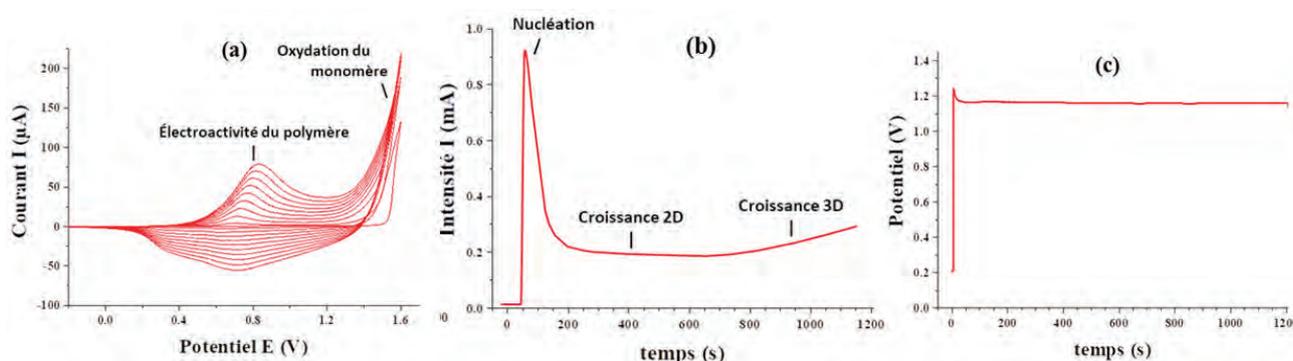
Trois modes principaux d'électropolymérisation peuvent être mis en œuvre :

(a) Le **mode potentiodynamique** consiste à faire varier, de manière cyclique, le potentiel de l'électrode sur laquelle est déposé le polymère dans un domaine de potentiel à l'intérieur duquel le monomère est oxydé et progressivement transformé en polymère qui va s'oxyder plus facilement.

(b) Le **mode potentiostatique** consiste à imposer un potentiel constant légèrement supérieur au potentiel d'oxydation du

monomère pour effectuer sa polymérisation. On suit alors la variation du courant en fonction du temps et on met en évidence la croissance 2D et la croissance 3D du polymère.

(c) Le **mode intensiostatique** (ou galvanostatique) consiste à imposer un courant anodique constant pour oxyder et polymériser le monomère. On suit alors la variation en fonction du temps du potentiel de l'électrode sur laquelle est déposé le polymère.



Le remplacement d'un monomère conjugué par un de ses oligomères (dimère ou trimère) plus facilement oxydable peut présenter certains avantages. En effet, la polymérisation chimique ou électrochimique nécessitera d'utiliser des conditions d'oxydation plus douces, limitant les risques de suroxydation du polymère. Pour illustrer ce propos, on peut citer l'exemple du thiophène qui s'oxyde à un potentiel élevé (1,6 V vs. ECS), alors que son dimère et trimère s'oxyderont à un potentiel plus faible d'environ 0,3 et 0,5 V (cf. plus loin partie stockage de l'énergie).

Enfin, de nombreuses polymérisations chimiques ou électrochimiques utilisent un couplage réducteur. Le principe de cette synthèse est d'activer chimiquement (ou électrochimiquement) la liaison C-X (où X est souvent un halogène) d'un monomère conjugué de type X-(PI)-X pour conduire directement au polymère -(PI)_n- à l'état neutre [6] (figure 8).

Si cette méthode implique une chimie de synthèse plus délicate, elle permet en revanche d'éliminer les défauts structuraux puisque les enchainements interviennent

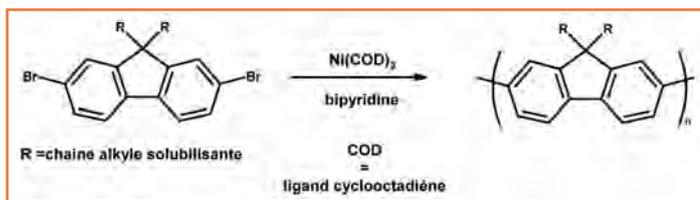


Figure 8 - Exemple de couplage réducteur (réaction de Yamamoto) : synthèse d'un dérivé alkylé du poly(2,7-fluorène) à partir d'un précurseur fluorène dibromé sur les positions 2 et 7.

exclusivement au niveau des liaisons C-X, seuls sites réactifs du monomère ou des chaînes en croissance. Elle ouvre par ailleurs la possibilité de contrôler finement les propriétés électroniques *via* la régiorégularité des polymères conjugués (figure 9). Il a ainsi été montré que divers polythiophènes substitués par une chaîne aliphatique (C_nH_{2n+1} avec n variant de 2 à 12) en position 3 permettaient d'augmenter la conductivité jusqu'à un facteur 100 en passant d'enchainements irréguliers tête à tête ou queue à queue à des enchainements réguliers tête à queue. Ce contrôle mieux maîtrisé permet également de conduire à des structures plus complexes (copolymères à blocs, alternés, polymères greffés, polymères en échelle...). On peut ainsi associer deux motifs différents

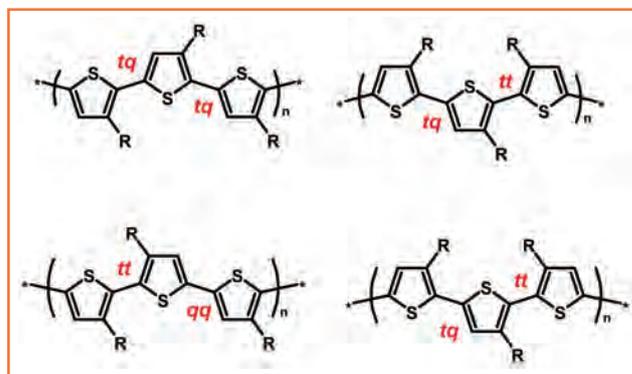


Figure 9 - Différents enchainements des unités de répétition de poly(3-alkylthiophènes) (tq : tête à queue ; tt : tête à tête ; qq : queue à queue).

permettant l'ajustement de propriétés optiques (cf. partie sur les dispositifs électrochromes).

Pour conclure, il est utile de noter que la nature du PCE, les propriétés requises ainsi que la morphologie recherchée vont conditionner le choix de la voie de synthèse du PCE (film mince, systèmes multicouches, mode de dépôt, etc.).

Nous allons présenter maintenant les applications découlant de l'utilisation dynamique des processus redox caractéristiques des PCE : stockage de l'énergie (supercondensateurs/batteries), conversion électromécanique (actionneurs) et changement des propriétés optiques (électrochromisme).

Stockage électrochimique de l'énergie

Le processus de dopage/dédopage des PCE est essentiel pour comprendre le fonctionnement de dispositifs pour le stockage de l'énergie. Lors de l'oxydation d'un PCE (dopage p) (figure 10), on observe à la fois un processus de type faradique (c'est-à-dire avec transfert électronique à l'interface électrode/polymère) et un processus de type capacitif du fait de la polarisation de l'électrode (stockage électrostatique des ions à l'interface polymère/solution). Une telle dualité faradique/capacitif range les polymères conducteurs dans la famille des matériaux pseudo-capacitifs comme certains oxydes métalliques. Cette aptitude à stocker et restituer des charges permet d'utiliser les polymères conducteurs comme matériaux pour le stockage de l'énergie dans les pseudo-supercondensateurs (SC) ou, dans une moindre mesure avec ces matériaux, dans les batteries (aspect non abordé dans cet article). Un supercondensateur est un système de stockage électrochimique de l'énergie [7] dont les performances définies à partir de l'énergie (de 4 à 10 Wh/kg) et de la puissance (de 3 à 40 kW/kg) se situent entre celles des accumulateurs et des condensateurs classiques. Un pseudo-supercondensateur est un supercondensateur dont au moins une des électrodes est faite à partir de matière pseudo-capacitive tels les PCE ou certains oxydes métalliques⁽¹⁾.

Dans le cas des pseudo-supercondensateurs, l'énergie stockée E_m est directement liée à la capacitance massique C_m et à la tension ΔV délivrable aux bornes du SC ($E_m = \frac{1}{2} C_m \Delta U^2$). C_m (F/g) est exprimée par unité de masse de l'unité monomère et dépend de la nature de l'électrolyte utilisé. Quelques caractéristiques sont rassemblées dans le tableau I selon la nature du PCE.

Ces valeurs théoriques des capacités massiques C_m sont plus élevées que celles de matériaux purement capacitifs comme les carbones activés (250 F/g en moyenne). Ces valeurs plus élevées s'expliquent par une contribution non négligeable de la composante faradique. En conséquence, l'énergie stockée par ce type de supercondensateur est plus

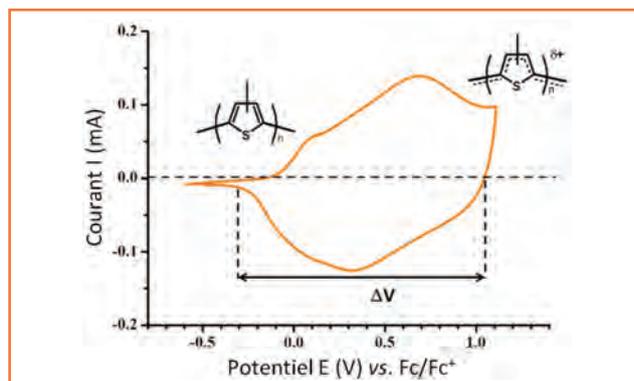


Figure 10 - Voltampérométrie cyclique du poly(3-méthylthiophène) lors de son dopage p .

à rapprocher de celle des batteries polymères. Il est clair que C_m sera d'autant plus faible que la masse molaire de l'unité de répétition du polymère sera plus élevée. Ainsi la diminution de C_m (et donc de l'énergie stockable) est très nette lorsqu'on passe du polythiophène à son homologue disubstitué le PEDOT. En pratique, les valeurs de C_m mesurées sont nettement plus faibles que les valeurs théoriques. Cet écart est dû notamment aux différentes morphologies adoptées par le PCE qui diffèrent suivant les conditions opératoires. Dans le cas du poly(3-méthylthiophène) (P3MT) qui est dans l'état actuel un PCE essentiel pour le stockage électrochimique, la valeur pratique de C_m est de 250 F/g avec pour électrolyte acétonitrile/tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (ACN/TBABF₄) alors que la valeur théorique est de 431 F/g. Le P3MT présente, dans ces conditions, une morphologie plutôt compacte, donc moins accessible aux ions, comme le montre la figure 11A, ce qui peut expliquer les écarts observés entre valeurs théorique et expérimentale. Pour augmenter l'énergie stockable, une des pistes consiste à augmenter ΔU en utilisant un PCE dont le potentiel d'oxydation est plus élevé, ce qui est réalisable en introduisant un ou des substituants donneurs. Ainsi, le poly(3,4-diméthylthiophène) (PDMT) est un bon exemple : son potentiel de pic d'oxydation E_p^{ox} est de 1,2 V vs. ECS comparé à 0,9 V vs. ECS pour le polythiophène et 0,7 V vs. ECS pour le poly(3-méthylthiophène). Cette augmentation importante de E_p^{ox} est également liée à la forte torsion inter-cycle qui diminue significativement la délocalisation π sur la chaîne et abaisse la position de la HOMO. Malheureusement, la tenue au cyclage du PDMT est particulièrement faible (80 % de perte après seulement 50 cycles), ce qui limite son utilisation en tant que pseudo-supercondensateur. D'ailleurs, par rapport à d'autres matériaux de supercondensateur, la tenue au cyclage des SC à base de PCE reste limitée (en général

Tableau I - Quelques caractéristiques des pseudo-supercondensateurs selon la nature du PCE.

(a) H₂O/H₂SO₄ 0,5 M ; (b) acétonitrile/tétrafluoroborate de tétrabutylammonium 0,1 M ; (c) selon [8].

PCE	M (g/mol) de l'unité de répétition	Taux de dopage δ	Milieu électrolytique	C_m (F/g)	
				théoriques ^(c)	expérimentales ^(c)
Polyaniline	91	0,50	aqueux ^(a)	750	240
Polypyrrole	65	0,33	organique ^(b)	620	530
Polythiophène	82	0,33	organique ^(b)	485	110
Poly(3-méthylthiophène)	96	0,33	organique ^(b)	431	250
PEDOT	140	0,33	organique ^(b)	210	150

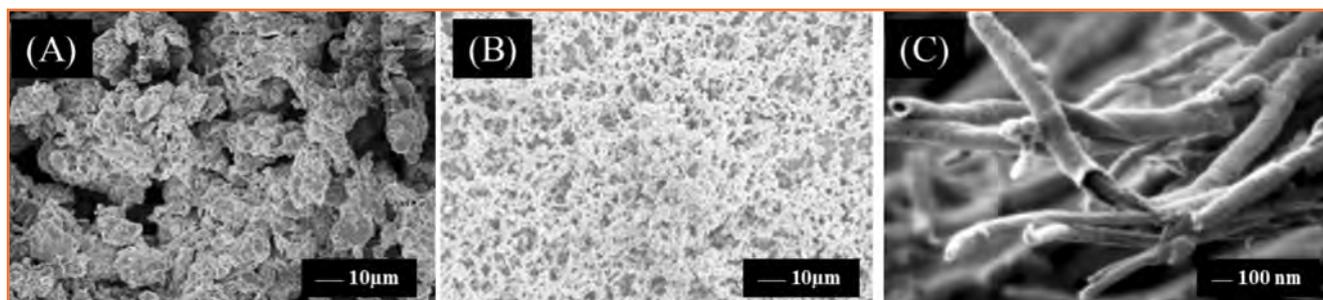


Figure 11 - Effet du liquide ionique et de nanostructure sur la morphologie du PCE. Exemple avec le P3MT électrosynthétisé (A) en milieu organique (ACN/TBAPF₄), (B) dans EMITFSI pur, et (C) sur un tapis de nanotubes de carbone en milieu EMITFSI pur, d'après [11].

< 5 000 cycles en milieu organique pour la famille des polythiophènes), ce qui reste très inférieur à celle des SC utilisant le carbone activé (> 500 000 cycles).

Depuis quelques années, les recherches sur les matériaux de stockage électrochimique utilisant des PCE se focalisent vers l'utilisation d'électrolytes très stables et à large fenêtre électrochimique comme les liquides ioniques (LI). Malgré leur viscosité élevée (> 10 cP), ils ont prouvé leur intérêt pour augmenter la tenue au cyclage. Si l'on reprend le cas du PDMT, sa cyclabilité est multipliée par 40 en utilisant le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide (EMITFSI) jouant à la fois le rôle d'électrolyte et de solvant par rapport à un électrolyte organique utilisant l'acétonitrile comme solvant. En plus de l'amélioration de la stabilité, on constate que les PCE synthétisés électrochimiquement dans un liquide ionique présentent une morphologie plus ouverte qui se prête mieux à une utilisation pour le stockage électrochimique comme l'indique la *figure 11B* avec le P3MT.

Enfin, de nombreuses études récentes impliquant des électrodes de SC associant un PCE à des nanomatériaux (nanotubes de carbone, graphène, nanoparticules d'oxydes ou de métal...) ont été décrites. Dans ce cas, ce n'est plus la nature du motif de répétition qui permet d'augmenter la capacité de stockage, mais la nanostructuration du PCE. Autour d'un matériau nanostructuré qui a un rôle de template, la polymérisation chimique ou électrochimique confère au PCE une structure 3D qui permet d'augmenter significativement la surface spécifique [9-10]. Ainsi, sur un même volume d'électrode, il y a plus de matière accessible à l'interface permettant d'augmenter C_m d'environ 40 %.

Les liquides ioniques et la nanostructuration de la matière active jouent un rôle majeur dans le développement de matériaux d'électrode toujours plus performants. À grande échelle, la baisse des coûts de synthèse de ces composés, leur fiabilisation et la prise en compte des aspects environnementaux (fin de vie, recyclage...) présentent une grande importance. Les polymères conducteurs électroniques semblent avoir beaucoup d'avenir dans ce domaine du fait du développement des appareils nomades, des objets communiquant et autonomes. Ceux-ci feront appel à des technologies de plus en plus miniaturisées pour réaliser des microbatteries ou des microsupercondensateurs de haute performance.

Électrochimie et propriétés mécaniques : les actionneurs

Lors du processus redox, le mécanisme d'échange d'ions entre les chaînes de polymère et l'électrolyte induit également une augmentation ou une contraction de volume [12]. En exaltant cette propriété, il apparait possible de transformer cette

énergie électrique en travail mécanique. Cette utilisation des PCE constitue le domaine des actionneurs. Stimulables par application de faibles tensions électriques (< 2 V), ces matériaux ont rapidement été répertoriés comme des candidats prometteurs pour le développement de précurseurs de muscles artificiels. L'intérêt pour ces matériaux est d'autant plus fort qu'ils sont souvent considérés comme étant biomimétiques, transformant une énergie électrique en travail mécanique au travers d'une réaction chimique, tout comme les muscles biologiques. Il a de plus été démontré que le comportement inverse était également possible, transformant une perturbation mécanique en signal électrique mesurable et quantifiable. Cette fonction de capteur qui ne sera pas décrite par la suite peut permettre de conférer à ces dispositifs la combinaison des fonctions d'actionnement et sensibles similaires à la proprioception⁽²⁾ de leurs homologues biologiques.

La variation de volume des PCE est essentiellement due aux mouvements d'ions et de molécules de solvant se produisant lors des échanges électroniques liés au processus de dopage/dédopage. Deux mécanismes réversibles peuvent intervenir afin d'expliquer ces variations de volumes du PCE et sont fonction de la taille et de la mobilité relative des deux ions de l'électrolyte (*figure 12*). Si la mobilité de l'anion est supérieure à celle du cation, le passage de la forme oxydée à la forme neutre conduira à une expulsion des anions, et donc à une contraction de volume. Dans le cas d'un anion volumineux et peu, voire non mobile (ex : ion dodécylbenzènesulfonate), celui-ci restera piégé au sein du film de PCE lors de sa synthèse, et le passage de la forme oxydée à la forme neutre impliquera l'incorporation de cations et une expansion

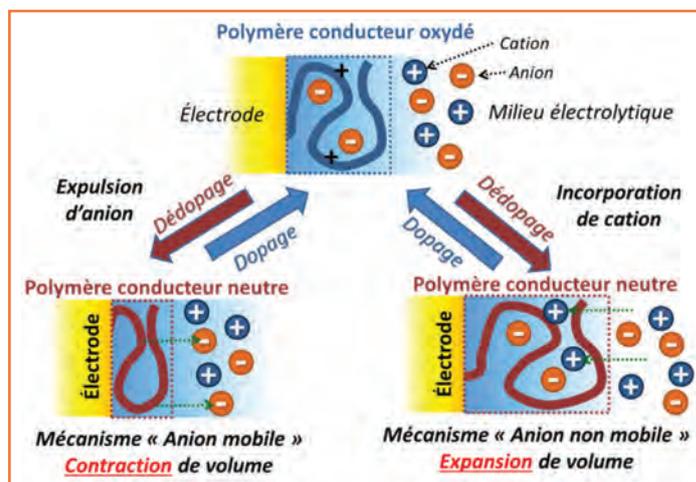


Figure 12 - Mécanisme de variation de volume d'un polymère conducteur électronique après dopage ou dédopage.

de volume. Ce phénomène réversible (anionique ou cationique) permet ainsi de contrôler le volume du matériau en fonction de son état d'oxydation. Enfin, il existe des cas intermédiaires, où les deux ions présentent des tailles similaires conduisant à une combinaison des deux mécanismes, simultanément ou successivement.

Par ailleurs, l'amplitude de cette variation de volume est également fonction de la densité de charge volumique maximale du film de PCE considéré. En effet, chaque variation de volume élémentaire étant associée à une réaction d'oxydo-réduction, plus la densité de charge au voisinage de l'électrode sera élevée, plus la variation de volume du PCE sera grande. Cette caractéristique est donc similaire à la problématique des pseudo-supercondensateurs. En conséquence, pour les applications d'actionneurs sont généralement privilégiés des PCE dont les unités de répétition présentent de faibles masses molaires, tels que le PPy, la PANI ou le PEDOT. Les déformations maximales de ces PCE sont généralement de l'ordre de 0,1 à 5 %, en fonction de la nature du PCE, de sa synthèse et de l'électrolyte utilisés.

La préparation des électrodes de PCE peut cependant être optimisée pour produire les rapports déformations/charge les plus élevés possibles. En combinant une lente électropolymérisation par voie galvanostatique, un électrolyte comportant des anions volumineux mais mobiles ($C_nF_{2n+1}SO_2)_2N^-$) et une basse température (-20 °C), des auteurs ont obtenu des films autosupportés de PPy présentant des déformations linéaires d'environ 36 %, proches de celles des muscles biologiques. Malheureusement, ces déformations se sont avérées peu stables au cyclage du fait du fluage entre les chaînes et de réactions de réticulation difficiles à éviter lors des réactions redox via les positions 3 et 4 des unités pyrrole. Par ailleurs, dans le cas de ces films autosupportés, l'obtention d'un actionnement impose que le film soit immergé dans une solution électrolytique et stimulé au travers d'un dispositif à trois électrodes.

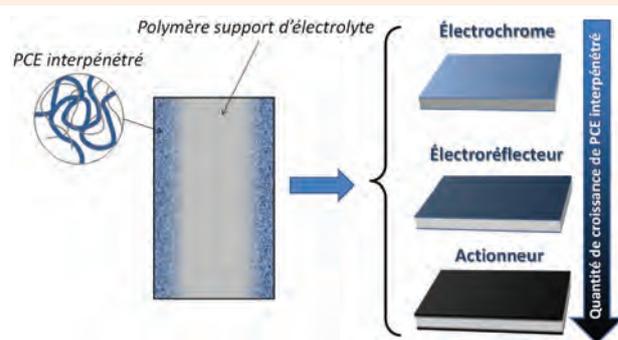
Le fonctionnement à l'air libre de ces dispositifs peut être obtenu par l'élaboration de dispositifs tricouches, selon un principe identique aux supercondensateurs et aux dispositifs électrochromes, à la différence que ce sont les variations de volume qui seront recherchées. Dans cette configuration, l'application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes de PCE conduira simultanément au dopage de l'une et au dédopage de l'autre. Ces processus s'accompagnent d'échanges ioniques avec une membrane centrale servant de réservoir d'ions. Ici, aucun collecteur de courant additionnel n'est présent le long du dispositif afin de laisser les déformations se produire librement. Le PCE joue donc à la fois ce rôle et celui de matériau actif. Les variations de volume opposées des électrodes conduisent ainsi à l'apparition d'une contrainte de cisaillement dans l'épaisseur du matériau, et donc à la génération d'une déformation en flexion du dispositif.

L'amélioration des durées de vie de ces actionneurs a bénéficié de plusieurs avancées telles que : (i) l'utilisation de liquides ioniques en tant qu'électrolytes non volatils [13], permettant à ces dispositifs de fonctionner de manière durable à l'air libre voire sous vide ; (ii) l'interpénétration des électrodes de PCE dans la membrane centrale, de manière à résoudre les problèmes récurrents de délamination lors de l'actionnement [14] ; et (iii) le développement de membranes polymères spécifiques [15]. En effet, la chimie macromoléculaire portant sur la membrane polymère jouant le rôle de réservoir d'ions s'est avérée être un outil de choix dans l'amélioration de ces dispositifs. Dans les systèmes

électrochimiques classiques, les propriétés mécaniques de la membrane passent au second plan et ce sont principalement des conductivités élevées qui sont recherchées. Dans le cas des actionneurs, les propriétés mécaniques de la couche électrolytique deviennent un élément déterminant des performances, de la stabilité et de l'intégration des dispositifs. La chimie des polymères a permis de développer des membranes spécifiques, combinant à la fois de hautes valeurs de conductivités ioniques et des propriétés mécaniques proches de celles des élastomères. Une telle combinaison a pu être réalisée par la synthèse d'architectures de type réseaux interpénétrés de polymères (RIP), en enchevêtrant à l'échelle nanométrique deux matériaux aux propriétés complémentaires, une phase assurant la conduction des ions et la seconde gouvernant les propriétés mécaniques finales (voir encadré 2). Par cette approche, des actionneurs stables, performants et robustes ont pu être obtenus et même intégrés dans des applications de vision ou de capteurs tactiles biomimétiques [16-17].

Encadré 2

Réseaux interpénétrés de polymères conducteurs (RIPC)



Une approche originale et versatile pour développer des matériaux électroactifs à base de polymère conducteur électronique (PCE) a été proposée au début des années 2000 par le Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPI). L'architecture proposée repose sur l'interpénétration des électrodes de PCE au sein d'un polymère support d'électrolyte, jouant le rôle de membrane conductrice ionique et contribuant largement aux propriétés mécaniques de l'ensemble. Le PCE ainsi enchevêtré dans cette matrice « hôte » voit sa concentration décroître des faces extérieures vers l'intérieur de la membrane. À condition de savoir éviter une percolation de ces électrodes dans l'épaisseur et l'apparition de court-circuit, une telle architecture « pseudo-tricouche » permet (i) de mimer une configuration tricouche classique tout en résolvant d'emblée tout problème de délamination, (ii) d'augmenter l'interface électrode/membrane et ainsi faciliter les échanges ioniques, et (iii) de protéger le PCE du milieu extérieur du fait de son interpénétration dans la membrane. Outre le fait que ces architectures sont similaires à celles de supercondensateurs, un aspect intéressant repose également sur le fait d'exacerber une propriété du PCE plutôt qu'une autre. Ceci est réalisable en modifiant la concentration du PCE présente dans le matériau, ou, plus précisément, dans l'électrode. Pour des concentrations faibles, le matériau est coloré mais reste transparent et présente des propriétés électrochromes en transmission. Toutefois, la faible conductivité des électrodes nécessite toujours la présence d'un collecteur de courant. Pour des taux supérieurs, les électrodes deviennent suffisamment conductrices pour s'affranchir d'un collecteur. Ces matériaux autosupportés deviennent opaques dans le visible et présentent alors d'excellentes propriétés électrorélectrices. Enfin, pour des taux encore supérieurs, ce sont les variations de volume du PCE qui prédominent, conduisant à l'obtention d'actionneurs.

Un autre aspect est lié à la vitesse de déformation de ces matériaux, lente par nature (< 1 Hz) puisque dépendant de la vitesse de diffusion des ions. En effet, comme mentionné précédemment, ces dispositifs présentent un comportement de type pseudo-supercondensateur. En conséquence, leur temps de réponse est relié à la constante de temps RC du système. En diminuant drastiquement l'épaisseur du dispositif final (de 250 à 12 μm), on peut diminuer à la fois la distance entre les électrodes (et ainsi la résistance ionique) et l'épaisseur des électrodes (et ainsi leur capacité C). Par ailleurs, ces matériaux ont pu être microdimensionnés en utilisant des technologies des microsystèmes, telles que la photolithographie et la gravure ionique réactive. La fréquence de résonance de ces micropoutres étant inversement proportionnelle au carré de leur longueur, il devient possible d'observer des amplifications de déformations à des fréquences aussi élevées que 940 Hz [18]. Enfin, le potentiel effectif, réellement perçu aux bornes du dispositif, est également dépendant de cette constante de temps RC. En augmentant de 2 à 4 V le potentiel appliqué ΔE_{app} (figure 13) et ainsi le potentiel effectif $\Delta E_{\text{eff}} (= \Delta E_{\text{app}}(1 - \exp(-t/RC))$, il devient possible d'obtenir un actionnement ionique de grande amplitude à ces mêmes fréquences. Cependant, à de telles vitesses de déformation, les processus faradiques ne sont probablement plus impliqués, et seul le caractère capacitif semble être la force motrice de leur fonctionnement.

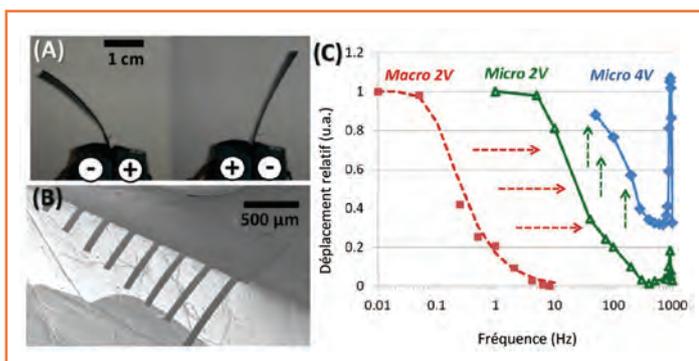


Figure 13 - Photographie d'un actionneur « macro » (A) et image de microscopie électronique à balayage d'un actionneur « micro » (B). (C) Leur déplacement relatif en fonction de la fréquence de stimulation et de la tension appliquée.

Ce type d'approche permet en outre d'adapter à façon la géométrie de ces matériaux (géométrie planaire, tubulaire, fibrillaire) et il devient possible de développer des actionneurs présentant selon le cas des déformations linéaires à l'air libre, des prototypes de cathéters électrocontrôlables ou des tapis microporeux à porosité électriquement contrôlable [19-20].

Si l'un des objectifs emblématiques reste, en robotique, l'obtention d'actionneurs linéaires mimant au mieux le muscle biologique, il est probable que les actionneurs polymères, en particulier à base de PCE, trouveront leurs applications à l'échelle micro. En effet, ces matériaux souples, légers et miniaturisables n'ont à ce jour pas de concurrents directs et devraient faire émerger prochainement de nouvelles possibilités en micromanipulation d'objets ou de cellules biologiques. La microfluidique, domaine de la mécanique des fluides à l'échelle micrométrique, pourrait également tirer profit de ces nouveaux matériaux actifs pour l'élaboration de micropompes ou microvannes dans des dispositifs de diagnostic médicaux.

Électrochimie et propriétés optiques : électrochromisme

Au cours du processus de dopage/dédopage, une modification de structure chimique d'un film mince de PCE intervient également, induisant un changement de couleur généralement réversible et persistant ; ce phénomène constitue l'électrochromisme. Il est connu pour de nombreux matériaux, notamment des oxydes inorganiques tels que l'oxyde de tungstène WO_3 . On utilise ce phénomène pour fabriquer des dispositifs électrochromes multicouches pouvant fonctionner aussi bien en transmission (vitrage électrochrome dans le bâtiment ou l'automobile, lunetterie...) qu'en réflexion (rétroviseur, affichage tête-haute...). L'un des principaux intérêts des PCE par rapport aux autres matériaux dotés de propriétés électrochromes réside dans l'extrême variété de la palette de couleurs accessibles. Ceci est dû à la grande diversité des structures conjuguées synthétisables [21]. La figure 14 représente les modifications structurales engendrées par un dopage p susceptible de conduire successivement à un polaron (cation radical) et à un bipolaron (dication), ainsi que les modifications concomitantes des spectres d'absorption optiques. Les couleurs résultantes sont dépendantes de la structure conjuguée et conditionnées par la valeur du bandgap (E_g) du polymère (figure 14).

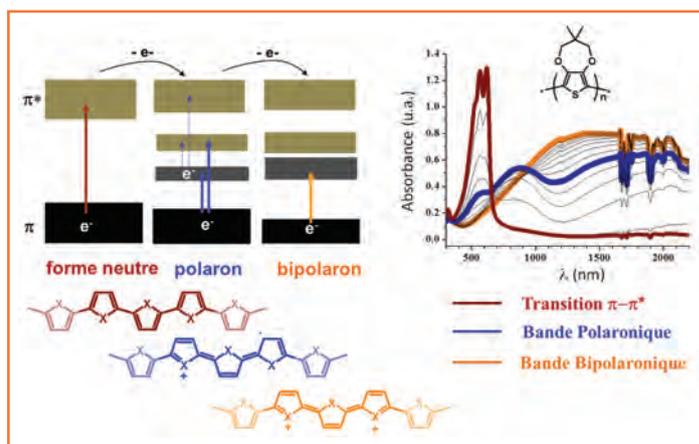


Figure 14 - Représentation des états neutre, polaronique (cation-radical) et bipolaronique (dication) d'un polymère conjugué (à gauche) et spectroélectrochimie d'un dérivé du poly(3,4-propylènedioxythiophène) (à droite).

Ainsi, si E_g est inférieur à 2 eV, le polymère est coloré dans sa forme non dopée car la transition $\pi-\pi^*$ se situe dans le domaine visible, alors qu'à l'état dopé, les bandes polaroniques et bipolaroniques interviennent dans le proche IR. Le polymère est alors cathodiquement coloré, ce qui signifie aussi qu'il est incolore à l'état oxydé. Parmi les polymères de cette nature, on peut citer le PEDOT et ses dérivés.

Dans le cas où E_g est supérieur à 3 eV, le polymère est coloré dans sa forme dopée car ce sont les bandes polaroniques qui absorbent dans le visible. Il est incolore dans sa forme non dopée, la transition $\pi-\pi^*$ absorbant dans l'ultraviolet. Le polycarbazole et ses dérivés sont une des familles les plus typiques de polymères anodiquement colorés.

Comme une majorité de PCE possède un E_g compris entre 2 et 3 eV, ils sont colorés différemment à l'état dopé et à l'état non dopé. C'est le cas du polypyrrole, du polythiophène et de leurs dérivés, pour ne citer que les plus usuels. La nature et la position d'un ou de plusieurs substituants

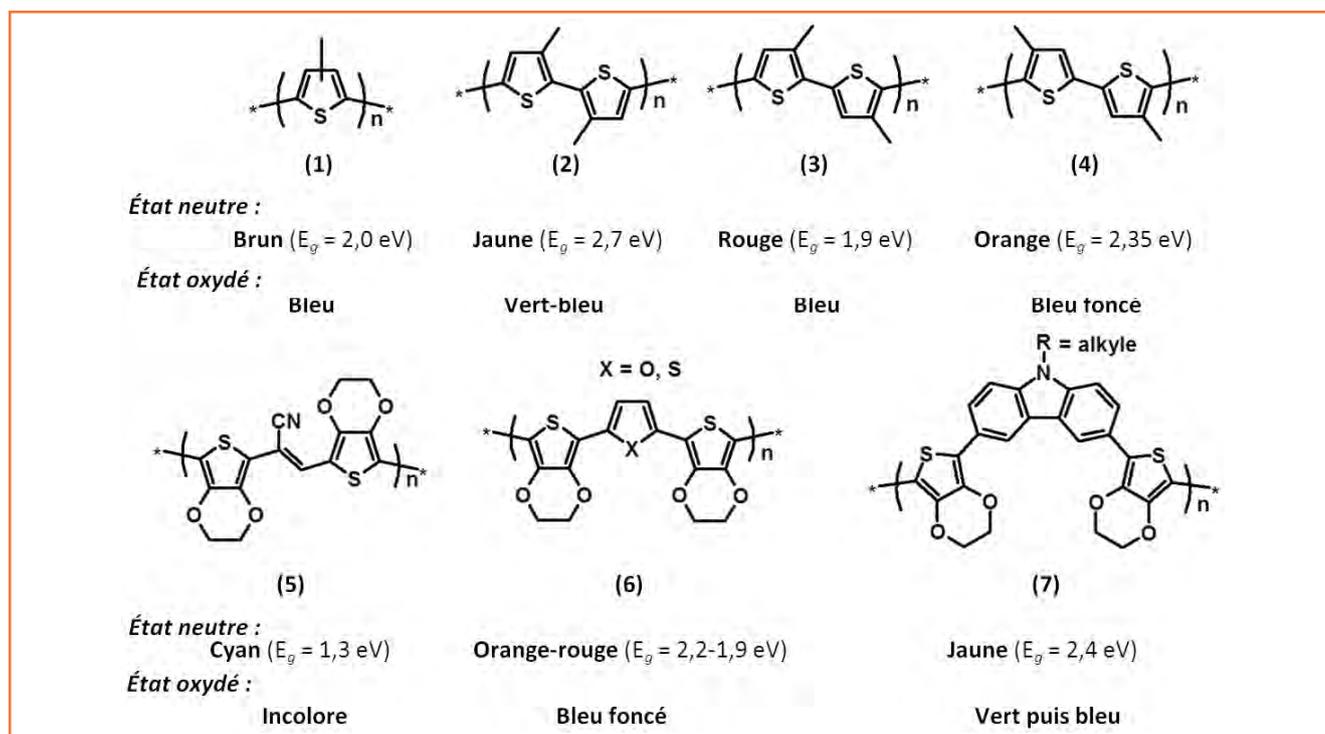


Figure 15 - En haut : couleur de la forme neutre et oxydée de polythiophènes selon le nombre et la position du substituant méthyle. En bas : variation de la couleur de copolymères conjugués selon la nature du motif central sur l'unité de répétition.

sur un motif donné ont une influence marquée sur les colorations obtenues (figure 15 haut). Par exemple, on constate bien à l'état neutre les modifications de couleur *via* celles du bandgap, résultant de la présence d'un ou deux substituants méthyle sur une unité thiophène entraînant un effet de torsion dans la chaîne de polymère. La structure du poly(3-méthylthiophène) désordonnée (1) possède une couleur brune à l'état neutre résultant de la superposition des couleurs des autres structures plus ordonnées (2) (3) et (4).

Pour modifier la couleur d'un système conjugué, on peut également synthétiser des copolymères alternés de type $-(\Pi-\Pi'-\Pi)_n-$ (figure 15 bas). Cette approche est extrêmement intéressante car on peut jouer aussi bien sur la nature de Π et de Π' que sur le caractère donneur ou accepteur du ou des substituants fixés sur Π et/ou Π' . Par exemple, on voit figure 15 (bas) que pour un même motif Π , l'EDOT, la variation du motif Π' modifie de manière importante le bandgap ainsi que la couleur du matériau. La couleur de l'état neutre tend vers le cyan au fur et à mesure que la valeur du bandgap diminue, ce qui se produit lorsque l'effet électroattracteur du motif Π' augmente. C'est le cas du polymère (5) ($E_g = 1,3$ eV) dont le motif de répétition est non seulement un copolymère alterné $\Pi-\Pi'-\Pi$ mais également du type donneur-accepteur-donneur DAD (donneur D = EDOT et accepteur A = cyanovinylène). Ce polymère est alors cyan à l'état neutre et son spectre d'absorption possède une bande de transfert de charge vers 700-750 nm. Notons que le copolymère (7) est le seul des trois copolymères indiqués à s'oxyder en deux étapes, ce qui explique qu'à l'état oxydé il présente deux changements de couleur.

Il est ainsi possible d'ajuster et de contrôler au mieux la couleur visée grâce à une chimie bien maîtrisée. Cette approche s'est avérée particulièrement intéressante dans le cas de la couleur cyan. Le choix des unités D et A ainsi que celui des substituants a été orienté grâce à une étude de modélisation et a permis d'ajuster au mieux le spectre

d'absorption du polymère à celui de la couleur cyan. La figure 16 permet de constater que selon que R2 est un substituant donneur (comme $-\text{OCH}_3$) ou accepteur (tel que $-\text{CN}$), la couleur obtenue s'éloigne du cyan recherché : on obtient soit du bleu, soit du vert. Au contraire, lorsque le substituant a un effet plutôt neutre ($\text{R}_2 = -\text{H}$ ou $-\text{F}$), alors on se rapproche plus du cyan.

Expérimentalement, pour observer le changement de couleur d'un PCE, le film est déposé en couche mince sur un support transparent conducteur qui va servir de collecteur de courant. Le support le plus usuel est constitué par un verre recouvert d'un oxyde d'étain dopé à l'indium (verre ITO). Les méthodes de dépôt les plus commodes (enduction centrifuge, pulvérisation...) impliquent que le PCE soit soluble. Rappelons que c'est en introduisant des substituants de type chaîne aliphatique que l'existence d'interactions avec des solvants peu polaires favorise cette solubilité. En introduisant l'électrode recouverte de PCE dans un dispositif à deux électrodes et en appliquant un potentiel permettant à la réaction redox de se produire, le changement de couleur réversible est observable.

En pratique, si de nombreux prototypes à base de PCE ont été décrits (fenêtres dans le bâtiment, rétroviseurs jour/nuit, affichage tête-haute sur les pare-brises de véhicules, verres de lunettes...), aucun ne semble avoir encore conduit à ce jour au développement de dispositifs commerciaux.

Lorsque les PCE sont élaborés sous forme de films épais, ils présentent également d'intéressantes propriétés optiques dans l'IR. Totalement opaques dans l'IR, les films épais de PCE commutent d'un état peu réflecteur à réflecteur lors du processus de dopage [22]. Ainsi, des dispositifs à réflectivité IR variable ont été conçus et ont démontré leur potentialité dans le domaine spatial pour la régulation thermique à l'intérieur des satellites artificiels [23], mais ils peuvent aussi constituer des matériaux adaptatifs d'intérêt pour le camouflage ou la furtivité.

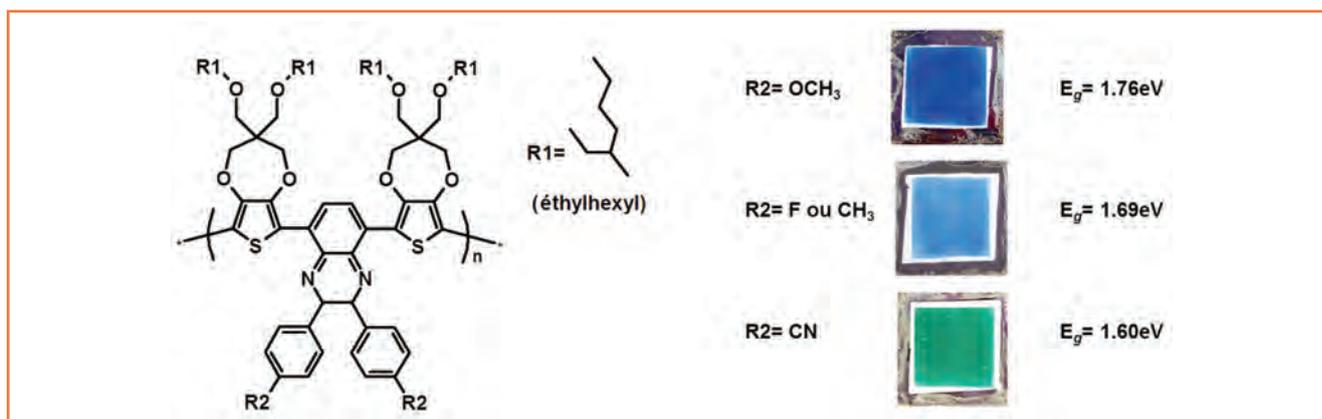


Figure 16 - À gauche : structures poly(D-A-D) d'une série de copolymères synthétisés avec D = un dérivé du propylènedioxythiophène et A = un groupement arylquinoxaline substitué par trois groupements R2 différents. À droite : rendu colorimétrique des copolymères déposés sur une membrane blanche en fonction de l'effet électronique de R2.

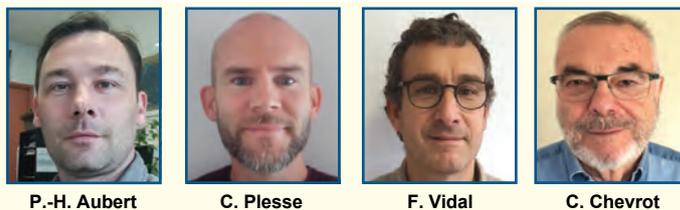
Conclusions

Les polymères conducteurs électroniques sont des macromolécules conjuguées qui, dans leur état dopé, conduisent l'électricité. Plusieurs propriétés (conductivité, volume, absorption optique...) changent drastiquement selon leur état de dopage (ou d'oxydation). Pour optimiser ces propriétés et leurs changements, la chimie joue un rôle particulièrement important. Dès lors que l'on tend vers les propriétés visées, le PCE peut être incorporé dans un dispositif actif pour stocker l'énergie, pour provoquer des effets d'actionnement ou des changements électrochromes. On peut noter qu'il n'est pas, en général, nécessaire de maintenir l'apport en énergie pour que le dispositif conserve sa propriété dans l'état d'oxydation considéré. En d'autres termes, ces dispositifs ne consomment de l'énergie que lors des commutations. Ces dispositifs sont eux-mêmes optimisables grâce à la nature des autres constituants utilisés. Ainsi l'emploi d'un liquide ionique à la place d'un électrolyte aqueux ou organique améliore significativement les performances de fonctionnement des dispositifs. En outre, le choix d'une membrane présentant des propriétés mécaniques adaptées (nécessairement souple et flexible pour un actionneur, rigide ou flexible pour les dispositifs électrochromes selon les applications) ainsi que les conceptions ioniques les plus élevées possibles conditionnent largement les performances des dispositifs. Nous avons illustré ces différents aspects par divers exemples permettant de considérer que si l'utilisation des PCE est déjà bien développée en optoélectronique, des progrès importants peuvent encore être réalisés grâce à la chimie et à l'électrochimie.

Note et références

- (1) Voir www.supercondensateur.com
- (2) La proprioception est la sensibilité aux informations sur les postures et les mouvements, venant des muscles et des articulations.
- [1] *Chimie macromoléculaire* (2 vol.), vol. 2, G. Champetier, R. Buvet, J. Néel, P. Sigwalt (eds), Hermann, Paris, 1972.
- [2] Shirakawa H.J. *et al.*, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 16, p. 578.
- [3] *Electromechanically Active Polymers*, F. Carpi (ed.), Springer, 2016.
- [4] Winther-Jensen B., West K., Vapor-phase polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene: a route to highly conducting polymer surface layers, *Macromolecules*, **2004**, 37, p. 4538.
- [5] Yamaura M., Hagiwara T., Iwata K., Enhancement of electrical conductivity of polypyrrole film by stretching: counter ion effect, *Synth. Met.*, **1988**, 26, p. 209.
- [6] McCullough R.D., The chemistry of conducting polythiophenes, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, p. 93.
- [7] Gonzalez A., Goikolea E., Barrena J.A., Mysyk R., Review on supercapacitors: technologies and materials, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2016**, 58, p. 1189.

- [8] Snook G.A., Kao P., Best A.S., Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *J. Power Sources*, **2011**, 196, p. 1.
- [9] Hughes M. *et al.*, Electrochemical capacitance of a nanoporous composite of carbon nanotubes and polypyrrole, *Chem. Mater.*, **2002**, 28, p. 1610.
- [10] Nyström G. *et al.*, Ultrafast all-polymer paper-based batteries, *Nano Lett.*, **2009**, 9, p. 3635.
- [11] Lagoutte S., Aubert P.-H., Pinault M., Tran-Van F., Mayne-L'Hermite M., Chevrot C., Poly(3-methylthiophene)/vertically aligned multi-walled carbon nanotubes: electrochemical synthesis, characterizations and electrochemical storage properties in ionic liquids, *Electrochim. Acta*, **2014**, 130, p. 754.
- [12] Smela E., Conjugated polymer actuators for biomedical applications, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, p. 481.
- [13] Ding J. *et al.*, Use of ionic liquids as electrolytes in electromechanical actuator systems based on inherently conducting polymers, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, p. 2392.
- [14] Vidal F., Plesse C., Teyssié D., Chevrot C., Long-life air working conducting semi-IPN/ionic liquid based actuator, *Synth. Met.*, **2004**, 142, p. 287.
- [15] Goujon L.J., Khaldi A., Maziz A., Nguyen G.T.M., Aubert P., Chevrot C., Teyssié D., Flexible solid polymer electrolytes based on nitrile butadiene rubber/poly(ethylene oxide) interpenetrating polymer networks containing either LITFSI or EMITFSI, *Macromolecules*, **2011**, p. 9683.
- [16] Festin N., Plesse C., Chevrot C., Teyssié D., Pirim P., Vidal F., Conducting IPN actuators for biomimetic vision system, in *The International Society for Optical Engineering, Electroactive Polymer Actuators and Devices*, **2011**, p. 79760K.
- [17] Festin N., Plesse C., Pirim P., Chevrot C., Vidal F., Conducting IPN actuator/sensor for biomimetic vibrissa system, *Proc. SPIE Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2014*, **2014**, p. 90562A.
- [18] Maziz A., Plesse C., Soyer C., Chevrot C., Teyssié D., Cattani E., Vidal F., Demonstrating kHz frequency actuation for conducting polymer microactuators, *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24, p. 4851.
- [19] Kerr-Phillips T.E., Woehling V., Agniel R., Nguyen G.T.M., Vidal F., Kilmartin P., Plesse C., Travas-Sejdic J., Electrospun rubber fibre mats with electrochemically controllable pore sizes, *J. Mater. Chem. B*, **2015**, 3, p. 4249.
- [20] Farajollahi M., Woehling V., Plesse C., Nguyen G.T.M., Vidal F., Sassani F., Yang V.X.D., Madden J.D.W., Self-contained tubular bending actuator driven by conducting polymers, *Sens. Actuators A Phys.*, **2016**, 249, p. 45.
- [21] Beaujuge P.M., Reynolds J.R., Color control in π -conjugated organic polymers for use in electrochromic devices, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, p. 268.
- [22] Lee K. *et al.*, Infrared reflectance of polypyrrole: "metal" with a gap in the spectrum of charged excitations, *Synth. Met.*, **1995**, 68, p. 287.
- [23] Teissier A., Dudon J.-P., Aubert P.-H., Vidal F., Remaury S., Crouzet J., Chevrot C., Feasibility of conducting semi-IPN with variable electro-emissivity: a promising way for spacecraft thermal control, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2012**, 99, p. 116.



Pierre-Henri Aubert est professeur, **Cédric Plesse**, maître de conférence, **Frédéric Vidal**, professeur, directeur du LPPI, et **Claude Chevrot** (*auteur correspondant*), professeur émérite et directeur honoraire, au Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPPI), Institut des Matériaux, Université de Cergy-Pontoise*.

* LPPI, EA 2528, Institut des Matériaux, Université de Cergy-Pontoise, 5 mail Gay Lussac, Neuville-sur-Oise, F-95031 Cergy-Pontoise Cedex.
Courriel : claudc.chevrot@u-cergy.fr

La simulation atomistique de polymères amorphes

Application à la conception d'une membrane pour piles à combustible

François Godey, Alexandre Fleury et Armand Soldera

Résumé

Une des forces de la simulation est de pouvoir mieux comprendre ce qui se passe à des échelles non accessibles à l'expérience. Cette meilleure compréhension doit permettre *in fine* de concevoir de nouvelles molécules afin d'obtenir des matériaux plus performants. Pour ce faire, des outils appropriés existent, mais encore faut-il connaître leurs domaines d'utilisation. Cet article se veut donc un bref survol des techniques de simulation atomistique appliquées aux polymères. Deux exemples de son apport sont présentés : le premier a trait à son utilisation comme outil pour des études fondamentales dans le cas du traitement du phénomène fort complexe qu'est la transition vitreuse ; le second révèle son grand potentiel à être en avant de l'expérimental en proposant une nouvelle membrane pour piles à combustible.

Mots-clés

Polymères, dynamique moléculaire, champ de forces, transition vitreuse, membrane.

Abstract

Atomic simulation applied to polymers

One of the strengths of simulation is its ability to reveal what is occurring at scales that are not accessible to experience. This better understanding should ultimately lead to the design of new molecules, and thus to get more efficient materials. In order to achieve this, appropriate tools should be used, but their scope of application must be definitively established. This article is thus a brief overview of atomistic simulation techniques applied to polymers. Two examples of its contribution are presented. The first example is its use as a tool for fundamental treatment of the very complex phenomenon of glass transition. The second example reveals its great potential to be ahead of the experiment proposing new membrane fuel cells.

Keywords

Polymers, molecular dynamics, force field, glass transition, membrane.

La puissance des ordinateurs et la performance des algorithmes de calcul permettent de nos jours de considérer la simulation moléculaire comme un joueur à part entière au sein d'un laboratoire. En ce sens, elle n'est plus l'apanage de physiciens théoriciens qui l'utilisaient principalement pour tester les théories. La comparaison avec les données expérimentales permettait d'ailleurs de tester les modèles [1]. Comme le dirait Berendsen, la simulation est devenue une troisième voie pour faire de la science [2]. Nous pouvons d'ailleurs parler d'un réel *triumvirat* : expérience-simulation-théorie (figure 1).

Dans cet article, il sera très peu fait mention des techniques à la base des simulations. Nous reportons le lecteur intéressé à l'excellent numéro spécial de *L'Actualité Chimique* publié en mars 2014 auquel nous ferons souvent référence dans ce texte [3]. Nous nous attarderons plus particulièrement sur la simulation de polymères amorphes, et cela nous permettra d'aborder l'épineux problème de la transition vitreuse (voir encadré 1).

Problématique

Grâce à la connaissance de la variation de l'énergie potentielle associée à la rotation autour d'une liaison du squelette, Flory a pu rendre compte de la statistique associée à une



Figure 1 - *Triumvirat* scientifique.

macromolécule au sein de la phase amorphe [4-5]. Pour ce faire, il a fait quelques hypothèses. Il n'a considéré que les états rotamère, états qui correspondent aux conformations d'énergie potentielle de torsion minimale. Dans le cas du

Encadré 1

La température de transition vitreuse (T_g)

La température de transition vitreuse est une propriété des polymères amorphes qui suscite toujours beaucoup d'intérêt tant d'un point de vue industriel que fondamental. Elle sépare en effet deux domaines d'applications très différentes. Au-dessous de cette température, le polymère se trouve dans une phase vitreuse, métastable. Son module de Young y est important. Au-dessous de la T_g , le matériau est élastique. Ce qui est étonnant et captivant est le fait que dans les deux cas, le matériau est amorphe ; sa viscosité η est pourtant bien différente. Cette température dépend de nombreux facteurs tels que la cinétique de refroidissement, la masse moléculaire du polymère, la tacticité de la chaîne. Parmi les théories tentant de décrire ce phénomène, la théorie du volume libre permet de savoir *a priori* si le polymère présente une valeur de T_g élevée ou pas. Ainsi le polyéthylène, dont la structure de la chaîne laisse présager une grande mobilité, présente une T_g très basse de l'ordre de -110 °C, et le polybenzimidazole avec une structure rigide possède une T_g très élevée, de l'ordre de 425 °C.

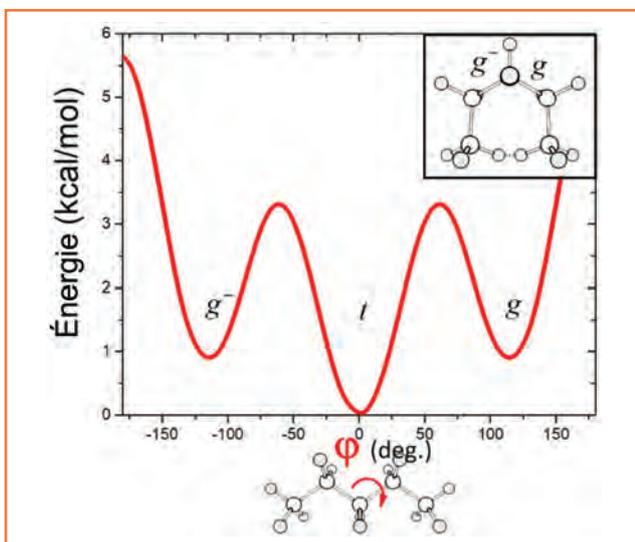


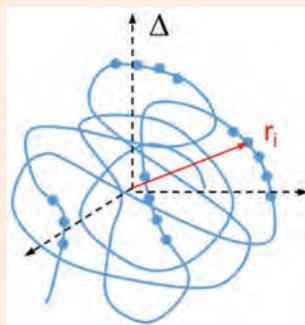
Figure 2 - Énergie potentielle associée à l'angle de torsion d'une liaison au sein de la chaîne carbonée du polyéthylène. Les états rotamère y sont indiqués. En encadré est montrée la molécule de pentane en conformation $g^- g$.

polyéthylène, on retrouve les états *trans* (t), *gauche-* (g^-) et *gauche* (g) (figure 2). Il a par la suite pris en compte le volume exclu à courte distance, ce qui est dénommé généralement « effet pentane » : deux liaisons successives dans l'état g et g^- présentent de fortes interactions qui sont donc défavorables à une telle suite, diminuant ainsi leur probabilité d'apparition le long de la chaîne carbonée (figure 2).

Cela a donc pour effet d'augmenter le rayon de giration R_g (encadré 2). Pour rendre compte de ce type d'interactions, Flory introduit, dans son modèle RIS (« rotational isomeric states »), les matrices de poids statistiques ; la température y intervient *via* le facteur de Boltzmann. Grâce à des considérations de physique statistique, son modèle décrit très bien la statistique des macromolécules au sein de la phase amorphe. Toutefois, avec une telle méthode, toutes les propriétés d'intérêt des polymères ne peuvent être calculées. Une approche atomistique permettant de visualiser les macromolécules au sein de la phase amorphe est tout à fait pertinente. Il demeure cependant impossible d'avoir un nombre suffisant d'atomes pour représenter la réalité

Encadré 2

Le rayon de giration



Le rayon de giration R_g d'une macromolécule peut être associé à celui d'une sphère de masse identique à celle de la macromolécule, centrée sur le centre de masse de la macromolécule, de telle sorte que le moment d'inertie I_Δ autour d'un axe de rotation Δ passant par le centre de masse serait le même que celui de la distribution réelle des unités monomère constituant cette macromolécule.

$$I_\Delta = \sum_{i=1}^N m_i \cdot r_i^2 = R_g^2 \sum_{i=1}^N m_i, \text{ soit } R_g^2 = \frac{\sum_{i=1}^N m_i \cdot r_i^2}{\sum_{i=1}^N m_i} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_i^2$$

Pour une chaîne à rotation libre, sans interactions (chaîne « idéale » gaussienne, dont chaque segment peut prendre n'importe quelle direction dans l'espace, sans aucune restriction), le rayon de giration est relié au nombre N de segments de longueur l par $R_g^2 = \frac{Nl^2}{6}$.

Le rayon de giration peut être mesuré expérimentalement par des méthodes de diffusion de la lumière, d'où son intérêt pratique (voir par exemple l'article sur la chromatographie d'exclusion stérique multi-détection dans ce même numéro, p. 59).

macroscopique. À titre indicatif, toute la capacité de stockage mondiale est estimée de l'ordre du zettaoctet, soit 10^{21} octets (actuellement, un ordinateur a une capacité de l'ordre de 250 Go, soit $2,5 \times 10^{11}$ octets). La problématique est donc de représenter au mieux le système amorphe avec un nombre limité de ressources computationnelles (même si elles sont toujours en croissance).

Paramètres de la simulation

Champ de forces

Toute simulation se fonde sur un modèle d'étude. La modélisation est d'ailleurs selon le dictionnaire *Le Petit Robert* une « mise en équations d'un phénomène complexe permettant d'en prévoir les équations. Spécialement : établissement d'un modèle mathématique compréhensible par l'ordinateur pour la description et la restitution d'un objet naturel. » La simulation s'appuie donc sur la modélisation la plus appropriée du système étudié. Ainsi, au niveau électronique, l'équation fondamentale est l'équation de Schrödinger [6]. Sa résolution analytique pour l'atome d'hydrogène donne les orbitales atomiques qui se retrouvent à la base de tous les calculs quantiques tels que les méthodes Hartree-Fock ou DFT (« density functional theory ») [7].

Ces méthodes demeurent toutefois inappropriées pour des systèmes contenant un grand nombre d'atomes, comme c'est le cas des polymères. Le temps de calcul augmente ostensiblement, et il faut trouver des moyens de représenter efficacement les systèmes d'étude [8]. Une manière de pallier ce problème est de constater que les mêmes groupements fonctionnels se retrouvent dans de nombreux composés organiques, et leur environnement électronique reste somme

Encadré 3

La configuration

En chimie organique, une configuration est associée à un certain arrangement spatial des atomes au sein d'une molécule. On peut ainsi différencier deux molécules chirales par leur configuration absolue, *R* ou *S* par exemple. Dans le cadre de la simulation, une configuration est définie comme étant un point de l'espace des configurations défini par les $3N$ coordonnées spatiales, avec N le nombre d'atomes.

Pour les polymères, une configuration dans le vocabulaire de la simulation se traduit par conformation dans le vocabulaire plus de la chimie. Mais il n'en demeure pas moins qu'il est nécessaire d'apporter beaucoup d'énergie pour passer d'une forme de chaîne à une autre.

toute comparable. La mise en équations *via* des fonctions représentatives des différentes interactions et les paramètres d'ajustement avec des données expérimentales ou provenant de calculs quantiques correspondent au modèle de base de toute simulation : les champs de forces [9]. Ce sont ces champs de forces qui sont utilisés pour le calcul de l'énergie d'un système, ou lors de l'animation des atomes durant une dynamique moléculaire [10]. Cette dernière technique nécessite l'intégration des équations newtoniennes (généralement) du mouvement. Comme ces équations sont intégrées à énergie constante, cela a diverses implications :

- Le pas d'intégration doit permettre efficacement de représenter le système ; la fréquence la plus élevée doit donc être correctement reproduite. L'énergie du système se doit d'être conservée. Dans le cas des composés organiques, pour représenter la fréquence la plus rapide qui se trouve être la liaison C-H, de l'ordre de 10^{14} Hz, le pas d'intégration est de 10^{-15} s, soit 1 fs.

- L'utilisation de thermostat et de barostat permet de générer des trajectoires respectivement à une température et une pression données. Ces trajectoires correspondent à une suite de conformations dans le temps. Elles sont généralement conservées pour être par la suite traitées pour calculer les différentes propriétés. Il est à préciser que le terme configuration est généralement employé en simulation (voir encadré 3) [11]. Au demeurant, pour qu'il n'y ait pas sujet à confusion, nous adopterons le vocable conformation tout au long du texte pour faire référence à un état d'une chaîne.

Le modèle RIS de Flory permet d'avoir une statistique associée à une chaîne de polymère. Il semblait donc tout approprié pour générer de manière atomistique une chaîne de polymère. Cependant, il a pu être montré qu'il ne permettait pas d'obtenir des conformations adéquates [12]. Nous sommes en fait confrontés à au moins trois problèmes en utilisant directement ce modèle pour générer une macromolécule selon une approche purement atomistique :

- 1) Le volume exclu à longue portée n'est pas pris en compte dans le modèle. Le volume exclu correspond au volume inaccessible au restant de la macromolécule ou aux autres molécules. Dans ce cas, cela indique que la chaîne de macromolécule peut revenir sur elle-même et se traverser. L'effet pentane prend quant à lui en considération le volume exclu à courte portée.

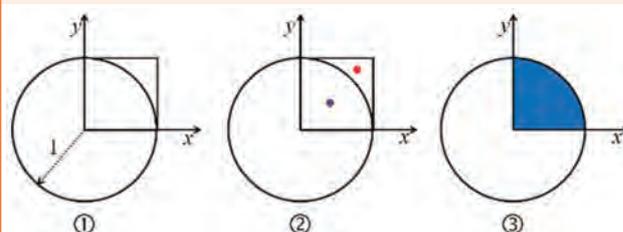
- 2) La macromolécule se trouve dans la phase amorphe entourée d'autres macromolécules.

- 3) Il est difficile d'avoir une statistique représentative : une macromolécule ne peut représenter à elle seule une pelote « statistique » ! À titre illustratif, la conformation de la chaîne toute étendue est une des conformations de cette pelote ;

Encadré 4

La méthode Monte-Carlo

La méthode Monte-Carlo se base sur un processus aléatoire pour obtenir une valeur. Le calcul de π par cette méthode est une très belle illustration de son très grand potentiel, et est de plus rapidement programmable dans Excel (voir exemple à la fin de cet encadré). Considérons un cercle de rayon 1, tel que le montre la figure ① ci-dessous. Sa surface vaut donc π . Intéressons-nous à présent au quart de ce cercle dont la surface est de ce fait $s = \pi/4$. Cette aire est insérée dans un carré de côté 1, et donc de surface 1. Si nous pouvions tirer au hasard dans ce carré, nous obtiendrions une valeur de 1 si nous touchons le cercle (point bleu dans la figure ②), et 0 (point rouge dans la figure ②) si nous le ratons. Une valeur approximative de π équivaldrait alors à 4 fois la somme de toutes les fois que nous avons atteint notre cible, divisée par le nombre total de tirs. Plus nous effectuons des tirs, plus la surface du quart de cercle sera colorée en bleu (figure ③).



Dans Excel, voici les lignes de commande pour mille coups. Plus le nombre de coups augmente, meilleure sera la précision de la valeur de π .

	A	B	C	D	E
1	x	y	condition	Nombre de coups	π (Monte-Carlo)
2	=ALEA()	=ALEA()	=SI(A2^2+B2^2<=1;1;0)	1000	=SOMME(C:C)*4/D2
1001	=ALEA()	=ALEA()	=SI(A1001^2+B1001^2<=1;1;0)		

elle est cependant statistiquement hautement improbable. Prenons à titre illustratif le cas du PE, avec $1,6 \cdot 10^5$ g·mol⁻¹, soit 10 000 atomes de carbone. Si la chaîne est totalement étirée, la longueur totale est de 1 260 nm avec un diamètre de 0,3 nm. À des fins de comparaison, nous pourrions grossir cette chaîne un million de fois, ce qui donnerait un fil de 1,26 m de long et dont le diamètre ne serait que de 0,3 mm. Pour connaître la probabilité de voir apparaître la chaîne étirée, considérons que les trois positions possibles, *g*⁻, *t* et *g* pour chaque liaison, présentent la même énergie (comme dans le cas de l'éthane). Pour un dimère, soit le pentane car il comprend deux liaisons tournantes, il y aurait $3^2 = 9$ possibilités, et donc 1/9 d'avoir la chaîne étirée. Si la chaîne possède 10 000 liaisons, soit un PE de l'ordre de 14 000 g/mol, alors il y a 3^{10000} , soit 10^{4771} , conformations possibles. La probabilité d'avoir une conformation totalement étirée est alors de $1/10^{4771}$! Le nombre d'atomes dans l'Univers est estimé à 10^{80} .

Un des moyens de répondre au premier problème a été résolu par Theodorou et Suter, en modifiant la probabilité de génération de chaîne du modèle RIS, en prenant en considération les interactions générées par l'ajout d'un monomère, *via* le champ de forces [13]. La conformation du monomère ajouté à la chaîne en progression se fait selon une méthode Monte-Carlo (voir encadré 4). La statistique d'avancement suit la loi de Boltzmann en considérant l'énergie des états rotamères (*t*, *g*, *g*⁻) et les interactions avec la chaîne existante, voire l'ajout d'autres monomères [11]. Cette génération de chaîne se fait au sein d'une cellule cubique (indice de l'isotropie du milieu) possédant des conditions périodiques aux limites.

Concrètement, ces conditions signifient qu'un atome sortant par une face, entre automatiquement par la face opposée. La finalité d'une telle cellule est donc qu'elle représente le milieu amorphe sans pour autant augmenter le nombre d'atomes dans le système, et donc le temps de calculs et les effets de surface. Une telle cellule répond de ce fait au problème 2. Le volume de la cellule correspond au volume molaire du composé. Il faut alors bien faire attention à ce que la propriété mesurée n'ait pas une longueur caractéristique qui soit supérieure à la moitié de l'arrête de la maille, sinon ce serait comme simuler un cristal. Le problème 3 est plus délicat à résoudre et nécessite plus de développement.

Représentation de la réalité

La génération de chaîne au sein de la cellule de simulation donne un système qui devrait tendre à représenter le milieu amorphe, mais il reste encore quelques étapes avant d'obtenir des conformations appropriées pour effectuer des calculs. Le système n'est pas en effet relaxé ; il reste des tensions inhérentes à la génération de chaîne. Il existe alors plusieurs méthodes pour obtenir des macromolécules plus relaxées. Nous décrivons ici une procédure qui a déjà fait ses preuves et qui est développée au sein du laboratoire LPCM (Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire) [13] :

1. **Génération des conformations.** Une centaine de cellules sont générées afin d'avoir une représentation adéquate de la statistique du système. Le calcul du rayon de gyration, R_g , est alors effectué pour chacune d'entre elles (voir encadré 2). Le nombre de conformations en fonction de R_g donne une courbe comparable à une courbe de type Maxwell-Boltzmann, plutôt qu'une gaussienne : la forme tend vers un nombre plus important de conformations avec un R_g plus grand. Il est à noter que la méthode de type Monte-Carlo ne requiert pas énormément de temps de calcul. De toutes ces conformations, dix possibilités présentant un R_g proche de la valeur la plus probable (sommet de la courbe) sont sélectionnées ; par la suite un critère énergétique est également appliqué.

2. **Processus de chauffe-refroidissement.** Les dix configurations choisies subissent une montée rapide en température jusque 800 K ; une température si élevée ne brise pas les liaisons car l'énergie potentielle qui exprime le lien entre deux atomes est harmonique, c'est-à-dire qu'il est représenté par un simple ressort. Elles sont par la suite refroidies jusqu'à atteindre 200 K. Comme nous allons le voir, il aurait été possible de déterminer la température de transition vitreuse, T_g , lors de ce refroidissement. Toutefois, les valeurs obtenues à ce niveau ne sont pas reproductibles [14]. En fait, le système ne se trouve pas dans les conditions qui permettent de le considérer comme représentatif de la phase amorphe.

3. **Compression isostatique uniforme.** Il faut se poser la question sur la représentation la plus réaliste du système d'étude : le polymère au sein d'une cellule cubique pour simuler la phase amorphe. Deux propriétés caractérisent un tel système : isotropie et équilibre thermodynamique. La figure 3 montre deux cellules obtenues après que les étapes 1 et 2 aient été réalisées. Ces deux conformations montrent qualitativement qu'elles ne sont pas représentatives d'une occupation isotrope des chaînes. Pour obtenir une telle occupation, il faudrait accroître ostensiblement le nombre d'atomes, soit la longueur des macromolécules, et le nombre de chaînes, ce qui augmente ostensiblement le temps de calcul (facteur \hat{o} combien limitant lors des

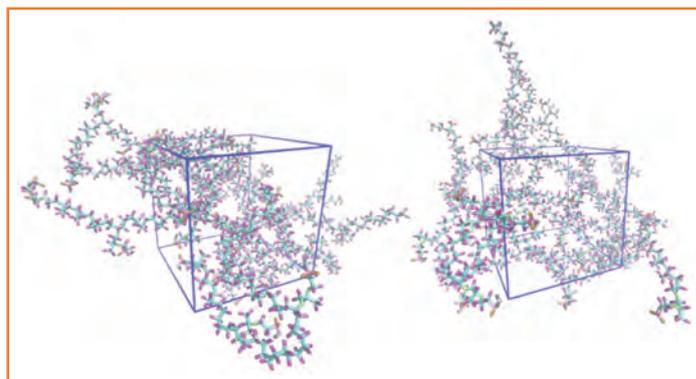


Figure 3 - Deux systèmes de simulation représentant la phase amorphe de polymère obtenus après l'étape 2.

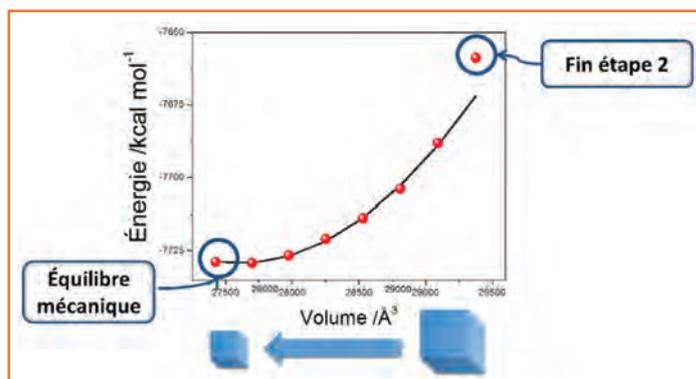


Figure 4 - Atteinte de l'équilibre mécanique.

simulations). Nous proposons une approche différente qui consiste à placer les dix configurations sélectionnées dans un état plus conforme à la réalité [15-16].

4. **Équilibre mécanique.** Un système réel se trouve à l'équilibre thermodynamique. Pour ce faire, il est simultanément à l'équilibre thermique, chimique, radiatif et mécanique. En simulation, l'équilibre thermique peut se réaliser à l'aide d'un thermostat. Les équilibres chimique et radiatif sont implicites. Seul l'équilibre mécanique, qui correspond à un état où il y a équilibre entre les forces internes et externes, ne semble pas atteint. Il peut se voir comme un état où il y a équivalence entre la pression interne et les contraintes imposées par la cellule de simulation. Pour atteindre cet équilibre dans un temps relativement court, nous avons proposé de faire varier les dimensions de la cellule cubique afin d'atteindre une configuration où l'énergie est minimale par rapport au volume de la cellule (figure 4). À ce stade, les propriétés mécaniques, T_g et autres propriétés telles qu'une équation d'état, peuvent être déterminées [15].

À chaque étape de simulation, ou le plus souvent possible, il s'avère essentiel d'avoir une étape de validation. Comme la simulation atomistique est une méthode empirique, il faut s'assurer que le choix du champ de forces qui exprime toutes les interactions existantes entre atomes est approprié et qu'il correspond bien au système d'étude, ou que le système est correctement représenté. Il faut donc se poser la question de savoir si les données qui ont permis de construire le modèle demeurent toujours appropriées.

Validation

L'étape de validation proposée à ce niveau est de savoir si le système est représentatif, du point de vue isotropie

et équilibre mécanique, de la réalité. Pour ce faire, nous allons comparer les matrices de constantes élastiques. Pour un système amorphe, elle doit posséder la forme suivante [17] :

$$\bar{C} = \begin{bmatrix} \lambda+2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda+2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda+2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix}$$

où λ et μ sont les constantes de Lamé. C'est une matrice qui tient compte de toutes les contraintes-déformations appliquées au sein d'un matériau, et permet de ce fait d'obtenir les propriétés mécaniques : modules de Young, de rigidité, de cisaillement, coefficient de Poisson. Pour des raisons de symétrie, elle se réduit (initialement tenseur de rang 4) à cette matrice 6 x 6. De plus, dans le cas d'un matériau isotrope, seuls deux coefficients, les constantes de Lamé, permettent d'obtenir toutes les propriétés mécaniques statiques. Expérimentalement, c'est bien la forme qui est obtenue. En simulation, elle peut également être déterminée en faisant varier les différents arrêtes d'une cellule cubique [18].

Les matrices calculées avant et après l'équilibre mécanique (figure 4) vont pouvoir être confrontées. Elles ont été obtenues pour une même cellule du PMMA syndiotactique. Afin de comparer plus aisément ces matrices avec la matrice expérimentale (et théorique), les couleurs ont été préservées : pour les termes diagonaux, rouge pour $\lambda + 2\mu$ et magenta pour μ , pour les termes hors diagonaux, bleu pour λ et noir pour 0.

Après l'étape 2, et donc avant l'équilibre mécanique :

$$\bar{C} = \begin{bmatrix} 5.3 & 5.3 & 1.2 & 0.9 & -0.5 & -0.4 \\ 3.0 & 6.8 & 3.6 & 0.3 & -0.2 & -0.9 \\ 3.1 & 7.4 & 3.6 & 0.8 & -1.6 & 0.7 \\ 0.5 & 1.1 & -0.4 & 2.0 & -0.7 & -0.2 \\ 0.5 & 0.9 & -0.7 & 0.2 & 0.7 & 0.6 \\ 0.0 & -2.4 & 0.7 & -0.8 & 0.7 & 1.1 \end{bmatrix}$$

À l'équilibre mécanique :

$$\bar{C} = \begin{bmatrix} 9.2 & 5.3 & 5.7 & -0.1 & 0.2 & -0.6 \\ 5.3 & 9.7 & 5.0 & -0.2 & 0.1 & 0.0 \\ 5.7 & 5.0 & 9.2 & 0.0 & 0.1 & -0.2 \\ -0.1 & -0.2 & 0.0 & 2.2 & -0.3 & -0.5 \\ 0.2 & 0.1 & 0.1 & -0.3 & 2.3 & 0.1 \\ -0.6 & 0.0 & -0.2 & -0.5 & 0.1 & 2.0 \end{bmatrix}$$

La matrice de constantes élastiques calculée avant l'équilibre mécanique, après l'étape 2 (figure 4) et a fortiori après la génération de chaînes, est loin d'avoir l'allure correspondant à un système amorphe. De plus, les deux matrices montrent des écarts importants. Pour quantifier cette différence, le tableau 1 présente des valeurs moyennes et leur écart-type.

Les moyennes dérivant de la matrice calculée pour la configuration obtenue après l'étape 2 révèlent des écarts importants. De plus, les moyennes $\langle \lambda + 2\mu \rangle$ et $\langle \lambda \rangle + 2\langle \mu \rangle$ donnent des valeurs bien différentes. À l'équilibre mécanique, ces deux moyennes sont comparables.

Tableau 1 - Comparaison des facteurs de Lamé et de $\lambda + 2\mu$, pour les deux matrices. L'utilisation de $\langle \rangle$ indique que c'est une moyenne et les couleurs correspondent aux valeurs des différentes matrices.

Paramètres	AVANT équilibre mécanique	APRÈS équilibre mécanique
$\langle \lambda \rangle$	3,9 ± 2,1	5,3 ± 0,3
$\langle \mu \rangle$	1,3 ± 0,7	2,2 ± 0,2
$\langle \lambda + 2\mu \rangle$	5,2 ± 1,6	9,4 ± 0,3
$\langle \lambda \rangle + 2\langle \mu \rangle$	6,5 ± 3,5	9,7 ± 0,6

La correspondance n'est pas parfaite, mais en prenant dix configurations, les calculs des propriétés mécaniques d'un modèle d'un système amorphe sont envisageables [14]. La prochaine partie est consacrée au calcul de la température de transition vitreuse, T_g , qui est la propriété de référence tant pour les applications industrielles que pour les simulations effectuées au sein du LPCM.

La température de transition vitreuse

Calcul de la T_g

Bien que connue depuis l'époque pharaonique, la transition vitreuse demeure l'un des dix problèmes de la physique de la matière solide non encore résolus, selon le prix Nobel de physique Paul Anderson [19]. La principale difficulté à son étude vient du fait que c'est une transition qui s'étale tant dans le temps, allant de quelques nanosecondes à des années (phénomène de vieillissement), que sur la longueur. La simulation atomistique ne semble donc pas appropriée pour la représenter car les espaces temporel et spatial demeurent limités. Toutefois, la dilatométrie, qui consiste à reporter l'évolution du volume molaire (ou volume spécifique, volume de la cellule) d'un matériau en fonction de la température, révèle un changement de pente, tel que le montre la figure 5. Celui-ci provient de la différence des coefficients d'expansion thermique des deux phases ; la valeur de T_g correspond alors à l'intersection des deux droites joignant les points des deux phases (figure 5). La température et la pression sont contrôlées par respectivement un thermostat et un barostat.

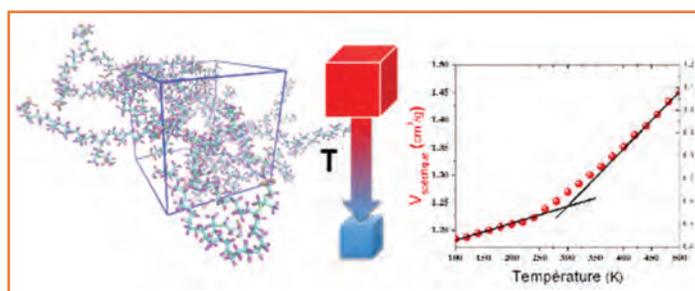


Figure 5 - Dilatométrie simulée.

Cette rupture de pente observée en simulation atomistique génère de nombreuses questions, la plus importante étant sans nul doute : est-ce que la transition vitreuse simulée en atomistique correspond à la transition vitreuse observée expérimentalement ? Pour tenter d'apporter des éléments de réponse à cette épineuse question, nous allons effectuer une démarche de validation évoquant plusieurs étapes. Pour chacune d'elle, une comparaison avec l'expérience est faite.

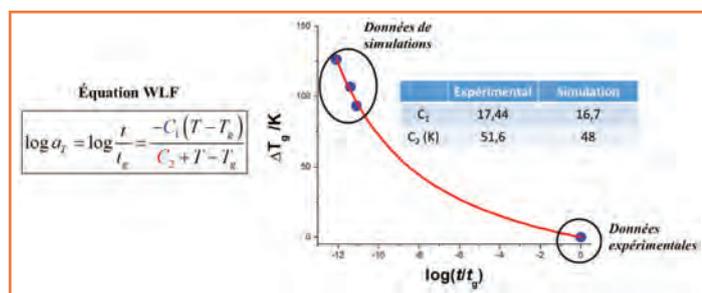


Figure 6 - Ajustement des valeurs de T_g simulées et expérimentales pour une série de polymères vinyliques par l'équation WLF.

- **Comparaison des valeurs de T_g expérimentales et de simulation.** Les valeurs obtenues selon notre procédure, et avec une vitesse de refroidissement de 20 K/ns, sont plus élevées que les données expérimentales. Une telle observation est en accord avec les travaux pionniers de Kovacs [20] : la vitesse de refroidissement en simulation est de l'ordre de 10^{11} fois plus rapide que les refroidissements classiques. Toutefois, peut-on corréliser ces données avec les valeurs expérimentales via l'équation Williams-Landel-Ferry (WLF) qui est une traduction du principe de superposition temps-température ? Cela a été fait au sein du laboratoire pour plusieurs polymères vinyliques, et l'ajustement est montré dans la figure 6 [21]. On constate que les paramètres d'ajustement, C_1 et C_2 , obtenus par simulation sont comparables aux valeurs expérimentales. Nous pourrions donc dire qu'à ce stade, cette corrélation entre les données simulées et expérimentales laisse supposer que la T_g simulée peut être corrélée à la T_g expérimentale.

- **Que mesure-t-on par simulation atomistique ?** Regardons plus en détail la dilatométrie simulée présentée à la figure 5. Nous constatons que le domaine de la transition vitreuse simulée est important ; nous le délimitons par les températures pour lesquelles les points commencent à être déviés par rapport à une droite. Pour le polyéthylène (PE), ce domaine est de 150 °C, et pour le polystyrène (PS), il est de 160 °C. Le comportement de la capacité calorifique à volume constant ou de l'expansion thermique confirme l'étendue de ce domaine. Expérimentalement, son étendue est de l'ordre de 3 à 5 °C [22]. Il est important de comprendre d'où provient un tel écart pour répondre à la question de ce qui est réellement simulé. Ce phénomène peut être expliqué encore une fois par le fait que la vitesse de refroidissement est tellement plus rapide que ce qu'il est possible d'obtenir par les techniques expérimentales classiques. Il existe des caméras dites ultra-rapides qui permettent d'observer des phénomènes qu'il est impossible à l'œil humain de remarquer. La mise en évidence par Muybridge que lors de l'extension du galop, le cheval a toujours un point de contact avec le sol, est certainement le premier phénomène mis en évidence par une caméra ultra-rapide ; elle a ainsi pu capturer ce qui était invisible à l'œil humain. Ce film avait levé le voile sur la controverse de l'époque qui affirmait que le cheval n'avait aucune patte au sol lors de l'extension. La simulation atomistique est donc une sorte de « slowmo », anglicisme se référant au film observé après utilisation d'une caméra ultra-rapide [23]. Comme on peut se rendre compte dans la figure 7, la décroissance plus lente de la capacité calorifique lors de la transition vitreuse indique un gel progressif des degrés de liberté. Ceci permet donc d'appréhender des comportements non visibles par une autre technique expérimentale, ou de simulation.

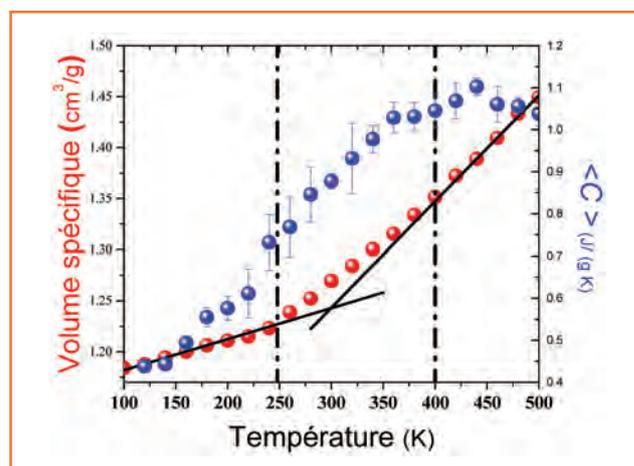


Figure 7 - Dilatométrie simulée et variation de la capacité calorifique pour le polyéthylène.

Application : conception d'une membrane échangeuse de protons pour piles à combustible

Une des forces de la simulation est de pouvoir mieux comprendre ce qui se passe à des échelles non accessibles à l'expérience. Cette meilleure compréhension doit permettre *in fine* de concevoir de nouvelles molécules afin d'obtenir des matériaux plus performants. Nous allons considérer l'exemple de la membrane au sein des piles à combustible.

L'un des principaux freins à l'utilisation des piles à combustible est le prix élevé tant des électrodes à base de platine que de la membrane échangeuse de protons. Le Nafion®, fabriqué par DuPont de Nemours, est actuellement la membrane utilisée dans de telles piles. C'est un polymère fluoré avec une chaîne pendante se terminant par un groupement sulfonique. De nombreuses études sont réalisées pour tenter de remplacer ce polymère, mais aucun n'a encore réussi à le détrôner. Récemment, nous avons comparé l'effet de l'eau sur la T_g du Nafion® [24]. Nous avons pu ainsi mettre en évidence une très bonne corrélation entre les évolutions déterminées par simulation et expérimentales des valeurs de T_g avec la quantité d'eau. Cette adéquation entre les deux comportements a permis de pousser l'étude et de confirmer des calculs quantiques précédemment effectués [25]. Nous avons ainsi pu constater que la distance soufre-soufre restait plus ou moins constante avant la première déprotonation. Nous avons alors proposé un nouveau monomère présenté dans la figure 8 [26]. Malheureusement, ce monomère n'a pas encore pu être synthétisé, mais selon nos calculs, il fournirait une excellente membrane pour les piles à combustible avec $X = O$ ou CH_2 et $Y = CH_2$. Cette molécule devient alors un défi pour un chimiste organicien de synthèse. À vos pailles !

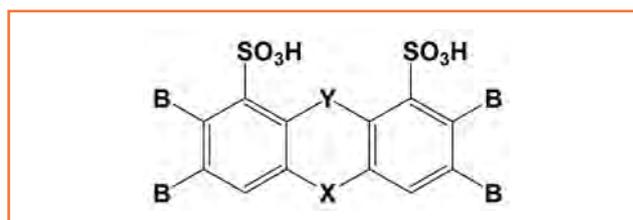


Figure 8 - Monomère conçu par simulation atomistique, pour une membrane échangeuse de protons.

Conclusion

Une fois le système préparé le plus adéquatement possible, ou du moins le plus représentatif de la réalité, tel que cela peut être fait expérimentalement, de nombreuses propriétés peuvent être calculées telles que la tension de surface [27] ou le paramètre de solubilité [28]. Il est impossible d'en faire une liste exhaustive, mais nous sommes encore aux balbutiements de cette technique si prometteuse. Le métier d'expérimentateur numérique existe. Il se doit, au demeurant, d'être un utilisateur averti des méthodes et de connaître les limites associées à chaque technique. Il est une sorte de chaînon manquant entre le théoricien et l'expérimentateur. L'association des trois disciplines a pour finalité de répondre plus efficacement à une problématique donnée.

Références

- [1] Allen M.P., Tildesley D.J., *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, **1987**.
- [2] Berendsen H.J.C., *Simulating the physical world: Hierarchical modeling from quantum mechanics to fluid dynamics*, Cambridge University Press, **2007**.
- [3] Modéliser et simuler la chimie : le défi de la chimie théorique, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383.
- [4] Flory P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell, **1953**.
- [5] Flory P.J., *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Hanser Publishers, **1989**.
- [6] Leininger T., Toulouse J., Relever le défi de la résolution de l'équation de Schrödinger, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 13.
- [7] Adamo C., Rebolini E., Savin A., Décrire la structure électronique avec des fonctionnelles de la densité, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 22.
- [8] Diharce J., Golebiowski J., Antonczak S., Simulations (moléculaires) et vérité, *L'Act. Chim.*, **2017**, 415, p. 19.
- [9] Demachy I., Piquemal J.-P., La surface d'énergie potentielle vue par les champs de forces, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 37.
- [10] Marquardt R., Hénin J., Dehez F., Chipot C., Dynamiques moléculaires quantiques et classiques, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 56.
- [11] Soldera A., Modélisation moléculaire des polymères linéaires, *Techniques de l'Ingénieur*, AF6042, **2006**.
- [12] Theodorou D.N., Suter U.W., Detailed molecular structure of a vinyl polymer glass, *Macromolecules*, **1985**, 18, p. 1467.
- [13] <http://lpcm.recherche.usherbrooke.ca>
- [14] Metatla N., Soldera A., Computation of densities, bulk moduli and glass transition temperatures of vinylic polymers from atomistic simulation, *Mol. Simul.*, **2006**, 32, p. 1187.
- [15] Metatla N., Soldera A., Effect of the molar volume on the elastic properties of vinylic polymers: a static molecular modeling approach, *Macromol. Theor. Simul.*, **2011**, 20, p. 266.
- [16] Porzio F., Cuierrier E., Wespiser C., Tesson S., Underhill R.S., Soldera A., Mechanical equilibrium, a prerequisite to unveil auxetic properties in molecular compounds, *Mol. Simul.*, **2017**, 43, p. 169.
- [17] Nye J.F., *Physical Properties of Crystals*, Oxford University Press, **1985**.
- [18] Theodorou D.N., Suter U.W., Atomistic modeling of mechanical properties of polymeric glasses, *Macromolecules*, **1986**, 19, p. 139.
- [19] Weintraub H. et al., Through the glass lightly, *Science*, **1995**, 267, p. 1609.
- [20] Kovacs A.J., Transition vitreuse dans les polymères amorphes : étude phénoménologique, *Fortschr. Hochpolymer-Forsch.*, **1963**, 3, p. 394.
- [21] Soldera A., Metatla N., Glass transition of polymers: atomistic simulation versus experiments, *Phys. Rev. E*, **2006**, 74, p. 061803.
- [22] Wunderlich B., *Thermal analysis of polymeric materials*, Springer, **2005**.
- [23] Godey F., Fleury A., Ghoufi A., Soldera A., *J. Comput. Chem.*, **2017**, p. xx.
- [24] Fleury A., Godey F., Laflamme P., Ghoufi A., Soldera A., Is fine-grained simulation able to propose new polyelectrolyte membranes?, *Fuel Cells*, **2016**, 16, p. 675.
- [25] Laflamme P., Beaudoin A., Chapaton T., Spino C., Soldera A., Molecular modeling assisted design of new monomers utilized in fuel cell proton exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, **2012**, 401-402, p. 56.
- [26] Chapaton T.J., Capehart T.W., Soldera A., Spino C., Zriba R., Capehart G., Organic superacid monomers containing a bis-sulfonic acid group and methods of making and using the same, Patent N° US 8,658,706B2, **2014**.
- [27] Park H., Park C.B., Tzoganakis C., Chen P., in *Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings, Vol. 5*, **2007**, p. 3040.
- [28] Wang B., Li D.-X., Liu B.-L., Chen C.-L., A novel method to predict the glass transition of 70% glycerol aqueous solution, *Mol. Simul.*, **2010**, 36, p. 1025.



F. Godey



A. Fleury



A. Soldera

François Godey et **Alexandre Fleury** sont doctorants au sein du Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM), Université de Sherbrooke*.

Armand Soldera (auteur correspondant) est professeur au Département de chimie de l'Université de Sherbrooke (Québec, Canada)*, directeur du Centre Québécois sur les Matériaux Fonctionnels (CQMF).

* LPCM, Département de chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke (Québec), J1K 2R1, Canada.
Courriel : Armand.Soldera@USherbrooke.ca

LA CHIMIE DU BLOC-D

De Mark Winter - Traduit par Jacques Covès

Ce livre présente de manière claire et concise quelques concepts de la chimie des éléments du bloc-d (un des aspects les plus originaux de la chimie inorganique). Le contenu peut constituer la base d'un cours universitaire d'introduction à la chimie des métaux de transition.

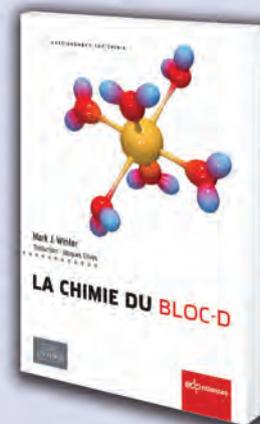
Sa lecture nécessite peu de connaissances antérieures et donne aux étudiants un aperçu conceptuel clair de la grande variété de complexes de métaux du bloc-d. Le texte est agrémenté de nombreux diagrammes, définitions et structures tridimensionnelles, permettant au lecteur de visualiser ces composés inorganiques importants.

« Le contenu peut constituer la base d'un cours universitaire d'introduction... Sa lecture nécessite peu de connaissances antérieures... »

Collection : Enseignement SUP Chimie

Prix : 20 € - 140 pages

ISBN : 978-2-7598-2093-1



Commandez en ligne sur laboutique.edpsciences.fr

edpsciences

Du bon usage du degré de polymérisation en nombre

Thierry Hamaide, Laurent Fontaine et Jean-Luc Six

Résumé Les macromolécules constituant les polymères sont souvent décrites en termes d'unités de répétition issues des monomères mis en œuvre. Cette description basique est très rapidement mise en défaut dans le cas de nombreux copolymères. Il est donc naturel pour le chimiste de raisonner en termes d'unités monomère et non pas en unités de répétition, que l'on traite d'une polymérisation en chaînes ou par étapes. Cette distinction est d'autant plus nécessaire que le degré de polymérisation d'une macromolécule est défini comme le nombre d'unités monomère constituant cette macromolécule. Enfin, cette approche permet de mener à bien facilement et sans approximation les calculs de bilans molaire et massique.

Mots-clés **Macromolécule, unité monomère, unité de répétition, degré de polymérisation.**

Abstract **Proper use of the number-average degree of polymerization**
Macromolecules are often described as a succession of repeating units issued from the monomers. This approach suffers from a lack of precision and cannot be used to describe most of the copolymers. It deserved to speak and reason in terms of monomer units, especially since the degree of polymerisation is defined as the number of monomer units constituting the macromolecule, whatever the polymerization (chain or step growth polymerization). Molar and mass balances are thus easily carried out, without any approximation.

Keywords **Macromolecule, monomer unit, repeating unit, degree of polymerization.**

Lors des réactions de polymérisation, le chimiste met en œuvre des monomères qui s'enchaînent sous forme d'unités monomère (UM) dans les macromolécules. Selon le nombre de monomères mis en jeu, la réactivité de ceux-ci et les procédures expérimentales, la structure des macromolécules peut être décrite en termes d'unités de répétition (UR) dont la structure chimique découle naturellement de celles des monomères [1-6]. Si unité monomère et unité de répétition peuvent être identiques, cela n'est pas toujours le cas et il convient de savoir faire la distinction. Les quelques exemples élémentaires rapportés ci-après suffiront à préciser cette différence.

On peut rappeler ici que le règlement REACH définit un polymère comme « une substance constituée de molécules caractérisées par la séquence d'un ou plusieurs types d'unités monomère. Ces molécules doivent être réparties dans une plage de masses molaires. Les différences de masse molaire peuvent être principalement attribuées à des différences de nombre d'unités monomère. Une molécule de polymère (sic) est une molécule qui contient au moins trois unités monomère liées de façon covalente à au moins une unité monomère ou un autre réactif » [7].

Enfin, la distinction entre UM et UR est essentielle dès lors que l'on veut effectuer les bilans molaire et massique sans risque de se tromper.

Unités monomère et unités de répétition

La mise en œuvre d'un monomère unique conduit à un homopolymère. Dans ce cas, unité monomère et unité de répétition se confondent généralement (figure 1).

Les choses se compliquent rapidement dès lors que deux monomères, voire davantage, participent à la construction

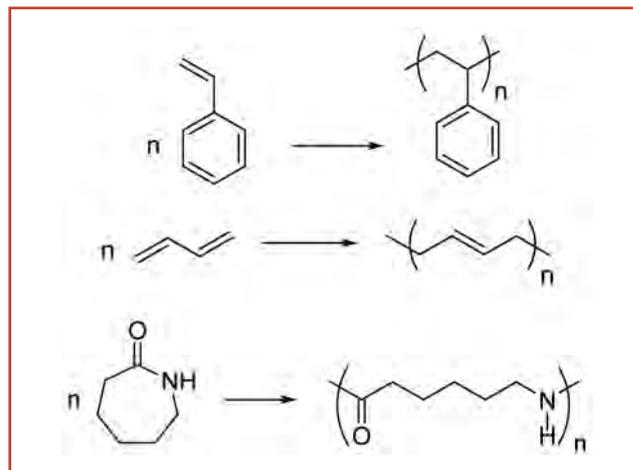


Figure 1 - Unités monomère et unités de répétition se confondent dans le cas des homopolymères. Le degré de polymérisation est alors égal au nombre d'unités de répétition. Exemples du polystyrène, polybutadiène-1,4, polyamide-6.

des macromolécules (figure 2). On obtient alors des copolymères dont la distribution des diverses unités monomère dans les macromolécules dépend de la réactivité des monomères et de leurs concentrations relatives. Par exemple, l'introduction simultanée de styrène et de butadiène en présence d'un amorceur radicalaire ou anionique conduit à la formation d'un copolymère statistique. L'introduction séquentielle de ces deux mêmes monomères en présence d'un amorceur anionique conduit à un copolymère à bloc dont les longueurs sont régies par le rapport [monomère]/[amorceur] initial. Il n'est pas possible dans ces cas de définir précisément une unité de répétition. Par contre, la mise en

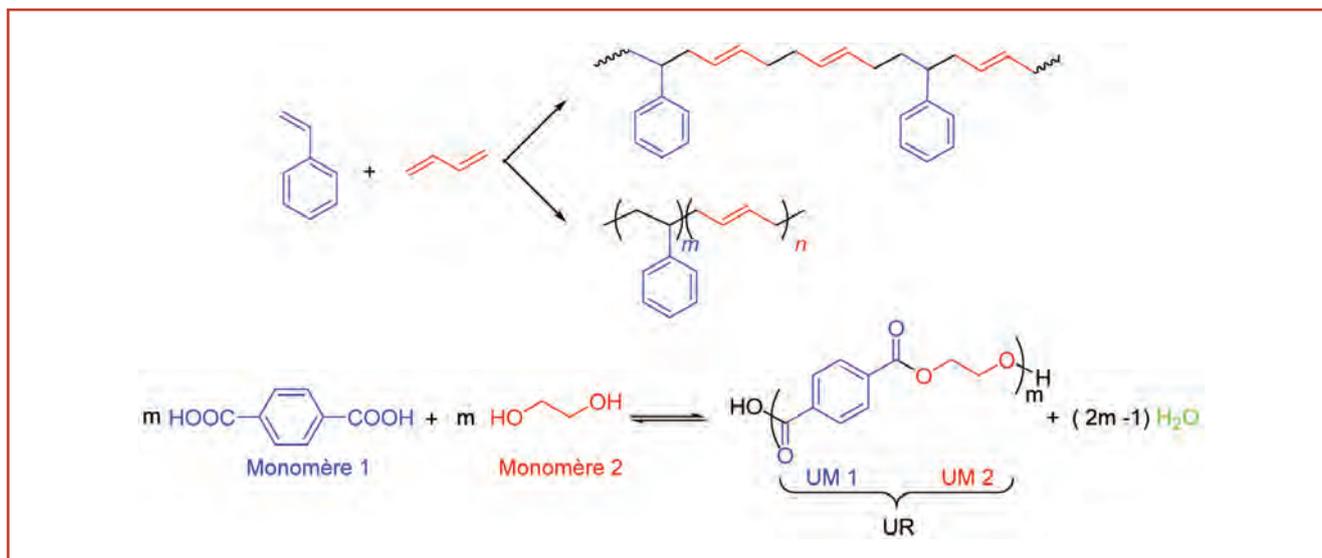


Figure 2 - Les unités de répétition diffèrent notablement des unités monomère dans le cas des copolymères. Exemple de copolymères statistique, à bloc et alterné (on ne considère ici que le polymérisation 1,4 du butadiène).

œuvre d'éthylène glycol et d'acide téréphtalique conduit à un copolymère parfaitement alterné (PET) [8] dont la masse molaire moyenne dépend de la procédure expérimentale. L'unité de répétition est ici clairement mise en évidence, alors constituée de deux unités monomère, et on voit que le nombre d'unités monomère est différent du nombre d'unités de répétition.

Puisque le travail du chimiste consiste à faire réagir des monomères, il est donc naturel de raisonner en termes d'unités monomère et non pas en unités de répétition. Cette approche est d'autant plus intéressante puisque par définition, le degré de polymérisation d'une macromolécule est le nombre d'unités monomère constituant cette macromolécule. Puisqu'un polymère est un assemblage de macromolécules de degrés de polymérisation différents, il nous faut considérer un degré de polymérisation moyen en nombre, noté \bar{X}_n [9] et défini par le rapport du nombre total d'unités monomère sur le nombre de macromolécules (éq. 1). On en déduit directement la masse molaire moyenne en nombre, définie par le rapport de la masse de polymère sur le nombre de moles de macromolécules (éq. 2) :

$$\bar{X}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i X_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \tag{1}$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \tag{2}$$

avec N_i le nombre de moles de macromolécules de degré de polymérisation X_i , et m_i la masse (en g) de toutes les macromolécules de masse molaire M_i (en g/mol).

Le nombre d'unités monomère est égal à la quantité de monomère ayant réagi. Le nombre de macromolécules formées dépend du mode de polymérisation (polymérisation en chaîne, polycondensation...) comme développé dans les paragraphes suivants.

Polymérisation en chaîne

Par voie anionique

On considère ici le cas simple d'un amorçage total et instantané (cas du s-BuLi par exemple) pour lequel le nombre de moles de macromolécules formées est égal au nombre de moles d'amorceur mis en œuvre.

Le degré de polymérisation moyen en nombre s'écrit en fonction de la conversion p en monomère :

$$\bar{X}_n(p) = \frac{[M(0)] \times p}{[A(0)]} \tag{3}$$

où $[M(0)]$ et $[A(0)]$ sont respectivement les concentrations molaires initiales en monomère et en amorceur.

Si la cinétique de polymérisation suit une loi d'ordre 1 par rapport au monomère, on obtient la relation :

$$\bar{X}_n(t) = \frac{[\Delta M(t)]}{[A(0)]} = \frac{[M(0)] - [M(t)] \cdot \exp(-Kt)}{[A(0)]} = \frac{[M(0)]}{[A(0)]} (1 - \exp(-Kt)) \tag{3'}$$

avec $K = k_p \cdot [A(0)]$, la constante de vitesse de polymérisation, et k_p la constante de vitesse de propagation.

Polymérisation radicalaire

La polymérisation en chaîne par voie radicalaire peut être amorcée par un amorceur chimique, par exemple AIBN ou POB, dont la décomposition thermique apporte les radicaux primaires.

Le nombre d'unités monomère se déduit toujours de la cinétique de polymérisation. Le nombre de macromolécules est égal à la quantité de radicaux ayant effectivement amorcé une chaîne, en tenant compte du rapport entre les réactions de terminaison par couplage et de terminaison par dismutation. La connaissance de la cinétique de décomposition de l'amorceur permet donc d'appréhender le nombre $N(t)$ de macromolécules effectivement produites, à savoir $N(t) = 2f \cdot \Delta A(t) \cdot \phi$ (f est l'efficacité de l'amorceur, $\phi = 0,5$ dans le cas du couplage, $\phi = 1$ dans le cas de la dismutation ; de façon générale, ϕ est compris entre 0,5 et 1 selon la proportion de couplage et de dismutation). $\Delta A(t)$ est le nombre de moles

d'amorceur décomposées au temps t , sachant que la décomposition suit une cinétique d'ordre 1 par rapport à l'amorceur, dans le cas des amorceurs de type peroxyde ou diazoïque.

Si l'approximation de l'état quasi-stationnaire est respectée, et si la consommation du monomère est suffisamment rapide devant la décomposition de l'amorceur, on peut négliger la variation de concentration de l'amorceur dans le milieu réactionnel. La cinétique de polymérisation suit alors une cinétique d'ordre 1 par rapport au monomère et le degré de polymérisation moyen en nombre peut s'écrire :

$$\bar{X}_n = \frac{[M(0)] \cdot (1 - \exp(-Kt))}{2f \cdot [\Delta A(t)] \cdot \varphi} = \frac{[M(0)] \cdot (1 - \exp(-Kt))}{2f \cdot \varphi \cdot [A(0)] \cdot (1 - \exp(-k_d t))} \quad (4)$$

avec $K = k_p[M^*(t)]$, la constante de vitesse de polymérisation, k_p la constante de vitesse de propagation, et $[M^*(t)]$ la concentration en macroradicaux.

Cette expression décrit globalement l'évolution du degré de polymérisation si le temps de réaction est inférieur au temps de demi-vie de l'amorceur $t_{1/2} = \ln(2)/k_d$. Dans le cas contraire, il convient de reprendre la loi cinétique exacte tenant compte de la décomposition de l'amorceur.

Enfin, lorsque l'on considère un intervalle de temps de réaction de l'ordre de grandeur du temps de vie d'un macroradical, on obtient le degré de polymérisation moyen en nombre des macroradicaux, encore appelé longueur cinétique moyenne $\bar{\lambda}$ égale au nombre moyen d'unités monomère par macroradical à un instant donné. Il est facile de montrer que dans le cas des hypothèses précédentes, $\bar{\lambda} \propto [M]$.

Polymérisation par étapes

Les approches

Dans le cas de la polymérisation par étapes, la relation (1) est toujours valable, mais son application repose sur quelques hypothèses simplificatrices qu'il convient de discuter.

Considérons d'abord la réaction de deux monomères difonctionnels, par exemple l'acide téréphtalique (AT) et l'éthylène glycol (EG). Les réactions successives entre fonctions acide et alcool conduisent toujours à des molécules difonctionnelles pouvant présenter en extrémités non seulement une extrémité acide et une extrémité alcool, mais aussi deux fonctions acide ou deux fonctions alcool (tableau I). La proportion des fonctions acide et alcool dépend des conditions initiales.

Une macromolécule sera naturellement constituée d'un nombre entier d'unités de répétition. Le degré de polymérisation d'une macromolécule donnée sera aussi un nombre entier. Mais un polymère constitué d'un grand nombre de macromolécules sera caractérisé par un nombre moyen d'unités de répétition, ainsi qu'un degré de polymérisation moyen (degré de polymérisation moyen en nombre).

Dans le cas de la polymérisation par étapes, ce sont les fonctions chimiques portées par les macromolécules qui réagissent entre elles, et la conversion est exprimée en termes de fonctions ayant réagi, et non pas en termes de monomères résiduels [10].

Quelle que soit la conversion, le nombre total (monomères résiduels + unités monomère incorporées dans les chaînes) reste constant. Le calcul du nombre d'espèces est rappelé dans l'encadré. Comme souligné dans le tableau I, les monomères sont considérés comme des macromolécules de degré de polymérisation égal à l'unité. On a donc toujours :

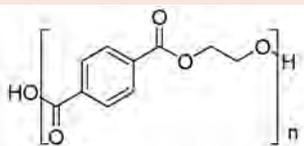
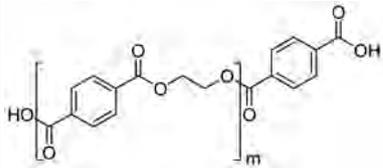
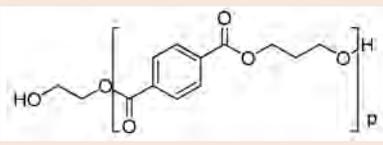
$$\sum_{i=1}^{\infty} N_i X_i = \text{nombre total de monomères initial (t = 0)}$$

Le nombre de macromolécules $\sum_{i=1}^{\infty} N_i$ se calcule

facilement en faisant le bilan des fonctions résiduelles et en remarquant que celles-ci sont toujours en extrémités de chaîne. On suppose ici que l'on néglige la possibilité d'avoir des macrocycles. Le nombre de macromolécules est donc toujours égal à la moitié des extrémités, donc égal à la moitié des fonctions résiduelles. On peut ensuite en déduire la quantité d'eau formée et la masse molaire moyenne en nombre.

Une autre méthode pour calculer le nombre de macromolécules est basée sur le fait que chaque réaction consomme deux fonctions chimiques et fait disparaître une molécule (monomère ou macromolécule, quel que soit son degré de polymérisation). Le nombre de molécules disparues est

Tableau I - La polycondensation de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol conduit à un mélange de macromolécules différentes en termes de degrés de polymérisation en nombre et d'extrémités de chaînes. On notera que l'on retrouve la structure des monomères dans les formules 2 et 3 lorsque le nombre d'unités de répétition est nul.

Structure chimique	Degré de polymérisation et masse molaire moyens en nombre
 <p>1. Une extrémité acide et une extrémité alcool</p>	$\bar{X}_n = 2n$ $\bar{M}_n = 192n + 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 <p>2. Deux extrémités acide</p>	$\bar{X}_n = 2m + 1$ $\bar{M}_n = 192m + 166 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 <p>3. Deux extrémités alcool</p>	$\bar{X}_n = 2p + 1$ $\bar{M}_n = 192p + 62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Calcul du nombre d'espèces

Dans le cas d'un système stœchiométrique, on montre que le nombre de macromolécules de degré de polymérisation i est égal à $N_i = N \cdot p^{i-1} (1-p)$, avec p la probabilité qu'une fonction ait effectivement réagi et N le nombre total de macromolécules. On en déduit les fractions molaires et massiques f_i et w_i de chaque espèce :

$$f_i = \frac{N_i}{N} = p^{i-1} (1-p) ; w_i = \frac{m_i}{M} = i \cdot p^{i-1} (1-p)^2$$

On sait que pour avoir un degré de polymérisation $\bar{X}_n = 20$, il faut atteindre une conversion $p = \frac{\bar{X}_n - 1}{\bar{X}_n} = 0,95$. À cette conversion, la

fraction molaire en monomère résiduel ($i = 1$) est égale à 0,05, pour une fraction massique de $2,5 \times 10^{-3}$. On calcule de la même façon la fraction molaire en dimère ($i = 2$), égale à 4,75 % des espèces présentes, représentant une fraction massique égale à $4,75 \times 10^{-3}$.

Tableau II - Tableau d'avancement ; écriture du bilan des fonctions.

En début de réaction	95 % de conversion en OH		En fin de réaction	
	Fonctions consommées	Fonctions résiduelles	Fonctions consommées	Fonctions résiduelles
0,95 mole EG ; 1,9 éq. OH	1,805 éq. OH	0,095 éq. OH	1,9 éq. OH	0 éq. OH
1 mole AT ; 2 éq. COOH	1,805 éq. COOH	0,195 éq. COOH	1,9 éq. COOH	0,1 éq. COOH

toujours égal au nombre de réactions et on peut en déduire le nombre de molécules restantes. Cette approche plus générale permet de traiter le cas de systèmes plurifonctionnels avant l'apparition du point de gel.

Quelle que soit l'approche retenue, la discussion sur les bilans molaire et massique est très intéressante du point de vue pédagogique. Il y a souvent confusion entre les fonctions chimiques résiduelles localisées en extrémités de chaîne et les monomères résiduels. L'utilisation de colliers de perles est souvent bénéfique pour illustrer la croissance des macromolécules.

Les deux exemples suivants illustrent ces approches.

Exemple 1

On considère un mélange de 166 g d'acide téréphtalique (AT ; $m_0 = 166 \text{ g/mol}$) et 58,9 g d'éthylène glycol (EG ; $m_0 = 62 \text{ g/mol}$). On cherche la valeur de \bar{X}_n après conversion de 95 % des fonctions alcool. 95 % de conversion signifie que $1,9 \times 0,95 = 1,805$ éq. OH ont réagi avec la même quantité de fonctions acide. Le *tableau II* dresse le bilan des fonctions résiduelles et ayant réagi. Ce bilan indique clairement qu'il reste des fonctions acide et alcool en nombre différent, d'où des extrémités de chaîne différentes.

Il reste au total $0,195 + 0,095 = 0,29$ éq. de fonctions COOH + OH. Il y a donc $0,29/2 = 0,145$ mole de macromolécules, soit :

$$\bar{X}_n = \frac{1+0,95}{0,145} = 13,44$$

La valeur de la masse molaire moyenne en nombre \bar{M}_n se calcule facilement à partir du bilan massique :

$$\text{masse de monomère} = \text{masse de polymère} + \text{masse d'eau formée}$$

La quantité d'eau formée provient de la réaction entre les fonctions acide et alcool. 1,805 éq. COOH réagissent avec la même quantité d'éq. OH pour donner 1,805 mole d'eau (32,49 g). La masse de polymère récupérée est égale à $166 + 58,9 - 32,49 = 192,41$ g, soit :

$$\bar{M}_n = 192,41/0,145 \approx 1\,326,965 \text{ g/mol}$$

Note importante : il n'y a aucune raison pour que les calculs tombent « ronds » et que les valeurs de \bar{X}_n et \bar{M}_n soient des nombres entiers. Il importe de garder une précision suffisante pour vérifier les bilans molaire et massique.

En fin de réaction, toutes les fonctions OH ont réagi. Il ne reste que des fonctions acide obligatoirement localisées en extrémités de chaînes. La structure générale des macromolécules sera donc la structure **2** du *tableau I*. Le degré de polymérisation moyen en nombre et la masse molaire moyenne en nombre s'écrivent simplement en fonction du nombre moyen d'unités de répétition :

$$\bar{X}_n = 2m + 1$$

$$\bar{M}_n = m \cdot M_{UR} + M_{EXT} = 192m + 166 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le bilan des fonctions indique qu'il reste 0,1 éq. COOH situé obligatoirement en extrémités de chaîne, soit 0,05 mole de macromolécules, d'où :

$$\bar{X}_n = \frac{1+0,95}{0,05} = 39$$

On a donc $m = 19$ unités de répétition, soit $\bar{M}_n = 3\,814 \text{ g/mol}$. On voit ici l'influence des derniers instants de réaction (passage d'une conversion de 95 à 100 %) sur la valeur de \bar{X}_n .

La quantité d'eau libérée provient de la réaction entre les fonctions acide et alcool. 1,9 éq. OH ont réagi avec la même quantité d'éq. COOH pour donner 1,9 moles d'eau (34,2 g).

La masse de polymère formée est égale à $166 + 58,9 - 34,2 = 190,7$ g, d'où $\bar{M}_n = 190,7/0,05 = 3\,814 \text{ g/mol}$, ce qui permet de vérifier l'accord entre les bilans molaire et massique.

Exemple 2

Remplaçons le diol de l'exemple 1 par un tétrol, par exemple le pentaérythritol, tout en gardant la même quantité de fonctions OH (1,9 éq. OH, soit 1,9/4 mole de tétrol) (*tableau III*). Chaque unité tétrol est le point de départ d'une étoile à quatre branches et il devient alors difficile de comptabiliser simplement le nombre d'extrémités de chaînes et d'en déduire le nombre de macromolécules. La seconde approche permet de solutionner ce problème et d'en approcher les limites réactionnelles.

Tableau III - Tableau d'avancement ; écriture du bilan des fonctions.

En début de réaction	75 % de conversion en OH	
	Fonctions consommées	Fonctions résiduelles
0,475 mole tétrol ; 1,9 éq. OH	1,425 éq. OH	0,475 éq. OH
1 mole AT ; 2 éq. COOH	1,425 éq. COOH	0,575 éq. COOH

Si l'on considère par exemple une conversion de 75 % en fonctions OH, 1,425 éq. OH ont réagi avec 1,425 éq. COOH. Il reste alors $1 + 0,475 - 1,425 = 0,05$ mole de macromolécules, soit :

$$\bar{X}_n = \frac{1+0,475}{0,05} = 29,5$$

Quand la conversion en fonctions OH augmente, le nombre de macromolécules diminue, parallèlement à l'augmentation du degré de polymérisation. La valeur maximale sera atteinte quand il ne restera plus qu'une seule macromolécule, soit :

$$\bar{X}_n = \frac{1+0,475}{1/N_A} \rightarrow 10^{24}$$

avec N_A le nombre d'Avogadro.

Généralisation

Cas particulier de la relation de Carothers

Cette approche peut se généraliser facilement en considérant un mélange initial de n_A moles d'un monomère A porteur de fonctions A de fonctionnalité f_A et n_B moles d'un monomère B porteur de fonctions B de fonctionnalité f_B , tel que les fonctions A soient en défaut.

Soit p la conversion en fonctions A. Suivant le même raisonnement, le nombre de macromolécules est égal à $n_A + n_B - p \cdot n_A f_A$ et le degré de polymérisation moyen en nombre s'écrit :

$$\bar{X}_n = \frac{n_A + n_B}{(n_A + n_B) - p \cdot n_A f_A} = \frac{1}{1 - p \cdot x_A f_A} \quad (5)$$

avec x_A la fraction molaire en monomère A. On voit que cette relation n'est effectivement valable que pour une conversion $p < 1/(f_A \cdot x_A)$, soit $p < 77,6\%$ dans notre cas.

On peut retrouver facilement la relation de Carothers, qui est classiquement établie dans le cas d'une stœchiométrie en fonctions, soit $n_A f_A = n_B f_B$. En posant $n_A f_A = 0,5 (n_A f_A + n_B f_B)$, la relation précédente s'écrit :

$$\bar{X}_n = \frac{n_A + n_B}{(n_A + n_B) - \frac{1}{2}(n_A f_A + n_B f_B) \times p} \quad (6)$$

soit encore $\bar{X}_n = \frac{1}{\frac{f}{2} \times p}$ en introduisant la fonctionnalité

$$\text{moyenne } \bar{f} = \frac{n_A f_A + n_B f_B}{n_A + n_B}.$$

On voit que la conversion ne peut dépasser la valeur $p_G = \frac{2}{\bar{f}}$ pour laquelle $\bar{X}_n \rightarrow \infty$, qui est le point de gel défini par Carothers. Cette valeur représente la limite de conversion, pour laquelle toutes les macromolécules sont chimiquement reliées les unes aux autres pour ne donner qu'une macromolécule unique dont le degré de polymérisation moyen en nombre est la somme de toutes les unités monomère, soit $X \rightarrow \infty$.

Remarque

Dans le cas des polymères linéaires de haute masse molaire, on néglige souvent les extrémités, soit :

$$\bar{M}_n \approx m \cdot M_{UR} \approx \frac{\bar{X}_n}{2} M_{UR} \quad (7)$$

ce qui permet de faire apparaître une masse molaire M_0 équivalente à la « moyenne » des deux monomères mis en œuvre :

$$\bar{M}_n \approx \bar{X}_n \frac{M_{UR}}{2} = \bar{X}_n \cdot M_0$$

Même si l'erreur reste faible dans le cas d'un système en conditions stœchiométriques, par exemple autant de fonctions OH que de fonctions COOH, cette approximation ne permet plus de vérifier exactement le bon accord entre les bilans molaire et massique, ce qui est pédagogiquement gênant. D'autre part, il ne faut pas oublier de tenir compte des molécules libérées durant la réaction lors du calcul de M_0 .

Enfin, cette méthode de calcul n'est pas générale et l'utilisation de monomères de masse molaire importante, voire de prépolymères fonctionnels en conditions non stœchiométriques, peut conduire à de trop grosses erreurs.

Cela devient impossible dans le cas de systèmes pluri-fonctionnels conduisant à des macromolécules de plus en plus ramifiées.

Notes et références

- [1] Fontaille M., Gnanou Y., *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod, 2013.
- [2] Fontaille M., Gnanou Y., Structure moléculaire des polymères, Plastiques et composites, *Techniques de l'Ingénieur*, AM 3037, 2008.
- [3] Fontaille M., Vairon J.-P., Polymérisation, Plastiques et composites, *Techniques de l'Ingénieur*, A3040, 1994.
- [4] Marechal E., Polycondensation et polyaddition, Génie des procédés, *Techniques de l'Ingénieur*, J5831, 2000.
- [5] Hamaide T., Polymérisations en chaîne. Mécanismes, J5830 ; Polymérisations en chaîne. Procédés, J5832, *Techniques de l'Ingénieur*, 2017.
- [6] Hamaide T., Fontaine L., Six J.-L., *Exercices et problèmes de chimie des polymères*, Tec & Doc Lavoisier, 2014.
- [7] ECHA, *Guide pour les monomères et les polymères*, 2012, https://echa.europa.eu/documents/10162/23036412/polymers_fr.pdf
- [8] Les macromolécules issues des polymérisations par étape mettant en œuvre deux monomères (cas du PET par exemple) constituent évidemment des copolymères alternés et non des homopolymères, comme on le voit trop souvent écrit.
- [9] Même si l'on trouve très souvent la notation \overline{DP}_n pour désigner le degré de polymérisation moyen en nombre, \bar{X}_n est la notation officielle (IUPAC), qui sera utilisée dans cet article.
- [10] C'est une différence notable avec la polymérisation en chaîne, où la quantité d'unités monomère est calculée d'après la conversion en monomère.



T. Hamaide



L. Fontaine



J.-L. Six

Thierry Hamaide

est professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1¹.

Laurent Fontaine

est professeur et directeur de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans, Université du Maine².

Jean-Luc Six

est professeur à l'Université de Lorraine³.

Tous les trois sont membres de la Commission « Enseignement » du Groupe Français d'études et d'applications des Polymères (GFP)*.

¹ Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR 5223, Université Claude Bernard Lyon 1, Polytech, 15 bd Latarjet, F-69622 Villeurbanne Cedex.
Courriel : thierry.hamaide@univ-lyon1.fr

² Institut des Molécules et Matériaux du Mans, UMR 6283, Université du Maine, Faculté des Sciences et Techniques, avenue Olivier-Messiaen, F-72085 Le Mans Cedex 09.
Courriel : laurent.fontaine@univ-lemans.fr

³ Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire. UMR 7375, Université de Lorraine. BP 20451, 1 rue Grandville, F-54001 Nancy Cedex.
Courriel : jean-luc.six@univ-lorraine.fr

* www.gfp.asso.fr



Il y a 150 ans naissait Marie Curie

Le 7 novembre 1867, il y a 150 ans, naissait à Varsovie Maria Skłodowska. De nombreuses initiatives vont marquer l'anniversaire de cette immense personnalité scientifique et morale. À cette occasion, le musée Curie propose une série d'activités détaillées sur son site*, dont l'exposition « **Marie Curie : une femme au Panthéon** »** qui se tiendra du 8 novembre 2017 au 4 mars 2018 dans la nef du

Panthéon, en partenariat avec le Centre des monuments nationaux. Conçue comme un récit, cette exposition se déploie en un prologue suivi de cinq chapitres thématiques, dévoilant chaque aspect de sa vie et de son parcours jusqu'à la postérité.

Dans *L'Actualité Chimique*, nous consacrerons prochainement un dossier à Marie Curie, la « chimie de l'impondérable » et ses répercussions aujourd'hui.

*<http://musee.curie.fr/visiter/evenements/marie-curie-150e-anniversaire>

**www.paris-pantheon.fr/Actualites/Marie-Curie-une-femme-au-Panthéon

Distinctions

Susumu Kitagawa, Prix Solvay pour la Chimie du Futur 2017

Créé par Solvay à l'occasion de son 150^e anniversaire en 2013 pour perpétuer l'engagement de son fondateur Ernest Solvay, fervent défenseur et visionnaire engagé de la recherche scientifique, le Prix Solvay pour la Chimie du Futur (d'un montant de 300 000 €, décerné tous les deux ans) récompense un scientifique pour ses découvertes majeures qui constitueront les fondations de la chimie de demain, au service du progrès de l'humanité. Le premier prix a été décerné à Peter G. Schultz puis, en 2015, à Ben Feringa qui a reçu le prix Nobel de chimie en 2016.

Le Prix 2017 a été attribué à Susumu Kitagawa – vice-directeur général, professeur émérite au Kyoto University Institute for Advanced Study (KUIAS) et directeur de l'Institute for Integrated Cell-Material Sciences (iCeMS) de l'Université de Kyoto – pour ses recherches dans le domaine des réseaux moléculaires métallo-organiques (MOF). Ses travaux ouvrent la voie à toute une série d'applications potentielles, notamment la capture de gaz polluants.

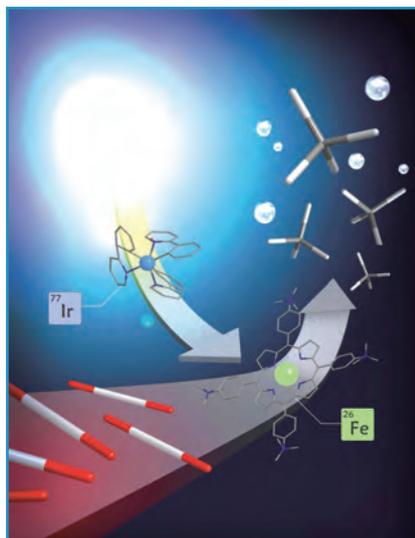
« *Les recherches du Professeur Kitagawa pourraient ouvrir un potentiel immense en termes d'applications futures, en apportant des solutions durables aux enjeux de notre planète. Le stockage et la réutilisation de gaz, comme le CO₂ ou l'hydrogène, dans ces cages d'une flexibilité structurale intrinsèque aux MOF, permettraient de développer des technologies propres, de lutter contre le changement climatique et d'ouvrir la voie à de nouvelles*

possibilités de stockage d'énergie », a déclaré Jean-Pierre Clamadieu, CEO de Solvay. « *Ces travaux soulignent le rôle essentiel de la chimie en tant que science et en tant qu'industrie contribuant aux progrès sociétaux et humains.* »

• Source : Solvay, 28/09/2017.

Recherche et développement

Vers une production de « carburant solaire »



© Université Paris Diderot.

Une équipe de chercheurs du Laboratoire d'électrochimie moléculaire (Université Paris Diderot/CNRS) vient de développer à l'aide de lumière solaire et d'un catalyseur moléculaire à base de fer un procédé capable de transformer le dioxyde de carbone en méthane, le principal composant du gaz naturel qui est la 3^e source d'énergie la plus utilisée au monde après le pétrole et le charbon.

Au cours de ce processus, la molécule de CO₂ perd progressivement ses atomes d'oxygène qui sont remplacés par des atomes d'hydrogène, stockant au passage de l'énergie sous forme de liaisons chimiques. Cette transformation, dite « réaction de réduction », permet d'obtenir une variété de composés allant du monoxyde de carbone et de l'acide formique (des matières premières clés pour l'industrie chimique) au méthanol (un carburant liquide), jusqu'au méthane, forme la plus réduite ayant concentré le plus d'énergie.

Si la plupart des processus connus utilisent des catalyseurs basés sur des métaux rares et précieux, les chercheurs ont développé un catalyseur à base de fer, un métal abondant, accessible et peu coûteux sur Terre. Aucun autre catalyseur moléculaire n'avait permis à ce jour de réaliser la réduction complète du CO₂ en CH₄. Ce processus catalytique fonctionne à pression et température ambiantes, en utilisant la lumière solaire comme seule source d'énergie, et ouvre la voie à une utilisation circulaire du CO₂.

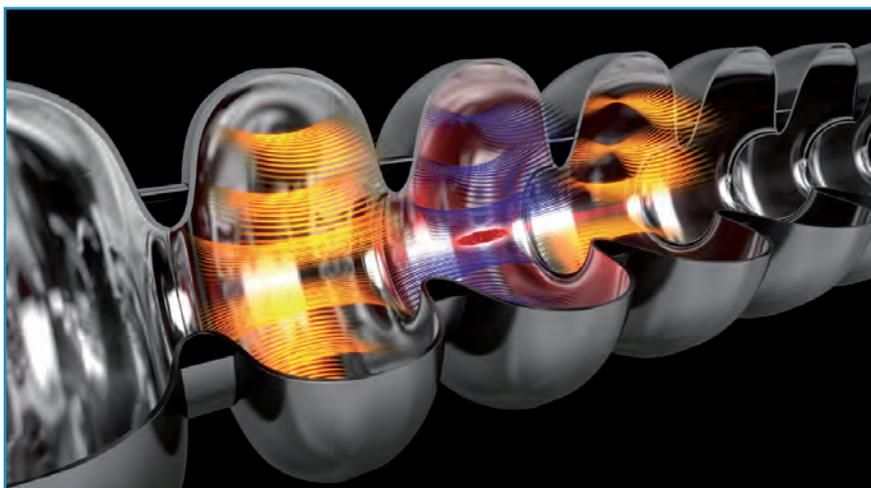
En démontrant que la combinaison de la lumière solaire et d'un catalyseur à base de fer est capable de transformer le CO₂ en une molécule à fort contenu énergétique, l'équipe montre qu'il est possible de stocker l'énergie solaire renouvelable en une forme de carburant compatible avec les infrastructures industrielles et les réseaux d'énergie existants. Cette découverte représente une grande avancée car le CO₂ est une molécule particulièrement inerte, rejetée en quantité massive par les activités humaines et dont l'impact sur le changement climatique est connu. Elle ouvre une nouvelle voie vers la production de « carburant solaire » et le recyclage du CO₂. Ces travaux ont été publiés dans la revue *Nature**.

• Source : Université Paris-Diderot, 11/07/2017.

* Rao H., Schmidt L.C., Bonin J., Robert M., Visible-light driven methane formation from CO₂ with a molecular iron catalyst, *Nature*, 2017, 548, p. 74.

Plus de lumière... Inauguration du laser à électrons libres et à rayons X le plus puissant au monde

Les champs électromagnétiques accélèrent les électrons dans la superconduite de résonateurs faits de niobium. Dans la famille des accélérateurs de particules, les lasers à électrons libres (« free electron laser », FEL) utilisent des électrons de haute énergie pour créer, par l'emploi d'onduleurs, des photons. La lumière ainsi produite est



Simulation informatique d'un faisceau d'électrons accélérés dans le laser XFEL. © European XFEL.

presque parfaitement cohérente, très intense et de longueur d'onde allant des micro-ondes aux rayons X.

Le laser à électrons libres et à rayons X (XFEL*) qui a été inauguré le 1^{er} septembre dernier à Hambourg sur le site de DESY (Deutsches-Elektronen-Synchrotron), produit une lumière cohérente, faite de flashes ultra-lumineux (10^{12} photons par flash) et ultra-courts, de l'ordre d'une femtoseconde (10^{-15} s). Il offre 27 000 flashes/s, soit 200 fois plus que le meilleur (le SLAC californien) des autres lasers à électrons libres existants.

Les performances de ce nouvel instrument européen sont atteintes grâce à l'utilisation d'aimants supraconducteurs et à ses dimensions conséquentes : un accélérateur linéaire de 1,7 km portant les électrons à une énergie de 17,5 GeV, suivi de trois ondulateurs engendrant des photons X de longueurs d'onde à partir de 0,05 nm et de six « cabanes » d'expérimentation utilisant ces lumières, le tout faisant 3,4 km entre Hambourg et le Schlewzig-Holstein**. D'où un budget en conséquence de 1,22 G€, acquis grâce aux fortes contributions allemande et russe et au soutien de neuf partenaires européens, dont la France avec le CEA et le CNRS, en attendant... la participation du Royaume-Uni.

« *Mehr Licht* » pour reprendre les derniers mots de Goethe dans son acception propre, mais aussi pour illuminer nos connaissances du nanomonde, voire du femtomonde cher à Ahmed Zewail, en offrant non seulement la fonction de microscope pour examiner les détails structuraux des cellules et autres virus, biomolécules, matériaux avec leurs agencements et leurs défauts, mais aussi la fonction de caméra pour suivre, par assemblage de clichés successifs, les processus réactionnels, chimiques et

biochimiques, à l'échelle atomique et confirmer (ou infirmer) les prévisions jusqu'ici théoriques proposées par la DFT.

* <https://www.xfel.eu>

** Visite en vidéo :

https://www.youtube.com/watch?time_continue=18&v=t4AojiiR52I

Projet ALPO : de nouveaux matériaux polymères issus de microalgues

L'utilisation des matières premières renouvelables se généralise dans le domaine de la plasturgie, en particulier dans l'emballage et le textile. Or, le développement de tels bioplastiques reste faible en Europe, notamment dans la zone transfrontalière France, Belgique, Luxembourg. La conception de nouveaux bioplastiques à haute valeur ajoutée est un secteur stratégique pour le développement de l'activité économique des PME et grandes entreprises. Le projet de recherche ALPO, porté par l'Université de Mons (Belgique) en partenariat avec l'Université de Reims Champagne-Ardenne, l'Université de Lille, l'Université de Gent KU Leuven et AgroParisTech, propose de participer au développement économique régional en s'appuyant sur de nouveaux matériaux polymères issus de la biomasse microalgale.

Le projet, lancé officiellement à l'Université de Mons en juin dernier, vise à développer des bioplastiques à hautes performances et compétitifs via des méthodes de production soutenables tant d'un point de vue économique qu'environnemental. D'un point de vue scientifique, ALPO permettra le développement de nouvelles briques élémentaires (monomères, etc.) et de bioplastiques correspondants par l'utilisation des microalgues, matière première renouvelable et dans le cas présent

non alimentaire. Ces nouveaux bioplastiques — polyesters et revêtements multifonctionnels développés — offriront des perspectives économiques de développement fortes, notamment dans des secteurs d'activités industrielles présents dans la zone transfrontalière France, Belgique, Luxembourg : textile, automobile, biomédical.

Ce projet s'appuie sur un partenariat interdisciplinaire académique (chimistes, physiciens et biologistes) et institutionnel (pôles de compétitivité tels celui de la bioéconomie IAR, Greenwin dédié à la chimie durable et à l'environnement, POM pour le développement provincial des provinces de Flandres orientale et occidentale, PCG dédié aux cultures maraichères et AQUIMER dédié aux produits de la mer) et bénéficie de l'appui des fonds européens de développement régional (FEDER).

• Source : Université de Reims, 19/06/2017.

Prix d'encouragement à la recherche en chimie thérapeutique

Pour promouvoir l'excellence et soutenir les jeunes chercheurs à l'aube de leur carrière, la Société de Chimie Thérapeutique (SCT) attribue un prix d'encouragement (3 000 €) sponsorisé par l'Institut de Recherche Servier.

Le ou les lauréats seront invités à présenter leurs travaux lors des 25^e Journées Jeunes chercheurs de la SCT (Orléans, 5-7 mars 2018).

Date limite de soumission :

1^{er} novembre 2017.

• Pour en savoir plus :

www.sct-asso.fr/prix_d_encouragement.html

Industrie

BASF prêt à acquérir l'activité Polyamide de Solvay

BASF et Solvay ont signé un accord concernant la vente de l'activité Polyamide de Solvay à BASF. Le prix de vente s'éleverait à 1,6 milliard d'euros en valeur d'entreprise. Dans le respect des lois en vigueur, la transaction envisagée est soumise à la consultation des instances sociales représentatives de Solvay. Solvay et BASF ont pour objectif de conclure la transaction dans le 3^e trimestre 2018, une fois obtenues les autorisations réglementaires usuelles et le consentement formel du partenaire d'une joint-venture.

Cette acquisition viendrait compléter le portefeuille BASF de plastiques techniques et élargir sa position comme

fournisseur de solutions pour le transport, la construction, les applications industrielles et autres biens de consommation. Cette transaction devrait améliorer l'accès à des marchés en croissance que sont l'Asie et l'Amérique du Sud. En même temps, cet achat devrait renforcer la chaîne de valeur BASF du polyamide 6.6 grâce à une augmentation des capacités de polymérisation de BASF et l'intégration amont dans la production clé de la matière première ADN (adipodinitrile). Du côté de Solvay, c'est une étape majeure dans la profonde transformation du groupe entamée il y a quatre ans. La transaction concerne l'ensemble des activités polyamides en Europe, Amérique du Nord et Asie, ainsi que les activités liées aux plastiques techniques en aval en Amérique latine. Elle concerne environ 2 400 salariés, dont environ 1 300 en France. Au niveau mondial, douze sites de production, quatre sites de R & D et dix centres de support technique seront concernés. Le groupe conservera les activités intermédiaires amont et textiles polyamides aval en Amérique latine. Pour l'année 2016, l'activité polyamide de Solvay représentait un chiffre d'affaires de 1 315 millions d'euros et un résultat (EBITDA) d'environ 200 millions d'euros. L'activité serait intégrée dans les divisions Performance Materials et Monomers de BASF.

• Source : BASF et Solvay, 19/09/2017.

Développement d'une filière de recyclage des emballages en polystyrène

Entre 2016 et 2022, l'extension des consignes de tri qui va permettre à chaque citoyen de placer tous les emballages en plastique dans la collecte sélective induit des évolutions majeures au sein de la filière du recyclage des emballages plastiques. Les emballages en polystyrène (PS) – barquettes de viande, pots de yaourt, boîtes de pastilles de lessive, etc. – sont souvent fins et légers et donc plus difficiles à capter au niveau des centres de tri. Aussi la filière PS fait actuellement l'objet de deux enjeux majeurs :

- sa massification, au niveau des centres de tri ou des régénérateurs, pour que la quantité d'emballages en PS soit significative d'un point de vue industriel ;
- la création d'une filière dédiée qui soit rentable et pérenne pour tous ses acteurs, avec des débouchés nombreux et diversifiés.

ValorPlast, PlasticsEurope et Elipso se réjouissent des initiatives actuellement menées pour valoriser le polystyrène et

Mediachimie.org ouvre un « espace Jeunes »



Fondation de la Maison de la Chimie



Mediachimie
Donner l'insière à l'avenir



ESPACE JEUNES
 

Mediachimie.org, le site de la Fondation de la Maison de la Chimie, a ouvert un nouvel espace dédié aux jeunes de 13 à 20 ans (... et plus) pour faire des sciences en s'amusant, découvrir les nouvelles applications des sciences de la chimie dans les domaines porteurs d'avenir, préparer son avenir professionnel. Les jeunes pourront ainsi découvrir au travers de différentes rubriques (*voir, lire, jouer, s'orienter*) des thématiques en lien avec les défis de notre quotidien : technologies de la communication, énergie, développement durable, climat, qualité de la vie, sciences du vivant...

• www.mediachimie.org

confirment leur volonté de s'inscrire dans cette logique de co-construction. Depuis 2011, Valorplast a déjà repris et organisé le recyclage de plus de 2 300 tonnes d'emballages en PS (transformation en cintres, casiers de rangement, pièces d'assemblage pour meubles...). Parallèlement, la société poursuit ses travaux de R & D afin de trouver des solutions techniques et durables permettant de recycler l'ensemble de ce flux. PlasticsEurope a organisé le lancement d'une plateforme regroupant les producteurs du polymère pour trouver des solutions de recyclage. En ayant recours au recyclage chimique, cette initiative vise à convertir les déchets de PS postconsommation collectés en polystyrène de haute qualité pour répondre aux normes les plus exigeantes et produire du PS apte au contact alimentaire. Cette initiative s'intègre totalement dans le plan d'économie circulaire de l'Union européenne.

Pour les trois organisations, le bon développement économique de la filière de recyclage du PS se fera si de nouveaux régénérateurs français et européens investissent dans des process de séparation du flux mix PE/PP/PS pour massifier le flux de PS, si des industriels investissent dans des process de régénération pour produire des paillettes ou des granulés de PS, et si toute la filière œuvre pour la recherche de débouchés innovants et stables. Total vient d'achever un test à l'échelle industrielle, suivi d'une série d'essais en usine pilote, démontrant la faisabilité de l'incorporation durable d'environ 20 % de PS postconsommation recyclé dans du PS vierge. L'essai, réalisé sur un site de production existant, a abouti avec succès à un produit avec des propriétés équivalentes à celles du polymère vierge.

Total vient d'achever un test à l'échelle industrielle, suivi d'une série d'essais en usine pilote, démontrant la faisabilité de l'incorporation durable d'environ 20 % de PS postconsommation recyclé dans du PS vierge. L'essai, réalisé sur un site de production existant, a abouti avec succès à un produit avec des propriétés équivalentes à celles du polymère vierge.

• Source : Valorplast, 11/07/2017

* Depuis 1993, Valorplast a pour missions de garantir et orchestrer la reprise des flux de plastiques collectés et triés par les collectivités, de

promouvoir durablement le recyclage en développant des débouchés pour l'ensemble des emballages plastiques, de favoriser l'écoconception des emballages plastiques en vue d'améliorer leur recyclabilité, et de sensibiliser assidûment tous les publics aux enjeux du tri et du recyclage des plastiques. En 2016, Valorplast a repris et recyclé plus de 131 000 tonnes d'emballages plastiques. PlasticsEurope est l'association qui fédère les producteurs de matières plastiques en Europe. Elipso est l'association professionnelle représentant les fabricants d'emballages plastiques et souples en France (38 000 collaborateurs dans 320 entreprises présentes dans tous les secteurs industriels et de la distribution : alimentaire, beauté-santé, hygiène, entretien, chimie, produits industriels, bâtiment, transport et logistique) ; chiffre d'affaires annuel : 7,9 milliards d'euros.

Enseignement et formation

Olympiades Internationales de Chimie 2017



La délégation française aux 49^e IChO, de gauche à droite : Joshua Sims, Johan Fis, Mathieu Beauvillain et Alban Simonnot.

297 candidats de 76 pays ont participé aux 49^e IChO*, organisées à Nakhon Pathom (Thaïlande) en juillet dernier. 196 médailles et dix mentions honorables ont été attribuées. La délégation française est rentrée avec quatre médailles de bronze. Félicitations à **Mathieu Beauvillain** (PCSI, Lycée Faidherbe, Lille), **Yohan Fis** (PCSI, Lycée Carnot, Dijon), **Alban Simonnot** (PCSI, Lycée Janson-de-Sailly, Paris) et **Joshua Sims** (PCSI, Lycée Joliot-Curie, Rennes) !

Le 29 mars dernier, 298 candidats dont 37 % de jeunes filles, issus de 28 centres de préparation regroupant 44 lycées en France métropolitaine et outre-mer, avaient passé une épreuve écrite de présélection. Vingt-quatre d'entre eux, dont deux élèves de terminale S et quatre filles, ont été retenus pour participer à un stage de formation expérimentale au lycée Galilée de Gennevilliers, lycée des métiers de la chimie, partenaire fidèle, avec le département de chimie de l'École Normale Supérieure, pour cette semaine de sélection. À l'issue de ce stage, une épreuve expérimentale et une nouvelle épreuve écrite ont permis de sélectionner les quatre meilleurs, qui ont donc représenté la France lors de l'épreuve internationale du 6 au 15 juillet dernier. Le dispositif ministériel « Sciences à l'École » finance la participation de la France et pilote la préparation et la sélection nationales, s'appuyant notamment sur l'engagement bénévole de professeurs, enseignants-chercheurs, doctorants et étudiants qui contribuent au fonctionnement des centres de préparation et à la conception des sujets. Cette année, la préparation a également été financée par la Fondation de la Maison de la Chimie et PSL Chimie.

La Société Chimique de France est heureuse de les avoir soutenus. Partenaire de la préparation, elle a offert à chacun des quatre sélectionnés un exemplaire de l'ouvrage *Chimie organique* de J. Clayden, N. Greeves et S. Warren (De Boeck, 2013), qui leur a été précieuse pour poursuivre leur préparation. Elle a également contribué à

l'achat des blouses offertes à chacun des 24 élèves présélectionnés.

Reprise l'an prochain à Prague (République tchèque) et à Bratislava (Slovaquie) pour la 50^e édition, en attendant juillet 2019 où elles auront lieu à Paris ! **La SCF soutient l'organisation par la France de la 51^e édition des IChO** en 2019 et appelle à une mobilisation de l'ensemble des chimistes.**

* <https://icho2017.sc.mahidol.ac.th>

** www.olympiades-de-chimie.org

6^e Colloque Recherche de la FGL

« Chimie connectée »
Lyon, 6-8 décembre 2017

Fédération
Gay-Lussac



La chimie est une science transverse et une industrie, le deuxième secteur exportateur français. Elle est connectée à l'industrie, à la société, à l'innovation, à la croissance. Ce slogan « chimie connectée » couvre à la fois les matériaux « intelligents » pour les objets connectés (matériaux informés intelligents, électronique souple), mais aussi les procédés informés, les capteurs, les nanomatériaux, les recherches en bio-informatique et de manière générale, le traitement de l'information et la chimie connectée à la société (climat, énergie, santé, recyclage, économie...).

Une conférence d'introduction permettra de réfléchir sur la place de la

chimie, science et industrie, dans le monde connecté et globalisé, ses connections avec les autres disciplines scientifiques, la réalité du slogan plutôt anglo-saxon « Chemistry : the central science », la connexion avec les secteurs industriels, avec les acteurs de la société civile, la perception de la chimie dans les autres sociétés, en Allemagne par exemple, et les autres cultures.

Ce sixième colloque propose cinq grands thèmes parmi lesquels la chimie développée dans les écoles de la Fédération Gay-Lussac trouvera largement sa place : Smart materials, Smart processes, Chimie et sciences du numérique, Chimie connectée à la société, Entrepreneuriat et innovation.

* <https://www.20ecolesdechimie.com/actualite/presentation-colloque-2017>

Forum du CNRS édition 2017 Que reste-t-il à découvrir ?



Les 25 et 26 novembre prochains, la Cité internationale universitaire de Paris accueillera le nouveau Forum du CNRS. Master class « Qu'est-ce que la vérité scientifique ? », débats et conférences, FAQ de sciences, espace démos... une vingtaine de rendez-vous en présence d'une centaine de scientifiques sont programmés pour un moment privilégié d'échanges et de débats autour de nombreux thèmes tels que : « Qu'est-ce que la vérité scientifique ? », « Quel ordinateur pour demain ? », « La conquête de l'espace » et bien d'autres.

• **Entrée libre sur inscription.**
<http://leforum.cnrs.fr>

Note sur l'étymologie de xénon

Dans son livre de 1928, *The Discovery of the Rare Gases* (E. Arnold & Co), le chercheur Morris W. Travers raconte comment les noms des gaz rares (nobles) ont été établis par son maître William Ramsay. Voici le passage relatif au xénon (p. 106) : « *The gas had been given the name xenon, the stranger, after a long search for a name suggesting the blue glow of the spectrum. All Greek and Latin roots indicating blue colour had long before been appropriated by organic chemists, and the name fixed upon had the merit that the symbol Xe was at least distinctive.* »

Dans mon article de *L'Actualité Chimique* d'août-septembre 2015, À propos du xénon, j'ai résumé cela ainsi : « *il [Ramsay] le nomme xénon, du grec xenos, d'abord « étranger », d'où « étrange », à cause du spectre d'émission de ce gaz donnant une couleur bleue inattendue.* » Or dans le numéro de mai-juin dernier, la fiche « Un point sur » n° 49 sur le xénon donne l'étymologie (qui est celle des dictionnaires usuels, c'est vrai) laissant penser que le xénon est ainsi nommé parce qu'il a été trouvé comme corps étranger dans le krypton, et non pas à cause de son étranger couleur bleue. Cette couleur bleue est d'ailleurs évoquée plus loin dans la fiche.

En fait, Sir Ramsay a eu une attitude de linguiste assez atypique dans la dénomination des gaz rares. Il tenait à partir de radicaux non encore utilisés en chimie. Il a d'ailleurs été trahi après sa mort (1916) car le nom radon a été fixé en 1924 alors que radium existait depuis 1898 (lui-même avait proposé niton). Pour revenir au xénon, on voit bien que Ramsay aurait bien aimé nommer ce gaz cyanon, du grec kuanos, « bleu », mais existait déjà l'élément cyan-, cyanure... du bleu de Prusse, ou alors césion, du latin caesius, « bleu (du ciel) », mais existait déjà le césium.

Pierre Avenas

Un complément de brèves — en partie consacré aux polymères — vous attend sur le site de la revue www.lactualitechimique.org, page liée à la rubrique « En bref » du sommaire de ce numéro. Et n'oubliez pas de suivre les dernières « Actualités web ».

Livres

**Lumière et luminescence (2^e éd.)****Ces phénomènes lumineux qui nous entourent**

B. Valeur

240 p., 26 €

Belin/Humensis, 2017

La première édition de ce livre parue en 2005, Année internationale de la physique, avait mis en exergue notamment le thème de la lumière. Cette seconde édition a été largement revue et complétée. L'auteur nous livre ainsi une somme très complète destinée à un large public scientifique, mais sans concession aucune à la rigueur : lycéens comme chercheurs chevronnés, professionnels comme amateurs (de facto éclairés) y trouveront explications, références et inspiration.

Élogieusement préfacé par un de nos éminents prix Nobel de physique, Claude Cohen-Tannoudji, l'ouvrage propose huit chapitres dont les titres renseignent sur l'étendue du spectre de connaissances ici couvert. « Une brève histoire de la lumière » retrace l'évolution de notre compréhension de la lumière depuis l'Antiquité jusqu'à la mécanique quantique. « Émission de lumière par la matière » détaille les modalités de ce phénomène de conversion de l'énergie depuis l'incandescence jusqu'à l'effet laser. « Lumière et couleurs » définit la couleur, détaille les modes de perception psychosomatiques que nous en avons, les bases physiques de l'expression et de la caractérisation de ses nuances, et enfin la chimie des pigments. « Lumière et nature » nous émerveille, évoquant « *de l'arc-en-ciel au caméléon* » la diversité des phénomènes qui colorent notre ambiance, puissante poésie qu'amplifient mais jamais désenchantent les explications données. « Fluorescence et phosphorescence » est d'un abord plus difficile, mais ce chapitre est aussi passionnant, notamment pour les chimistes, et il brosse l'importance cruciale des applications, notamment celles de la microscopie *in vivo* de traceurs fluorescents. « L'électroluminescence » nous éclaire sur les enjeux technologiques du phénomène, pour l'affichage sur écrans,

mais aussi l'éclairage (LED et OLED), avec de fortes implications sur notre efficacité énergétique. « Chimiluminescence et bioluminescence » est un court chapitre sur ces manifestations de réactions chimiques particulières, devenues l'un des langages du vivant au cours de l'évolution. Enfin « D'autres formes de luminescence » complète l'inventaire des phénomènes lumineux avec les radio-, thermo-, cathodo- et sonoluminescences et leurs applications.

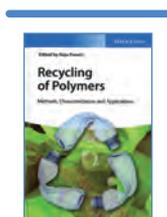
Dans son épilogue, l'auteur propose une réflexion prospective profondément informée sur ce que nous pouvons attendre de la photonique en réponse aux grands défis du XXI^e siècle dans les domaines de l'énergie, de la santé, des communications, du développement durable...

L'ouvrage est magnifiquement illustré, bien entendu, mais aussi riche en encadrés, schémas, diagrammes très bien conçus et illustrés. Un glossaire, une bibliographie et un index complètent très agréablement la trousse à outils offerte au lecteur.

Bernard Valeur, physico-chimiste bien connu, professeur émérite au CNAM et chercheur au Laboratoire de Photo-physique et Photochimie supramoléculaires et macromoléculaires de l'ENS Paris-Saclay, a ainsi superbement transformé son essai, joué à plein sa vocation de passeur de savoir.

Que l'artiste qui sommeille ou s'agite en chaque chimiste fasse valoir son désir de ce livre.

Hervé Toulhoat

**Recycling of polymers
Methods, characterization
and applications**

R. Francis

288 p., 126 €

Wiley-VCH, 2016

Les polymères et les matières plastiques souffrent trop souvent d'une double peine dans l'opinion publique, à savoir celle de la chimie qui pollue et des plastiques responsables du 7^e, voire 8^e continent. Il est donc nécessaire et urgent de mettre en avant toutes les avancées offertes par la chimie pour apporter des solutions fiables. Parallèlement aux solutions proposées par les polymères biosourcés, le recyclage des polymères offre une alterna-

tive particulièrement intéressante en termes économiques et écologiques.

Comme son titre l'indique clairement, cet ouvrage comportant neuf chapitres est une revue de travaux menés dans le domaine du recyclage de toutes les classes de polymères, des thermoplastiques aux thermodurs, en passant par les composites et les mélanges.

Après une courte introduction sur les sources de déchets plastiques, le second chapitre expose d'abord les différents additifs nécessaires dans la mise en œuvre du recyclage des polymères pour limiter en particulier la dégradation de ceux-ci. On peut se demander pourquoi aborder tout de suite la nécessité de ces additifs sans avoir d'abord développé les grandes méthodes de recyclage chimiques et mécaniques. La seconde partie de ce chapitre est une courte revue sur les nouveaux additifs. Bien qu'intéressant en soi, il n'y a pas de lien réel avec le recyclage.

Les deux chapitres suivants s'intéressent au recyclage de quelques polymères de commodité et de grande consommation. Le troisième, intitulé « Methods of recycling », traite d'abord des méthodes générales de recyclage, puis se focalise plus spécifiquement d'abord sur le cas du polypropylène (PP), du polystyrène (PS), du poly(méthacrylate de méthyle) et du poly(chlorure de vinyle) (PVC). Ce chapitre se poursuit ensuite avec les polyamides de type nylon, puis le polycarbonate. Le quatrième chapitre, « Recycling of plastics », s'intéresse d'abord aux différentes voies de recyclage, puis développe le recyclage du poly(acide lactique), du poly(chlorure de vinyle), des polyéthylène et polypropylène, du polystyrène, et enfin du poly(éthylène téréphtalate) (PET). Ces deux chapitres sont quelque peu redondants dans la mesure où ils abordent d'abord les problématiques générales sur le recyclage, avant de détailler le recyclage de certains polymères. Le lecteur peut avoir l'impression de relire la même chose. Il eut été mieux d'avoir un chapitre dédié aux méthodes générales de recyclage, incluant la nécessité des additifs évoqués ci-dessus, puis un chapitre consacré aux grands polymères.

Les trois chapitres suivants offrent des informations intéressantes sur d'autres matières plastiques, dont les possibilités de recyclage sont moins connues. Ainsi, le cinquième traite du recyclage des élastomères par les voies chimiques, physiques et biologiques. Il développe ensuite les applications possibles des élastomères

recyclés dans différents domaines dont l'isolation phonique et le génie civil.

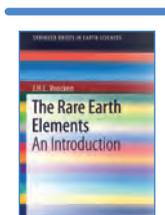
Le recyclage des fibres naturelles (coton, kéna, sisal, amiante), puis des fibres synthétiques (nylon, PET) et enfin des fibres de verre est détaillé dans un sixième chapitre très intéressant. On y retrouve les procédés mécaniques, thermiques et chimiques. Les potentialités du CO₂ supercritique y sont évoquées.

Les mélanges et composites thermostables et thermodurs, dont ceux à base de résines époxydes, sont examinés dans un court antépénultième chapitre. Les résines à base de polyuréthanes font l'objet d'un tout aussi court avant-dernier chapitre. Après un court paragraphe d'introduction, les possibilités de recyclages mécanique, chimique, thermique sont rapidement exposées.

Enfin, le dernier chapitre développe les aspects écologiques des polymères recyclés en termes d'environnement, avec des petits chapitres consacrés au PET, PE, PVC, PS et quelques autres polymères. Il se termine par un court sous-chapitre sur les effets toxiques et environnementaux des polymères recyclés.

Cet ouvrage donne au lecteur une vision globale des problèmes inhérents au recyclage des polymères et des potentialités offertes. Cependant, il souffre de sa forme même, à savoir la compilation de chapitres écrits par différents auteurs, sans concertation visible, d'où une redondance certaine, comme évoqué précédemment. Le livre aurait nettement gagné en lisibilité si le plan avait été autre. Ainsi, sa lecture demande en prérequis une connaissance certaine en polymères pour faire les liens et trier les informations. Néanmoins, chaque chapitre est abondamment pourvu en références bibliographiques, ce qui permettra au lecteur intéressé d'aller plus loin dans un domaine particulier.

Thierry Hamaide



The rare earth elements An introduction

J.H.L. Voncken
128 p., 52,74 €
Springer, 2016

L'auteur de ce livre est un minéralogiste, spécialiste des ressources, des procédés d'extraction et de l'économie de minéraux. Il se présente comme un des rares experts des ressources en éléments de terres rares. Fort des nombreuses communications qu'il a pu faire sur le sujet, il a pu valablement considérer qu'il n'y avait à ce jour que peu de documents rassemblant un large panel d'informations pouvant intéresser des non-experts avertis.

Cet ouvrage n'est ni un livre de vulgarisation élémentaire, ni un document pour spécialiste de la recherche et des applications avancées en matière de terres rares. C'est cependant un document original, qui a son importance autant pour le chimiste et le physicien des composés d'éléments de terres rares afin de mieux cerner les domaines et limites de certaines applications les plus avancées, autant que pour l'étudiant, de la maîtrise à la thèse, comme un éclairage indispensable en support de ses futurs travaux. L'ouvrage est divisé en sept chapitres. Le premier, « The rare earth elements - A special group of metals », est une courte introduction nécessaire à bien décrire la série des éléments, leur situation dans la classification périodique, le nécessaire historique de leur découverte et leur identification. Ce chapitre met bien en valeur les travaux des chimistes qui ont eu la lourde tâche de bien les caractériser.

Dans le second (plus de 30 pages), intitulé « The ore minerals and major ore deposits of the rare earths », l'auteur excelle en tant que géologue décrivant à la fois les différentes variétés de ressources minérales, la localisation mondiale, l'étendue des gisements et l'abondance relative des différents éléments. Avec ce chapitre très soigneusement détaillé et documenté, l'auteur donne le sentiment d'avoir parcouru lui-même le globe à la recherche sur le terrain. La situation passée, actuelle et future des exploitations est rapportée.

Le chapitre 3, « Physical and chemical properties of the rare earths », détaille les particularités de chacun des éléments de terres rares après aperçu des propriétés spectroscopiques et électroniques de la série. L'abondance isotopique de chacun des éléments est également rapportée. C'est une partie à usage pédagogique pour qui s'initie à la physico-chimie des terres rares. Les propriétés magnétiques élémentaires des métaux sont tabulées, ainsi qu'une courte introduction à la luminescence. Enfin, le comportement chimique à l'environnement (oxygène, azote, hydrogène, eau, etc.) des métaux est brièvement détaillé. On trouve dans le chapitre 4, « Mineral processing and extractive metallurgy of the rare earths », le « métier » précis de l'auteur qui s'exprime ici en rapportant de façon concise les caractéristiques de chaque type de ressources minérales, les éléments chimiques les mieux adaptés à l'extraction, les procédés mécaniques et physico-chimiques mis en œuvre industriellement. C'est là que le génie de la séparation des différents éléments de terres rares a fait ses preuves après de multiples procédures telles que cristallisation, réduction sélective, précipitation, échange d'ion électrolytique, solvatation.

Le chapitre 5, « Applications of the rare earths », n'est pas rapporté comme un physicien ou un chimiste aurait pu s'y attendre, c'est-à-dire en balayant chacun des grands domaines de propriétés qui font l'originalité et l'incontournabilité des éléments de terres rares. En fait l'auteur y mentionne sobrement l'usage principal (ou les usages) actuel(s) de chacun des éléments tels que aimants, sources laser, luminophores, catalyseurs, cermets, sachant très bien que dans ce domaine, tant sur le plan fondamental que sur celui des applications, des centaines d'ouvrages et de rapports (sans parler des dizaines de milliers de thèses et de publications) sont accessibles à la demande et décrivent en grands détails les tenants et les aboutissants des propriétés et des applications afférentes.

Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (« Le Bup »)

La rédaction de L'Actualité Chimique a sélectionné pour vous quelques articles.



N° 996 (juillet-août-sept. 2017)

- Laissons les professeurs enseigner !, par V. Parbelle.
- De la topographie de la densité électronique à une théorie quantique des atomes dans les molécules, par C.F. Matta.
- L'émission de fluorescence et phosphorescence au lycée : c'est possible !, par J. Piard, C. Guibert, O. Aucoin, E. Renouard et F. Vayer.
- Parlons chimie 2017 : 33^e Olympiades nationales de la chimie, par A. Gilles.

• [Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur www.udppc.asso.fr](http://www.udppc.asso.fr)

Le court chapitre suivant, « Economic aspects of the rare earths », démontre comment l'économie mondiale, obéissant à des critères tendus en termes de rentabilité des procédés d'extraction, de séparation et surtout d'applications de haute valeur ajoutée, « s'est prise les pieds dans le tapis » en amenant rapidement la Chine comme opérateur quasi unique en matière de ressources élaborées, alors que ce pays ne détient qu'un tiers environ des minerais dans le monde. Cette situation tendue impacte directement le développement de technologies nouvelles dans les pays avancés.

Enfin, qui dit « rare » – en fait les terres rares ne sont rares que pour certains éléments et ceci en fonction des concentrations dans les gisements, tout en restant des éléments chers –, qui dit crise d'approvisionnement, qui dit applications de haute valeur ajoutée, doit considérer le recyclage de ces éléments aux propriétés uniques, donc incontournables. C'est un aspect de l'économie des terres rares qui ne fait que débiter. Cependant, à chaque implication (application), un procédé de recyclage efficace doit être trouvé et mis en œuvre. C'est aussi la contrainte des tonnages en termes d'application qui rendra viable telle ou telle méthode de recyclage, voire le non-recyclage à l'heure actuelle. L'auteur passe donc successivement en revue dans le dernier chapitre, « Recycling the rare earths », chacun des procédés proposés pour recycler tant le néodyme des aimants, le lanthane des batteries, les éléments impliqués dans les « phosphors », etc. Un simple tableau final est très éloquent à considérer les ressources avérées, les besoins et les potentialités de recyclage. C'est une image parfaitement illustrative de la future crise des matières premières.

Ce livre, original, facile à lire, bien illustré et pourvu d'une bibliographie

abondante, est très recommandable comme ouvrage de base pour qui s'intéresse réellement à la « vie » des éléments de terres rares.

Daniel Fruchart

À signaler



Composites polymères et fibres lignocellulosiques

Propriétés, transformation et caractérisation

F. Berzin (dir.)

328 p., 65 €

Lavoisier – Hermès, 2017

Les fibres d'origine naturelle (lin, chanvre, sisal, entre autres) présentent de nombreux avantages : origine biosourcée, faible coût, faible densité et disponibilité. Cependant, la réalisation de composites à base de fibres lignocellulosiques pose encore de nombreux problèmes : variabilité des propriétés intrinsèques des fibres naturelles, compatibilité fibre hydrophile/matrice hydrophobe et dégradation thermomécanique des fibres au cours des procédés de mise en œuvre. Résoudre ces problèmes demande une approche pluridisciplinaire, allant de la biologie à la mécanique, en passant par la science des matériaux et les procédés de transformation. Cet ouvrage synthétise pour la première fois les travaux des meilleurs spécialistes français de ce type de matériaux.



Histoire de la recherche contemporaine **Dossier « Réactions induites par les rayonnements »**

96 p., 15 €

CNRS Éditions, 2017

Chaque numéro d'*Histoire de la recherche contemporaine* – qui a pris la suite de *La Revue pour l'histoire du CNRS* en 2012 – est structuré autour d'un dossier thématique, avec les meilleurs spécialistes du domaine. Celui du dernier numéro (VI-1) est dédié aux « réactions induites par les rayonnements, étudiées en France du XIX^e siècle à nos jours ». Comme l'indique dans son éditorial Alain Fuchs, président du CNRS, les articles réunis ici par René Bensasson retracent « les principaux événements scientifiques qui ont jalonné l'histoire de cette branche de la chimie physique en France. Ces articles ont été rédigés par quelques-uns des principaux acteurs de la discipline, ce qui en fait tout le prix ».

• www.cnrseditions.fr/histoire/7485-histoire-de-recherche-contemporaine-2017-tome-vi-n1.html



La Navelbine® et le Taxotère®, histoire de sciences

M. Le Roux, F. Guéritte

222 p., 44 €

(eBook : 9,90 €)

ISTE Éditions, 2017

Parmi les multiples formes de traitements des cancers, la chimiothérapie reste un élément important de l'arsenal au sein duquel la Navelbine® et le Taxotère®, molécules d'origine naturelle découvertes par des équipes de l'Institut de chimie des substances naturelles du CNRS, ont joué un rôle majeur. Par son approche associant histoire et chimie, cet ouvrage décrit et explique le processus de la découverte de ces deux médicaments en le replaçant dans son contexte politique, scientifique et économique.

Index des annonceurs

AgileBio	p. 14	ENSIC	p. 7
ChemistryViews	p. 75	EuCheMS	p. 3
CultureSciences-Chimie	p. 40	Fondation de la Maison de la Chimie	p. 58
DuPont	p. 67	IPC	2 ^e de couv.
EasyProRisk	p. 7	SEIRICH	4 ^e de couv.
EDP Sciences	p. 58, 121	UdPPC	p. 82
ENS – Département de Chimie	p. 98		

Régie publicitaire : FFE, 15 rue des Sablons, 75016 Paris.

Tél. : 01 53 36 20 40 – www.ffe.fr

28-31 octobre 2017

65^e Congrès de l'UdPPC

(Union des professeurs de physique et de chimie)

Limoges

- www.udppc.asso.fr

8 novembre 2017

Chimie, aéronautique et espace

Paris

Dans le cadre des colloques « Chimie et... » à la Maison de la Chimie.

Entrée gratuite (inscription obligatoire).

- <http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-i-38.html>

8-9 novembre 2017

2017 European biomass to power

Aarhus (Danemark)

- www.wplgroup.com/aci/event/european-biomass-to-power

14 novembre 2017

Journée de l'interdivision Énergie

Paris

- stanislas.pommeret@societechimiquedefrance.fr

19-22 novembre 2017

Molecular machines Nobel Prize conference

Groningen (Pays-Bas)

- www.rug.nl/nobelprizeconference

21-22 novembre 2017

Bioproduction industrielle

Romainville

- www.adebiotech.org/scaleup/index.php

21-22 novembre 2017

European REACH congress 2017

Düsseldorf (Allemagne)

- www.reachcongress.com

21-24 novembre 2017

GFP 2017

Colloque national du Groupe français des polymères

Paris

- www.gfp.asso.fr/archives/9083

24-25 novembre 2017

Journées Jeunes chercheurs Journée SFHST

Paris

- <https://sfhst.hypotheses.org/journees-jeunes-chercheurs>

27-30 novembre 2017

CAFSAA

Congrès africain & francophone sur les sciences analytiques & applications

Hammamet (Tunisie)

Voir p. 140.

- <http://cafsaa.tn>

4-6 décembre 2017

C2E

Colloids and complex fluids for energies

Rueil-Malmaison

- www.rs-colloids2017.com

6-7 décembre 2017

Woodchem 2017

Conférence internationale sur la chimie du bois

Nancy

- www.woodchem.fr

6-8 décembre 2017

« Chimie connectée »

6^e Colloque Recherche de la FGL

Villeurbanne

- <https://www.20ecolesdechimie.com/actualite/presentation-colloque-2017>

7 décembre 2017

Chemical biology

Contribution to molecular therapeutic innovation

Paris

- www.sct-asso.fr/fall_one_day_symposium.html

7-8 décembre 2017

Thermodynamique des équilibres entre phases

Clermont-Ferrand

Journées SFGP/CNRS/SCF.

- <http://iccf.univ-bpclermont.fr/spip.php?rubrique174>

17-18 janvier 2018

Future of polyolefins 2018

Valence (Espagne)

- www.wplgroup.com/aci/event/polyolefins-conference

23-26 janvier 2018

ABCChem

Atlantic Basin conference on chemistry

Cancun (Mexique)

Sous l'égide de l'ACS, de l'EuCheMS et des sociétés chimiques du Brésil, du Canada et du Mexique.

- <http://abcchem.org>

8-9 février 2018

JCC 2018

Journées de chimie de coordination

Brest

- <https://jcc2018.sciencesconf.org>

7-8 mars 2018

5th World elastomer summit

Dusseldorf (Allemagne)

- www.wplgroup.com/aci/event/elastomers-conference

21-22 mars 2018

Les matériaux polymères dans le domaine du sport et des loisirs

Clermont-Ferrand

- www.sfip-plastic.org

22-23 mars 2018

Polymers 2018

Design, function and application

Barcelone (Espagne)

- <https://sciforum.net/conference/polymers-2018>

28-31 mai 2018

BPC 2018

Bordeaux polymer conference

Bordeaux

- <http://bpc2018.u-bordeaux.fr/en>

4-7 juin 2018

POC 2018

Polymers and organic chemistry

Montpellier

- <https://iupac.org/event/polymers-organic-chemistry-2018-poc-2018>

17-21 juin 2018

Polymer networks and gels 2018

82nd Prague meeting

on macromolecules

Prague (Rép. Tchèque)

- www.imc.cas.cz/sympo/82pmm_png2018

20-21 juin 2018

Les composites hautes performances

Nantes

- www.sfip-plastic.org

2-6 septembre 2018

BiPoCo 2018

4th International conference

on biobased polymers and composites

Balatonfüred (Hongrie)

- www.bipoco2018.hu

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : www.societechimiquedefrance.fr, rubrique Manifestations.

Lancement des campagnes d'adhésion

La campagne destinée aux étudiants a été lancée début septembre et la campagne générale va démarrer en novembre. Pour cette nouvelle année, nous avons établi une nouvelle grille tarifaire. Demeurés inchangés depuis 2005, nos tarifs d'adhésion actuels ne nous permettaient plus de faire face aux nombreux besoins de nos membres. Nous continuerons toutefois à faire des adhésions couplées avec des sociétés sœurs à des tarifs très avantageux et proposerons des réductions sur les adhésions groupées des laboratoires. Le passage en adhésion en année glissante devrait entrer en vigueur prochainement ; il partira du jour de l'adhésion, pour répondre en particulier à la demande des jeunes chimistes, étudiants et doctorants, et pour permettre aux retardataires de pouvoir adhérer même en milieu d'année et de bénéficier ainsi d'une année pleine d'abonnement à *L'Actualité Chimique* le cas échéant.

Huitième séminaire SCF

La prochaine édition du forum annuel du Conseil d'administration et des responsables d'entités de la SCF se tiendra les **27 et 28 novembre**. Nous invitons les adhérents de la SCF à transmettre leurs remarques, attentes et propositions aux entités (divisions scientifiques, groupes thématiques, sections régionales, clubs de jeunes sociétaires associés, réseau des jeunes chimistes RJ-SCF), si possible **avant le 6 novembre 2017**.

Assemblée générale extraordinaire le 26 octobre

La législation sur les associations ayant été récemment modifiée, les nouveaux statuts de la SCF qui avaient été préparés et votés fin 2015 puis soumis pour approbation au ministère de l'Intérieur ont dû être revus. Une version modifiée qui tient compte des demandes de corrections faites par le ministère a été discutée en Conseil d'administration le 30 mars et le projet final est soumis au vote de l'Assemblée générale extraordinaire qui se tiendra le 26 octobre au siège social de la SCF (250 rue Saint-Jacques, Paris 5^e).

Nous rappelons que tout adhérent de la SCF à jour de sa cotisation est invité à participer à l'Assemblée générale. Tous les documents (projets de nouveaux statuts, fiche réponse et pouvoir avec enveloppe-réponse) parviendront à chaque adhérent un mois avant la réunion de l'AG.

Coopérations internationales



Le trophée offert par la SCF à la GDCh à l'occasion de son 150^e anniversaire (photo C. Carret/SCF, DR).

Les 150 ans de la *Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh)*

Le 10 septembre, la GDCh a célébré son jubilé, en présence de nombreuses sociétés chimiques sœurs, par l'inauguration d'une stèle à Berlin devant le Centre *Jacob und Wilhelm Grimm*, près du lieu de l'événement fondateur de la *Deutsche Chemische Gesellschaft (DChG)*, ancêtre de la GDCh. Faisant suite à une cérémonie d'ouverture en la Salle de Concert du Gendarmenmarkt où fut décerné (pour la première fois) le prix Primo Levi à Roald Hoffmann, prix Nobel de chimie 1982, ce jubilé fut marqué par l'*Angewandte Festsymposium* où se sont retrouvés plusieurs prix Nobel de chimie. Pour marquer cet événement, la SCF a offert à la GDCh un trophée qui traduit les liens profonds existant de longue date entre nos deux sociétés.

Création d'un prix binational franco-portugais

Avec le soutien de plusieurs sections régionales (Midi-Pyrénées et Languedoc-Roussillon) et divisions (Chimie organique, Catalyse et de Coordination), le Conseil d'administration du 26 juin dernier a décidé de créer un nouveau Prix binational commun de la SCF avec la Société portugaise de chimie (SPQ). La mise en place du prix côté SCF pourrait se faire en année paire, le Portugal s'intégrant alors en tant que troisième pays du Sud, avec l'Espagne et l'Italie.

Création d'un partenariat entre la SCF et la Société chimique australienne (RACI)

Le même Conseil d'administration de juin dernier a validé la création d'un partenariat entre la SCF et la Société chimique australienne, le *Royal Australian Chemistry Institute (RACI)* qui pourrait être signé en juillet 2018 lors d'un symposium de rencontres franco-anglo-australiennes à Rennes.

Partenariat franco-chinois

En complément de la convention signée en 2013 avec la Société chimique de Chine (CCS), la SCF a reçu les 25 août et 21 septembre deux délégations de l'*Academy of Sciences* de la Province du Henan, des villes de Zhengzhou et Henan. Ce fut l'occasion de nouer des liens avec cette société de taille comparable à la nôtre et aussi de rappeler que François Mathey, ancien président de la SCF, a été fondateur d'un laboratoire commun CNRS/Université de Zhengzhou en 2007.



Rencontre franco-chinoise le 25 août : la SCF reçoit une délégation chinoise composée de chimistes de l'Institut de chimie de l'Université de Zhengzhou et de l'Académie des sciences du Henan.

Le Bureau de la SCF

Grands Prix SCF 2017

Prix Joseph-Achille Le Bel**Philippe Walter**

Philippe Walter est directeur de recherche au CNRS et directeur du Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale (CNRS/ Université Pierre et Marie Curie) qu'il a fondé en 2012. Ancien élève de l'École Normale Supérieure de Saint-Cloud-Lyon, il entre au CNRS en 1995 comme chargé de recherche et est affecté au Laboratoire du Centre de Recherches et de Restauration des Musées de France où il développe une activité de recherche originale consistant en la mise au point de nouveaux outils analytiques de caractérisation des matériaux du patrimoine, domaine dans lequel il fait figure de leader mondial.

Son activité consiste essentiellement dans le développement des moyens de la science des matériaux en vue de réaliser des analyses directes non destructives ou des analyses sur de minuscules prélèvements. Les principales méthodes mises en jeu sont la spectroscopie de rayons X et les méthodes spectroscopiques optiques (proche et moyen infrarouge et spectroscopie Raman). Il complète ces approches, si nécessaire, par un recours au rayonnement synchrotron ou aux plateformes d'analyses équipées d'équipements mi-lourds (AGLAE, STEM, ToF-SIMS...). Un aspect important de l'instrumentation développée par Philippe Walter est la portabilité, permettant d'effectuer des analyses non invasives *in situ* et un accès aux œuvres impossible à transporter. Il porte ainsi le projet de Laboratoire mobile d'imagerie chimique non invasive des objets du patrimoine, financé par la Région Ile-de-France, caractérisé par différents dispositifs d'imagerie par spectrométrie de fluorescence des rayons X large surface ou haute résolution (50 microns), imagerie hyperspectrale visible et proche infrarouge, imagerie hyperspectrale induite par laser, techniques de caractérisation ponctuelle, notamment par diffraction des rayons X. Philippe Walter a participé aux développements de nombreux instruments originaux en collaboration avec le Louvre, la NASA, le CNES et le synchrotron Soleil ayant donné lieu à des dépôts de brevets. Au travers de nombreuses collaborations, il a étudié des tombes de l'époque ramesside à Louxor, établi des collaborations avec des musées nationaux (Palais Barberini à Rome, musée

Capodimonte à Naples, musée du Prado à Madrid...) et participé à des chantiers à Delphes ainsi que dans la grotte Chauvet.

À côté de cette importante activité d'instrumentation, Philippe Walter développe un thème de recherche sur l'étude physicochimique des matériaux de la peinture, de leurs propriétés et de leur vieillissement à long terme. Elle porte sur l'analyse des matériaux constitutifs des œuvres peintes et sur les techniques employées au cours des âges, du Paléolithique supérieur au XIX^e siècle en passant par l'Égypte ancienne et la Renaissance. Parmi les nombreux résultats spectaculaires obtenus, on peut retenir l'étude des glaciés utilisés par Léonard de Vinci pour réaliser les ombres sur les visages. En collaboration avec L'Oréal, des recherches sur les fards de l'Égypte ancienne l'ont conduit à être commissaire de deux expositions, à Paris au Musée de Cluny et au musée du Caire.

Son double ancrage en chimie et en sciences du patrimoine donnent à Philippe Walter une image forte et particulièrement réussie de l'interdisciplinarité à laquelle il apporte une forte contribution dans le domaine de l'enseignement. Cette intense activité a conduit à 120 publications*, deux livres, des écrits de vulgarisation, et à de nombreuses conférences (250) dans des congrès scientifiques, historiques ou dans des manifestations moins spécialisées et auprès d'un grand public.

Philippe Walter a occupé la Chaire annuelle d'innovation technologique du Collège de France (2013-14). Il a été professeur associé à l'Université de Liège (2005-2013) et est actuellement « Senior Scientist » au Rijksmuseum d'Amsterdam. Il a reçu de nombreuses distinctions : Prix de la division Chimie physique de la SCF (1994), Médaille de bronze du CNRS (2000), Médaille d'argent du CNRS (2008), Prix Grammatikakis-Neumann de l'Académie des sciences (2004), Prix de la Fondation IxCore (2009), Prix Franklin-Lavoisier de la Fondation de la Maison de la Chimie (2010).

Le Prix Joseph-Achille Le Bel lui est décerné pour sa contribution remarquable au développement de méthodologies et d'outils de caractérisation analytique pour les sciences des matériaux du patrimoine et de l'archéologie.

*Membre du Comité de rédaction de *L'Act. Chim.*, P Walter a écrit plusieurs articles dont : Martinetto P., Rousselière H., Walter P., Identifier les pigments et comprendre leurs propriétés à partir de la diffraction des rayons X, *L'Act. Chim.*, 2014, 387-389, p. 170 ; Walter P., Comprendre le geste du peintre dans son atelier : approches croisées entre chimie et histoire de l'art, *L'Act. Chim.*, 2015, 396, p. 34.

Prix Pierre Süe**• André Mortreux**

Après un doctorat à l'Université de Poitiers (1975), André Mortreux a débuté sa carrière d'enseignant-chercheur à Lille en 1977. Il y a grandement contribué à la création du Laboratoire de Catalyse qui réunit les catalyses homogène et hétérogène et qui deviendra en 2006 l'UCCS (Unité de Catalyse et Chimie du Solide). Il a créé et piloté une équipe de renommée internationale dont les principales réalisations portent sur la chimie des dérivés du pétrole (polymérisation, métathèse), la chimie du monoxyde de carbone, la chimie fine par l'ingénierie de la sphère de coordination du centre métallique visant à la synthèse de produits biologiquement actifs (médicaments) par catalyse asymétrique, et plus récemment la chimie verte impliquant l'utilisation de produits renouvelables issus du végétal*.

Depuis plus de 40 ans, ses travaux ont très largement contribué à la réputation internationale et au rayonnement de la catalyse et de la chimie de coordination française. Il a réalisé des avancées majeures dans le domaine de la catalyse homogène fondamentale, tout en développant des applications industrielles cohérentes avec les contraintes du développement durable, respectant les principes de la « green chemistry », comme l'atteste le dépôt de 34 brevets, la plupart issus de collaborations avec de grands groupes industriels (Elf Atochem, Rhodia, Sanofi-Synthelabo, Hoffmann-Laroche, Béghin Say, Roquette). L'ensemble de sa contribution scientifique a donné lieu à 300 publications (index h de 43 et plus de 7 000 citations).

La qualité de ses travaux lui a valu de nombreuses récompenses parmi lesquelles le Prix Clavel-Lespiau de l'Académie des sciences (2001). Il a été nommé membre sénior de l'IUF en 2001 puis renouvelé en 2006. André Mortreux a également été très actif au sein de la Société Chimique de France où il a exercé les fonctions de secrétaire puis président de la section Nord Pas-de-Calais Picardie (1987-98), et membre puis vice-président de la division Catalyse (1994-2002).

Le Prix Pierre Süe lui est décerné pour sa contribution remarquable dans le développement de la catalyse organométallique et pour son rôle pionnier dans la catalyse appliquée à la chimie du végétal.

*Voir Miffleur A., Suisse I., Mortreux A., Sauthier M.,

La réaction d'hydroalcoxylation du butadiène : une voie de synthèse d'éthers catalytique et économe en atomes à partir d'alcools, *L'Act. Chim.*, 2016, 408-409, p. 126.

Prix Félix Trombe



• Bertrand Pavageau

À partir d'un profil à formation atypique, Bertrand Pavageau a su mener une carrière de chimiste tout à fait remarquable au sein d'un grand groupe chimique.

Initialement muni d'un BEP de mécanique automobile, il a repris ses études jusqu'à l'obtention d'un diplôme d'IUT en chimie. Il rejoint alors la société Rhône-Poulenc comme technicien dans le département de Chimie analytique du centre de recherches d'Aubervilliers. Outre la maîtrise des techniques classiques, il y développe de nouveaux outils adaptés à des projets spécifiques du groupe (chromatographie d'adsorption, chromatographie d'éluion GPEC pour l'identification des extrémités de chaînes polymères...).

Après cinq ans en analyse, ayant suivi un processus de promotion interne, il est muté en 2005 comme cadre au « Laboratoire du Futur » (laboratoire mixte Rhodia-CNRS) qui s'ouvrait à Pessac. Chargé du couplage de l'analyse à la microfluidique, nouvelle technique en plein développement, il gère tous les investissements analytiques du centre. Il s'oriente également vers des activités de coordination de projets industriels, établissant de nombreuses collaborations avec des laboratoires universitaires. Parmi les projets les plus importants, on peut citer celui relatif à une biomasse torréfiée où il a été en charge du volet R & D d'un programme industriel multidisciplinaire de Solvay visant à substituer le charbon des centrales thermiques par une biomasse présentant des caractéristiques voisines du combustible fossile. La torréfaction conduit à un matériau solide proche du charbon, mais pulvérulent, posant donc des problèmes de sécurité (risques d'explosion). La mise au point d'un liant original biosourcé a permis de maîtriser ce risque et la conversion d'une centrale thermique au charbon vers la biomasse a été réalisée sur le site industriel de Solvay dans le Mississippi.

Ses différentes expériences lui ont aussi permis d'assurer une production scientifique (co-inventeur de 25 brevets, co-auteur de 41 publications). Il a également été l'encadrant industriel de cinq doctorants et huit postdoctorants. Il a récemment pris de nouvelles

responsabilités de direction technique d'un projet visant à développer des surfaces fonctionnelles.

Prix binationaux 2017

Prix franco-américain



• Karl M. Kadish

Karl M. Kadish a obtenu son PhD à la Penn State University en 1970 et a été ensuite chercheur postdoctoral à l'University of New

Orleans (1970-71), puis chargé de recherche à l'Université de Paris 6 (1971-72). Après quatre ans à la California State University, il rejoint l'Université de Houston en 1976 pour y être nommé professeur.

Son domaine de recherche est la chimie analytique, l'électrochimie et la spectroélectrochimie de composés d'intérêt biologique, et plus spécifiquement des porphyrines et dérivés apparentés. Ses travaux constituent la référence pour les chercheurs qui s'intéressent aux processus redox des complexes macrocycliques de type porphyrine, phthalocyanine, corolle, qui ont fait et font toujours l'objet d'un nombre considérable de travaux. Il s'est aussi intéressé plus récemment à la chimie et l'électrochimie des fullerènes, organo-fullerènes et métallos-fullerènes.

Ses collaborations de recherche avec les groupes français ont été initiées en 1971 et se sont poursuivies durant plus de 40 ans à Paris, Strasbourg, à l'École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon (ESCIL), et plus récemment à l'Université de Dijon où il séjourne régulièrement au titre de professeur invité, participant activement à l'élaboration de nouveaux projets de recherche et d'édition. Karl Kadish fut « Co-Chairman » à Dijon de la première « International conference on porphyrins and phthalocyanines » (ICPP-1), devenue le congrès mondial de référence de la chimie macrocyclique (porphyrines et dérivés).

Depuis 2003, il est Docteur Honoris Causa de l'Université de Bourgogne, en reconnaissance des liens très étroits établis avec cette université. Il a aussi initié de nombreux programmes d'échanges entre les universités françaises avec lesquelles il a collaboré et l'Université de Houston. Ces programmes ont permis à une centaine d'étudiants français de se rendre à Houston pour préparer un master, un PhD ou s'initier à une ou plusieurs

techniques analytiques lors de stages de six mois à un an. Le bilan de cette collaboration scientifique franco-américaine est exceptionnel.

Karl Kadish a publié 570 articles dans les journaux à fort impact, dont plus de 250 cosignés avec un laboratoire français sur la période 1973-2017. Il a édité plus de 80 livres et dirigé une équipe qui a accueilli plus de 125 étudiants en master, PhD et chercheurs postdoctoraux. Il est actuellement éditeur en chef du *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* et préside, depuis sa création en 2000, la Society of Porphyrins and Phthalocyanines, qu'il a fondée et dont le siège est à Dijon. Il a coédité une série de 53 volumes intitulée *The Porphyrin Handbook* et *Handbook of Porphyrin Science* (pour une grande partie avec Roger Guilard). En parallèle, il a publié un manuel, *Practical Electrochemistry* (2015), et une série de six volumes du *Handbook on Carbon Nanomaterials* (2011-2014). Il a présenté 88 conférences lors de congrès internationaux cosignés par des chercheurs français.

Karl M. Kadish est le premier lauréat du Prix franco-américain. Ce prix lui est décerné en reconnaissance de ses découvertes remarquables dans le domaine de l'électrochimie des porphyrines et phthalocyanines, et plus récemment des fullerènes et métallos-fullerènes, et pour son implication exemplaire dans la collaboration avec la communauté des chimistes français.

Prix franco-britannique



• Clare Grey

Professeure de chimie à l'Université de Cambridge (Geoffrey Moorhouse-Gibson Professor), Clare Grey est membre distinguée

de la Royal Society et membre du Pembroke College de Cambridge.

Après des études de chimie à l'Université d'Oxford (PhD en 1991), suivies de stages postdoctoraux à l'Université de Nijmegen (Pays-Bas) puis au centre R & D de DuPont (Wilmington, États-Unis), elle a obtenu un poste à l'Université de Stony Brook (SBU) à New York où elle est restée de 1994 à 2015 en gravissant tous les échelons académiques dont celui de « Full Professor » (2001-2015). Elle rejoint en 2009 l'Université de Cambridge tout en conservant une position auprès de SBU. Directrice du « Northeastern Chemical Energy Storage Center » (2009-2014), elle est actuellement directrice du Centre de

Matériaux Avancés pour des Systèmes Intégrés pour l'Énergie (EPSRC/CAM-IES, Centre for Advanced Materials for Integrated Energy Systems).

Ses travaux portent essentiellement sur les études structurales de matériaux pour l'énergie (batteries, piles à combustible, supercondensateurs) au moyen de techniques physiques (RMN du solide multi-nucléaire, diffraction des rayons X et des neutrons), ainsi que par la modélisation *ab initio*. Ses principaux centres d'activité sont la synthèse, la caractérisation et l'évaluation électrochimique de matériaux pour électrodes de batteries lithium-ion, le développement de nouvelles méthodes RMN *in situ*, l'application de nouveaux indicateurs locaux de structure (RMN, fonction de distribution de paires) pour suivre les changements structuraux dans les matériaux d'électrodes au cours des cycles, la conductivité protonique et par ion-oxygène dans les membranes pour les cellules à oxyde solide, la structure des interfaces eau-solide, la catalyse et la sorption.

Son intense activité de recherche peut se mesurer au nombre de ses publications (près de 400, dont sept dans *Science*, deux dans *Nature*, sept dans *Nature Materials*, et deux dans *Nature Communications*), de conférences invitées ainsi que des distinctions reçues. Fellow de la Royal Society depuis 2011, Docteur Honoris Causa de l'Université d'Orléans et de l'Université de Lancaster, Clare Grey a effectué plusieurs séjours dans des universités françaises : à l'Université de Strasbourg (2000), puis à l'Université de Picardie (2006-2008) où elle a établi des collaborations solides avec Jean-Marie Tarascon et les laboratoires français du réseau national RS2E.

Le Prix franco-britannique lui est décerné pour ses travaux majeurs dans l'étude structurale de matériaux pour l'énergie et particulièrement pour ses apports en RMN du solide qu'elle a valorisés auprès des laboratoires français du réseau RS2E.

Prix franco-italien



• Silvia Bordiga

Silvia Bordiga a débuté sa carrière à l'Université de Turin où elle a obtenu en 1993 son doctorat intitulé « New structures in zeolitic frameworks: synthesis, characterization and properties » sous la direction du Pr. Adriano Zecchina. Promue en 2016 au grade de Professoressa ordinaria (le plus haut grade du professorat

dans le système académique italien), elle est aussi « Full Professor » à l'Université d'Oslo depuis 2012.

Silvia Bordiga est une spécialiste reconnue internationalement des méthodes spectroscopiques de pointe qu'elle a développées et appliquées pour la compréhension fine des propriétés physicochimiques des matériaux nanostructurés à haute surface spécifique. Sa renommée internationale est fondée sur sa capacité exceptionnelle à développer et appliquer ces méthodes en vue d'étudier la performance de tels matériaux en catalyse hétérogène. Parmi ses contributions notables, on peut noter ses travaux sur la définition du site actif et du mécanisme catalytique de plusieurs systèmes à base de zéolithes d'intérêt industriel : la TS-1 (titane silicate), un catalyseur unique pour l'oxydation partielle avec H_2O_2 , les Fe-zéolithes pour l'oxydation partielle avec N_2O , les H-zéolithes pour le procédé « methanol to olefins », sur les zéolithes échangées au cuivre pour la réduction sélective de NO_x avec NH_3 . Plus récemment, elle est devenue une référence incontournable dans le domaine des « metal organic framework » (MOF).

Dans ses domaines d'expertise, Silvia Bordiga s'est affirmée comme une référence mondiale, ce qui lui a permis d'établir des collaborations fécondes avec les laboratoires académiques les plus prestigieux, mais aussi avec de grands groupes industriels (BASF, Haldor Topsoe, SAES Getters, ENI, Evonik...). Elle s'est aussi distinguée à travers des travaux collaboratifs nombreux et fructueux avec des laboratoires français comme en attestent les 46 publications, 4 revues et 8 actes de congrès co-signés avec un membre de la communauté scientifique française. Notons par exemple un *JACS* 2008 cité 1 174 fois en partenariat avec l'Institut Lavoisier de l'Université Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines et un *Nature* 2015 déjà cité 180 fois avec l'ESRF de Grenoble. Silvia Bordiga a tissé des liens particulièrement forts avec l'ESRF (et bien avant aussi avec le LURE) en participant au bureau pendant cinq ans et en assurant la présidence du comité scientifique de sélection de l'ESRF pendant deux ans et demi.

Elle s'est investie dans la construction de cadres formels de collaborations en obtenant deux bourses doctorales « VINCI » de l'Université Franco-Italienne, trois thèses en cotutelle (deux avec CPE Lyon et une avec IFPEN), en participant à l'échange d'étudiants Master Erasmus Mundus (Université de Turin/Université de

Lyon 1), en participant à quatre contrats de recherche européens impliquant son équipe et au moins un partenaire français (Network of Excellence « IDECAT », STREP « MOFCAT », NMP « NANOMOF » et, en tant que sub-contractor, H2020 « PRODIA » avec notamment l'IRCELYON). Elle s'est aussi particulièrement investie dans la formation au niveau master et doctoral en France (École de catalyse « NANOCAT ») et en devenant professeure référent du Master Erasmus Mundus MaMaSELF (« Master in material science exploring large scale facilities ») qui rassemble un consortium de cinq universités, parmi lesquelles Rennes 1 et Montpellier.

Ses contributions exceptionnelles se traduisent par un bilan impressionnant au regard de la durée de sa carrière : 372 publications, 19 000 citations (index h = 83).

Le Prix franco-italien lui est décerné pour ses travaux remarquables concernant l'étude de matériaux nanostructurés à haute surface spécifique (zéolithes), pour sa renommée internationale dans le domaine des MOF, ainsi que pour les coopérations dynamiques établies avec la communauté des chimistes français de la catalyse.

Prix franco-polonais



• Maria Ziolek

Après son doctorat (1976) en physique-chimie à l'Université Adam Mickiewicz (AMU) de Poznań (Pologne), suivi d'un postdoctorat

à l'Institut Fritz Haber de Berlin, Maria Ziolek a été nommée chercheur associé à l'AMU, professeure associée en 1985, puis « Full Professor » en 1996. Depuis 1990, elle y dirige le département de Catalyse hétérogène de la Faculté de chimie.

Maria Ziolek est une personnalité de tout premier plan de la communauté polonaise et internationale en catalyse. Elle a contribué très activement à la synthèse, à la caractérisation et au développement de matériaux micro- et mésoporeux originaux, en particulier de systèmes contenant des métaux de transition (Nb, Ta, V, Mo, Fe, Cu...). Ses travaux les plus cités (*Chemical Reviews*, 1999, 392 citations) et les plus originaux concernent l'introduction de métaux du groupe V, comme le niobium dans des aluminosilicates poreux mésostructurés (NbMCM-41, NbSBA-15...) pour lesquels elle a mis en évidence des propriétés caractéristiques pour les réactions d'époxydation des

oléfiniques. Avec son groupe, elle a aussi synthétisé des oxydes simples ou mixtes mésoporeux contenant du niobium, cérium, zirconium et zinc qui ont été utilisés comme catalyseurs et supports de métaux nobles.

Maria Ziolek a écrit plus de 230 articles, 5 chapitres de livres et 8 brevets, et donné plus de 420 présentations dans des symposiums et conférences nationales et internationales.

Tout au long de sa carrière, elle a été très active dans la promotion de la recherche polonaise aux niveaux national et international. Parmi ses activités les plus marquantes, il faut mentionner un grand nombre de collaborations qu'elle a initiées avec la France et d'autres pays européens. On peut ainsi citer une longue collaboration avec Hellmut Karge du Fritz Haber Institute (Allemagne), des collaborations plus récentes avec des laboratoires espagnols (CSIC, UNED de Madrid – 25 publications) et surtout la coopération avec des laboratoires français tels le Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS, Caen), le Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS, Paris) et l'IRCELYON avec lesquels elle a publié une cinquantaine d'articles. Depuis 1986, on peut signaler tout particulièrement les travaux avec Jean-Claude Lavalley (LCS) sur des sujets en relation avec la transformation catalytique de produits sulfurés, puis avec Marco Daturi (LCS) sur l'étude de catalyseurs d'oxydation, la dépollution de l'air et la dépollution automobile notamment. Notons aussi ses collaborations avec le groupe de Michel Che (UPMC, Sorbonne Universités) ainsi qu'avec des industriels français comme Rhône-Poulenc (synthèse de molécules soufrées).

Maria Ziolek a participé à de nombreux comités au sein de l'Union européenne (programme COST, Bologna Expert for European Higher Education Area, nommée par le ministre de 2004 à 2013), et présidente du Bologna Expert Team depuis 2011, et s'est particulièrement investie dans les actions en faveur de la mobilité des étudiants au travers du programme Erasmus.

Ses travaux et activités ont été récompensés par de nombreuses distinctions et prix dont les médailles de l'UMA, la médaille de l'U-Gdansk et le prix Polonia Restituta en 2013 (seconde plus haute distinction civile en Pologne). Elle a été nommée membre de l'Académie des sciences polonaise en 2005.

Le Prix franco-polonais lui est décerné pour ses travaux remarquables sur le développement de matériaux micro- et

mésoporeux contenant des métaux de transition (niobium en particulier), et pour les coopérations fructueuses établies avec de nombreux laboratoires français.

Les Grands Prix et Prix binationaux 2017 seront remis aux lauréats lors d'une cérémonie officielle qui se tiendra dans le courant du deuxième trimestre 2018.

Prix des divisions 2017

Chimie de coordination

Prix Junior



• Fabrice Pointillart

Chargé de recherche CNRS à l'Institut des sciences chimiques de Rennes (Université de Rennes 1), Fabrice Pointillart a effectué ses études à l'Université Paris 7 puis Paris 6, où il a soutenu en 2005 sa thèse de chimie inorganique, chimie et physique des matériaux. Ses travaux, réalisés au Laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires (CNRS-UPMC) sous la direction de Michel Verdaguer et Cyrille Train, concernaient d'une part l'auto-assemblage de réseaux tridimensionnels (3D) magnétiques chiraux à pont oxalate pour l'observation de l'anisotropie magnétochirale, et d'autre part la synthèse de complexes de coordination à ligands radicalaires verdazyl. L'un des résultats majeurs de ce travail a été l'élaboration d'un réseau 3D d'ions Pd(II) présentant un état triplet ($S = 1$) fondamental.

En stage postdoctoral au sein du Laboratoire de Magnétisme Moléculaire de l'Université de Florence (Italie), sous la direction de Dante Gatteschi et Roberta Sessoli, il s'est intéressé aux complexes de coordination d'ions lanthanide présentant une relaxation lente de leur aimantation (appelés « molécules aimants »), notamment à la mise en évidence du rôle fondamental des interactions magnétiques intra- et intermoléculaires pour l'observation du comportement de ces molécules.

Il a intégré en 2005 comme chargé de recherche CNRS le groupe de Lahcène Ouahab à l'Institut des sciences chimiques de Rennes, y développant des travaux combinant le savoir-faire historique du groupe dans le domaine de la chimie du fragment organique tétrathiofulvalène (TTF) à ses connaissances sur la chimie et le magnétisme des ions

lanthanide. Il obtient alors la première structure cristallographique d'un complexe de coordination d'ion lanthanide à ligand TTF et démontre l'efficacité de la sensibilisation de la luminescence des ions lanthanide par effet antenne et transfert d'électron photo-induit du chromophore organique TTF. Il étudie la première molécule aimant à ligand TTF et réalise la corrélation magnéto-structurale entre les propriétés magnétiques et de luminescence. Il développe par la suite différentes stratégies pour mieux comprendre et améliorer les propriétés magnétiques de ces molécules aimants. L'un de ses plus grands résultats est l'enrichissement isotopique d'une molécule aimant permettant d'observer pour la première fois un effet mémoire à champ magnétique nul pour un complexe monomère d'ion Dy(III) (objet de la couverture de *Angewandte Chemie*).

Plus récemment, il a élargi sa thématique de recherche aux complexes chiraux pour l'observation de la luminescence circulairement polarisée et la décoration de nanoparticules d'oxyde métallique pour l'observation de l'effet mémoire à l'échelle atomique, ce qui lui a valu un financement ERC Consolidator en 2016.

Au cours de sa carrière, Fabrice Pointillart a développé un savoir-faire unique en chimie de coordination de ligands électro-actifs et des ions lanthanide menant à la publication de 76 articles dans des revues internationales à fort facteur d'impact. Il a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2014*.

*Voir Cador O., Le Guennic B., Pointillart F., Ions lanthanide et ligands à cœur tétrathiofulvalène pour l'élaboration de molécules magnétiques et luminescentes, *L'Act. Chim.*, 2015, 402, p. 28.

Chimie du solide



• Dany Carlier

Dany Carlier a acquis des expertises en cristallographie et RMN des solides dans le cadre de sa thèse menée à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) sous la direction de Claude Delmas et Michel Ménétrier (1998-2001). Lors d'un stage postdoctoral au MIT (Pr. Ceder), elle a acquis des compétences en modélisation des matériaux par calculs *ab initio* et Monte Carlo. En 2004, elle rejoint l'Université de Bordeaux comme maître de conférences et mène actuellement ses travaux de recherche dans le groupe « Énergie : Matériaux et Batteries » de l'ICMCB, dirigé par Laurence Croguennec.

Ses activités de recherche sont centrées sur la synthèse et la caractérisation de matériaux d'électrode (oxydes et phosphates de métaux de transition) et sur l'analyse des mécanismes susceptibles d'intervenir dans le fonctionnement des batteries lithium-ion et sodium-ion. Dany Carlier a développé une approche novatrice et précurseur dans le domaine des matériaux de batteries : combiner la RMN du solide et les calculs théoriques de type DFT pour interpréter les spectres de matériaux paramagnétiques, comme le sont, pour la plupart, les matériaux d'électrodes pour batteries. Cette approche permet de caractériser finement les structures atomiques et électroniques locales et de faire le lien avec la présence de défauts, avec la liaison chimique et *in fine* avec les propriétés électrochimiques.

Ses travaux s'inscrivent dans le cadre du Réseau français sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E), dans le cadre de collaborations industrielles (Toyota, Umicore) et de divers projets ANR ou européen H2020. Dany Carlier a également développé plusieurs collaborations nationales et internationales (Tunisie, Taïwan, Canada, Japon...). Elle est auteur ou co-auteur de 65 publications (plus de 2 000 citations) et d'un brevet.

Chimie physique

Prix Chercheur confirmé



• Agilio Padua

Agilio Padua est professeur de classe exceptionnelle à l'Université Clermont Auvergne et membre sénior de l'Institut Universitaire de France.

Ingénieur en génie chimique, docteur en thermodynamique (Instituto Superior Técnico de Lisbonne), il a été chercheur à l'Imperial College de Londres (1994-96) avant d'être recruté à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand où il a dirigé le Laboratoire de Thermodynamique et Interactions Moléculaires, à présent intégré dans l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand. Il est éditeur du *Journal of Chemical Thermodynamics* (Elsevier), et a passé l'année 2014-15 en tant que professeur invité au MIT.

Ses recherches se situent dans le domaine de la thermodynamique moléculaire : comment l'organisation des molécules/ions et leurs forces d'interaction déterminent les propriétés de phases liquides, notamment des phénomènes de solvation, de transport

Au programme : conférences de haut niveau, communications orales et par affiches, tables rondes, exposition de matériels d'analyse, et des cours de formation pratique (gratuits) en sciences analytiques.

• <http://cafkaa.tn>

27-30 novembre 2017

CAFSAA

Congrès africain & francophone sur les sciences analytiques & applications

Hammamet (Tunisie)

Le but de cette nouvelle manifestation internationale francophone est de faire le point sur le développement et l'application des sciences analytiques avec tous les pays africains francophones afin d'échanger sur l'évolution des savoirs et leurs applications pour répondre aux nouveaux défis des territoires africains (santé, agroalimentaire, environnement, matériaux, énergie). Le congrès rassemblera chercheurs, industriels, ingénieurs, étudiants, fournisseurs d'instrumentation.

et aux interfaces*. Les objets d'étude sont principalement les liquides ioniques, une nouvelle classe de solvants apparue au XXI^e siècle, aux propriétés configurables et très prometteuses pour une chimie plus durable. Le concept central de ses recherches est celui de « designer liquid » : un solvant, électrolyte, lubrifiant, plastifiant, etc., qui est façonné en vue de propriétés précises. La conception de milieux liquides est abordée avec une logique de science des matériaux : en partant d'une compréhension physico-chimique des interactions et de l'organisation moléculaires, cette stratégie vise à établir des relations structure-propriétés pour une conception rationnelle de milieux ou de composants liquides dans des applications en procédés chimiques durables ou dans des dispositifs. Ce n'est que depuis peu que sont disponibles des méthodes théoriques performantes, capables de restituer fidèlement les interactions subtiles déterminant les propriétés structurales, énergétiques et dynamiques de ces phases liquides complexes. C'est une opportunité pour avancer dans leur compréhension, avec une approche à la frontière de la physico-chimie des liquides, des sciences des matériaux et du génie chimique, en combinant simulation moléculaire et thermodynamique expérimentale. Ses travaux sont organisés autour de deux thèmes principaux. Le premier concerne les solvants et milieux réactionnels alternatifs pour une chimie durable, où se fait sentir un manque de compréhension fondamentale pour permettre le développement

de nouveaux procédés propres et sûrs. Agilio Padua étudie des liquides ioniques et des solvants eutectiques pour des séparations ainsi que pour la conversion de matières premières biosourcées. Le second concerne les interactions de liquides avec des nanomatériaux, tels que nanoparticules, nanotubes ou matériaux bidimensionnels d'épaisseur atomique (graphène, MoS₂, phosphorène, etc.). L'objectif est la conception de solvants pour l'exfoliation ou d'électrolytes pour des dispositifs comme des supercondensateurs, des transistors à effet induit ou des capteurs.

*Voir Padua A.A.H., La thermodynamique moléculaire : comprendre les interactions et les propriétés des liquides ioniques, *L'Act. Chim.*, 2014, 382-383, p. 63.

Prix Jeune chercheur



• Alan Le Goff

Alan Le Goff (37 ans) est chargé de recherche CNRS au Département de Chimie moléculaire à l'Université Grenoble Alpes.

Après une thèse à l'Université de Brest (2006) sur la synthèse et l'électrochimie de clusters fer-soufre et molybdène-soufre, complexes biomimétiques de métalloenzymes, il a effectué un stage postdoctoral au CEA Saclay puis dans le Carbon Nanotechnology Group de l'Université de Trieste en Italie, avant de rejoindre le CNRS en 2009. Ses activités de recherche s'articulent autour de la chimie bioinorganique, l'électrochimie moléculaire, la

bioélectrochimie et la fonctionnalisation de surfaces et de nanomatériaux. Il développe la synthèse et l'électrochimie de surfaces nanostructurées redox-actives pour les biocapteurs, les piles à combustible enzymatiques et bio-inspirées. En particulier, l'étude de métalloenzymes et de nouveaux complexes bio-inspirés à base de fer, de nickel ou de cuivre a pour but de proposer une alternative aux métaux nobles dans le domaine de l'électrocatalyse de l'activation de petites molécules (H_2 , O_2 , H_2O). Au-delà des applications de ce type d'objets, les défis de cette recherche résident dans les stratégies de synthèse et d'immobilisation de ces catalyseurs, la caractérisation des mécanismes électrocatalytiques et de l'interface entre catalyseurs et nanomatériaux conducteurs, et leur intégration dans des dispositifs fonctionnels. Dans ces domaines, il est l'auteur de plus de 70 publications (1 900 citations), 4 brevets et plusieurs chapitres de livres.

Prix de thèse



• Deborah Brazzolotto

La chimie bio-inorganique est un domaine en pleine expansion, qui combine à la fois recherche fondamentale et appliquée en s'intéressant plus particulièrement aux problèmes sociétaux actuels par une approche interdisciplinaire. Il s'agit de mimer, *via* des complexes moléculaires modèles, la structure et/ou la fonction du site actif d'une métalloprotéine d'intérêt. C'est dans ce contexte que Deborah Brazzolotto a réalisé sa thèse sur l'activation de petites molécules par des complexes bio-inspirés à liaison métal-thiol au sein du Département de Chimie moléculaire de Grenoble (DCM-CNRS/UJF), sous la direction de Carole Duboc et Marcello Gennari. Ses travaux ont consisté en la synthèse et la caractérisation de complexes bio-inspirés contenant des liaisons métal-thiolate avec pour objectif l'activation de petites molécules telles que le dioxygène ou les protons. Une partie de son travail a consisté à mimer le site actif de l'hydrogénase à [NiFe], catalyseur actif pour la production de H_2 . En effet, utiliser l'eau comme source de protons est l'une des solutions les plus prometteuses pour le stockage de H_2 , considéré comme source d'énergie renouvelable potentielle. Cette enzyme hétérodinucléaire de NiFe catalyse la réduction des protons en hydrogène, de manière réversible, avec des perfor-

Création du Réseau international des jeunes chimistes (IYCN)

Lors de la conférence de l'IUPAC à São Paulo (9-14 juillet), un groupe de jeunes chimistes de treize pays et quatre continents a officiellement créé l'**International Younger Chemists Network (IYCN)**.

Le Réseau articulera ses actions autour de quatre missions : communiquer, collaborer, éduquer et conseiller. Il répond à une demande globale, mais aussi française, comme le montrent un sondage récent et l'article publié dans *L'Actualité Chimique**.

Les jeunes chimistes du monde entier sont conviés à y participer et chaque pays aura une voix égale dans toutes les décisions majeures. Les acteurs de toutes les disciplines et tous les métiers liés aux sciences chimiques sont les bienvenus. N'hésitez pas à contacter le Réseau pour plus d'information ou pour prendre part à cette nouvelle aventure internationale !

• Contacts : iycn@iupac.org
 Pour la France :
rj-scf@societechimiquedefrance.fr et iycn.rj-scf@societechimiquedefrance.fr
<http://iycnglobal.wixsite.com/iycniycn>
<http://iycnglobal.wixsite.com/iycniycn/single-post/2017/06/30/The-1st-issue-of-the-IYCN>
 * www.lactualitechimique.org/Jeunes-chimistes-en-France-qu-attendez-vous-du-futur-Reseau-international-des-jeunes-chimistes
 Voir aussi le « Grain de sel du réseau RJ-SCF » en page 8.

mances qui rivalisent avec celles du platine. Ces enzymes représentent une véritable inspiration pour les chimistes quant à la synthèse de nouveaux catalyseurs à base de métaux non nobles. Dans ce contexte, elle a synthétisé et caractérisé (électrochimie, RPE, spectroscopie UV-visible, spectroscopie IR, diffraction des rayons X) deux complexes hétérodinucléaires de NiFe qui se sont révélés être de bons modèles structuraux et fonctionnels pour la production de H_2 de manière catalytique. De plus, deux intermédiaires catalytiques qui reproduisent les propriétés structurales et électroniques des états Ni-L et Ni-R de l'enzyme au cours de son cycle catalytique ont été caractérisés. D'autre part, l'activation de O_2 représente une étape critique dans de nombreux processus biologiques et chimiques. C'est dans ce contexte qu'une autre partie de son travail s'est centrée sur l'activation et la réduction de O_2 *via* des complexes de Mn, au travers d'études spectroscopiques (absorption et diffraction des rayons X, électrochimie, absorption UV-visible) combinées à des études de

chimie théorique. Elle a montré qu'un complexe dinucléaire de Mn^{II} à ligand thiolate était capable de catalyser la réduction de O_2 en présence d'un excès de protons et d'un agent réducteur sacrificiel de manière efficace et sélective pour la formation de H_2O_2 . Elle a également mis en évidence que ce même complexe, en fonction de son état initial de protonation (un ligand thiolate protoné), contrôlait de manière sélective la formation de complexes à haut degré d'oxydation du Mn avec O_2 : un complexe dinucléaire de Mn^{IV} avec deux ponts oxo vs. un complexe dinucléaire de Mn^{III} à pont hydroxo. Elle effectue actuellement un postdoctorat aux États-Unis sous la direction d'Andrew S. Borovik à l'Université de Californie Irvine. Le laboratoire cherche à comprendre l'effet de la seconde sphère de coordination d'un métal, et plus particulièrement les liaisons hydrogène, dans des complexes bio-inspirés pour stabiliser des intermédiaires contenant des ligands dérivés de O_2 (O_2^{2-} , $OH^{\cdot-}$...).

Polymères

Prix de la division commune à la SCF et au GFP



• Julien Nicolas

La délivrance spécifique de molécules thérapeutiques vers un organe, un tissu ou une cellule malade, constitue aujourd'hui un défi majeur pour le traitement de nombreuses maladies. Julien Nicolas, directeur de recherche CNRS à l'Institut Galien Paris-Sud (Faculté de pharmacie, Châtenay-Malabry) a développé une approche novatrice pour la thérapie anticancéreuse permettant de synthétiser des nanoparticules auto-stabilisées de prodrogues polymères en utilisant des principes actifs comme amorceurs de polymérisation radicalaire contrôlée. Les conjugués principe actif-polymère ainsi obtenus, qui présentent alors une molécule de principe actif couplée à l'extrémité de la chaîne polymère, peuvent être formulés sous la

forme de nanoparticules par simple nanoprécipitation et sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un tensioactif. Cette stratégie ne requiert que quelques étapes de synthèse et rend possible l'obtention de nanoparticules avec une très grande stabilité colloïdale et des taux de chargement en principe actif élevés. Elle possède également une polyvalence tout à fait remarquable car elle est applicable à de nombreux principes actifs hydrophiles ou hydrophobes et à divers polymères. De plus, différents espaces entre le principe actif et le polymère peuvent être utilisés, ce qui permet d'ajuster la cinétique de libération de la molécule active et donc son activité anticancéreuse. De nombreux résultats ont été obtenus *in vitro* sur différentes lignées cellulaires cancéreuses et *in vivo* chez la souris. De nouvelles voies sont actuellement à l'étude afin de rendre ces matériaux biodégradables ou adaptables à d'autres types de pathologies.

* Voir l'article auquel il a participé dans ce numéro (p. 99).

Rappel des manifestations

8-10 novembre

Journées de la division Chimie du solide

Montpellier

• <https://www.weezevent.com/journees-de-la-division-chimie-du-solide-de-la-scf>

24 novembre 2017

GSO 2017

Journée Grand Sud-Ouest

Toulouse

• <https://gso-2017.sciencesconf.org>

4-5 décembre 2017

18^e Journées de formulation

« Arômes, parfums, cosmétiques »

Hanovre (Allemagne)

• <https://www.journeesformulation2017.com>

Journées de la division Chimie organique

Appel à communications orales jeune chercheur

Dans le cadre de ses deux prochaines journées qui se tiendront à Paris – **Journée d'automne le 5 décembre 2017** et **Journée de printemps le 27 mars 2018** –, la division Chimie organique (DCO) lance un appel à candidatures pour six communications orales (15 minutes questions comprises, en anglais) auprès de ses membres sociétaires (depuis au moins trois ans) occupant une position permanente depuis moins de sept ans.

Les résumés des communications (une page max., format pdf) devront être envoyés sous forme électronique uniquement **avant le 6 novembre** (12 h)*.

*thierry.constantieux@univ-amu.fr

30 novembre 2017

Journée scientifique de la division Chimie physique

Paris

La journée qui se tiendra à l'Institut Pierre-Gilles de Gennes donnera lieu à une conférence pour chacune des subdivisions suivantes : Chimie analytique, Chimie sous rayonnement et radiochimie, Electrochimie, magnétisme et résonance magnétique, Modélisation et simulation, Nanosciences, Photochimie, photophysique et photosciences, Spectroscopie optique et neutronique.

Les prix de thèse, Jeune chercheur, Chercheur confirmé et d'Instrumentation de l'année 2017 seront remis à cette occasion.

• <http://divchimiephysique.wixsite.com/sitedcp>

Créer son parfum en Normandie

D'octobre à décembre, à Caen, Évreux, Le Havre et Rouen, le Réseau des jeunes chimistes normands et la section régionale Normandie vous invitent à créer gratuitement votre parfum en laboratoire.

Cette découverte ludique de la chimie du parfum, des arômes et des odeurs de nos souvenirs, animée par des scientifiques spécialistes du domaine, est ouverte à tous (étudiants, férus de science, amateurs de parfum, de cuisine...).

Le parfum le plus original sera récompensé à l'issue d'une exposition des créations dans les bibliothèques universitaires.

• www.facebook.com/RJSCFNormandie, rubrique événements

Retrouvez-nous en ligne !

lactualitechimique.org

Archives, actus, photothèque...

L'astate-211 pour la radiothérapie vectorisée des cancers

L'astate-211, un halogène radioactif émetteur de particules α

L'astate (At), élément 85 du tableau périodique et le plus lourd des halogènes, est le plus rare des éléments naturels sur Terre. Il n'existe que sous forme d'isotopes radioactifs de courte demi-vie physique (quelques ns à 8 h pour les 32 isotopes identifiés) qui sont issus principalement de la désintégration radioactive de radioisotopes naturels de l'uranium et du thorium. Malgré sa découverte en 1940, beaucoup de ses caractéristiques physiques et chimiques restent aujourd'hui à élucider. La principale raison expliquant les connaissances encore largement incomplètes sur cet élément est son extrême rareté à l'état naturel (on estime qu'à peine 20 à 30 g d'astate existent à un instant t sur la totalité de la croûte terrestre). Seuls quelques laboratoires dans le monde disposant de cyclotrons de haute énergie pour le produire artificiellement y ont accès, mais en quantités très limitées (quelques picomoles au mieux par production), ce qui exclut un grand nombre de techniques d'analyse spectroscopique utilisées classiquement pour caractériser le comportement des éléments chimiques [1].

Pourtant, un des isotopes de cet halogène revêt un intérêt médical important : l'astate-211. D'une demi-vie de 7,2 h, il se désintègre en plomb-207 (stable) en émettant une particule α (un noyau d'hélium, He^{2+}) de haute énergie (5,9-7,5 MeV). Cette gamme d'énergie peut être utilisée pour détruire efficacement les cellules cancéreuses traversées tout en préservant les tissus sains environnants, les particules α étant freinées en moins de 100 μm dans les tissus (soit le diamètre de 3 à 4 cellules). Associé à un système de vectorisation vers les cellules tumorales, les émetteurs α tels que ^{211}At sont particulièrement intéressants pour le traitement des cellules tumorales circulantes isolées (cancers hématologiques tels que leucémies ou lymphomes), les micrométastases, ou pour éliminer les traces de cancer résiduelles suite aux traitements classiques (chirurgie ou chimiothérapie) [2]. Les particules α sont ainsi complémentaires des particules β^- , d'énergie moins élevée (0,3-2,5 MeV) mais bien plus pénétrantes dans les tissus, et donc plutôt appropriées au traitement des tumeurs de plus grosse taille (> 1 cm) grâce à une irradiation à distance du site de fixation du radionucléide jusqu'au cœur de la tumeur (figure 1). Ce type de traitement, appelé radiothérapie vectorisée, relève de la médecine nucléaire et nécessite le développement de molécules vectrices du radionucléide capables de reconnaître

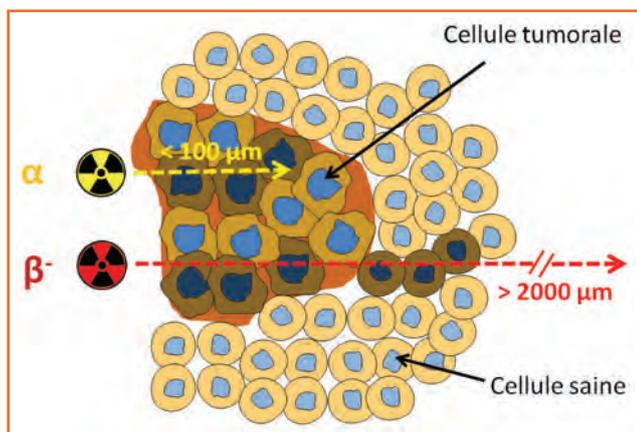


Figure 1 - Les particules α pénètrent les tissus sur une profondeur d'environ 100 μm , ce qui permet la destruction de petits clusters tumoraux tout en préservant les tissus sains environnants. Dans le cas des microtumeurs, l'essentiel de la dose radioactive des particules β^- , bien plus pénétrantes, serait déposé en dehors d'une tumeur de si petite taille, irradiant alors principalement des cellules saines.

spécifiquement les cellules cancéreuses ciblées et de s'y fixer, l'ensemble « vecteur + radionucléide » étant appelé un radiopharmaceutique. Nous présentons ici les différents aspects du développement d'un radiopharmaceutique marqué au ^{211}At , de la production de l'isotope aux premiers essais cliniques réalisés chez le patient.

Un radioisotope qui peut être produit artificiellement par des cyclotrons

La découverte de l'élément 85 est attribuée à Emilio Segrè (Dép. de physique, Univ. de Berkeley) qui rapporta en 1940 l'étude du bombardement du bismuth par des particules α . Un faisceau de particules α accélérées à 27-28 MeV conduit essentiellement à la production de ^{211}At . Au-delà de 28 MeV, une proportion trop importante de ^{210}At , très nocif pour une utilisation chez l'homme, est produite.

Peu d'accélérateurs de particules au monde possèdent les caractéristiques nécessaires à la production de ^{211}At , c'est-à-dire la possibilité d'accélérer des particules α à 28 MeV associée à une intensité de faisceau suffisante pour obtenir les quantités de ^{211}At nécessaires à la production de radiopharmaceutiques. Dans la région nantaise a été récemment implanté le cyclotron Arronax dont les caractéristiques uniques au monde (multi-particule, haute énergie et intensité) vont permettre la production de radionucléides exotiques d'intérêt médical (^{82}Sr , ^{64}Cu , ^{44}Sc pour l'imagerie nucléaire, ou ^{67}Cu pour la thérapie), et en particulier ^{211}At en quantité suffisante pour la recherche en chimie et en médecine, avec à terme la capacité de mener à bien des essais cliniques de thérapie [3].

Une fois produit, ^{211}At est isolé de ^{209}Bi et des autres impuretés, soit par distillation, soit par dissolution de la cible de bismuth dans l'acide suivie d'extractions liquide/liquide, afin de disposer de ^{211}At pur en solution pour réaliser les synthèses radiochimiques.

Thérapie à l'astate-211 : du laboratoire de synthèse au patient

Les molécules vectrices les plus largement étudiées pour transporter ^{211}At sur les cellules tumorales sont les anticorps en raison de leur haute affinité pour des antigènes tumoraux choisis, permettant une haute spécificité de ciblage. L'efficacité de ce type de vectorisation pour de nombreux radionucléides dont ^{211}At a été démontrée dans plusieurs études précliniques et cliniques [2]. Un certain nombre de composés de plus petite taille tels que des peptides ou d'autres composés de faible poids moléculaire spécifiques de récepteurs tumoraux (par ex. la *meta*-astatobenzylguanidine qui cible les cellules de gliome) ont également été préparés et investigués. Dans tous les cas, des procédés de radiosynthèse appropriés aux caractéristiques de l'astate et de sa biomolécule vectrice sont à considérer pour réaliser l'association radionucléide-vecteur formant le radiopharmaceutique.

En raison de la forte analogie de l'astate avec l'iode, les radiosynthèses employées pour lier l'astate à une molécule ont largement été calquées sur son voisin bien connu du tableau périodique. Ainsi, l'astate électrophile (At^+) ou nucléophile (At^-) a été utilisé dans diverses réactions connues comme efficaces avec l'iode pour former des liaisons carbone-halogène. Cependant, la liaison avec un carbone aromatique est préférable afin d'assurer une stabilité acceptable pour des applications biologiques ($\text{C}_{\text{arom}}-\text{At} \approx 200 \text{ kJ/mol}$, $\text{C}_{\text{alkyl}}-\text{At} \approx 160 \text{ kJ/mol}$). En raison de la courte demi-vie de ^{211}At , les étapes de radiosynthèse doivent être de courte durée et de haut rendement pour optimiser l'activité finale du radiopharmaceutique obtenu. Il est également souvent nécessaire de pouvoir les réaliser en conditions douces pour ne pas dénaturer les biomolécules vectrices souvent fragiles. La réaction qui a été de loin la plus employée est la démétallation électrophile de précurseurs organométalliques,

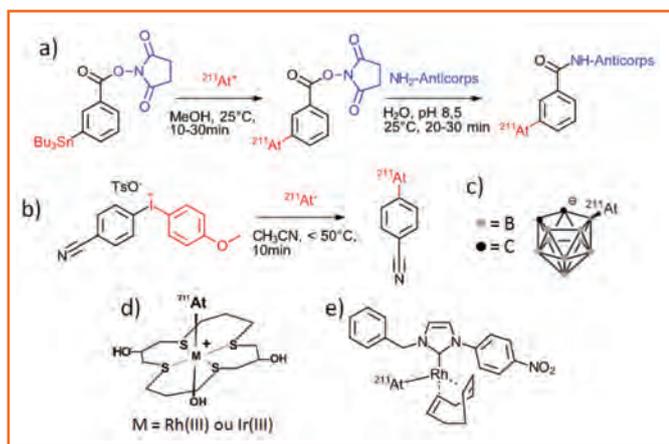


Figure 2 - Approches de radiosynthèse avec l'astate. a) Radiomarquage d'un anticorps par astatodestannylation électrophile d'un précurseur bifonctionnel, suivi du couplage sur une amine de l'anticorps. b) S_NAr avec un sel de diaryliodonium. c) Exemple de liaison bore-astate dans un cluster de type nido-carborane. d) Complexe métallique dans une structure macrocyclique dans lequel l'astate est un ligand du rhodium(III) ou de l'iridium(III). e) Complexe de carbène N-hétérocyclique dans lequel l'astate est un ligand du rhodium(I).

en particulier des aryltrialkylstannanes, réalisée en présence d'un oxydant doux pour obtenir la forme At^+ nécessaire à la réaction (figure 2a). Cependant, cette approche présente plusieurs inconvénients : en plus des problèmes liés à l'utilisation de composés organostanniques très toxiques, elle conduit à des rendements extrêmement variables en raison des difficultés à stabiliser la forme At^+ nécessaire à la réaction. Il a notamment été rapporté que sous l'effet de ses propres radiations, ^{211}At conduisait à la dégradation du solvant de réaction par radiolyse, avec pour effet la production d'espèces radicalaires pouvant modifier l'état d'oxydation de l'astate en solution au cours du temps [4].

La forme At^+ étant assez complexe à maîtriser, At^- apparaît plus attractive pour réaliser des radiomarquages de façon plus reproductible puisque seule la forme réduite At^- peut se former en présence d'un réducteur contrairement aux multiples formes oxydées potentiellement formées en milieu oxydant. Un nombre assez limité d'approches utilisant At^- a cependant été proposé telles que la substitution nucléophile aromatique (S_NAr) des sels de diazonium, ou l'échange d'halogène sur des bromoarènes ou des iodoarènes en présence catalytique de sels de cuivre. Ces approches sont toutefois peu efficaces et nécessitent des conditions assez drastiques incompatibles avec bon nombre de substrats sensibles. Une alternative intéressante découverte plus récemment est la S_NAr des sels d'iodonium (figure 2b) avec lesquels la réactivité de l'astate s'est révélée particulièrement élevée [5]. Ce type d'approche permet d'envisager des procédures de radiomarquage simplifiées, plus robustes, tout en employant des précurseurs beaucoup moins toxiques que les aryltrialkylstannanes [6]. L'étude de cette réaction a en particulier mis en évidence une réactivité de l'astate bien plus élevée que ce qui était attendu des observations de l'iode. Il s'agit d'une illustration parmi de nombreuses autres du caractère particulier et souvent imprévisible de l'astate en comparaison avec les autres halogènes. En particulier, sous certaines conditions, l'astate a une tendance à démontrer un comportement plus proche des métaux que des halogènes. Des calculs quantiques réalisés par Hermann *et coll.* prédisent ainsi que l'astate élémentaire n'existerait pas sous forme diatomique (At_2) comme les autres halogènes, mais sous forme monoatomique, similairement aux métaux. De plus, il serait superconducteur à pression atmosphérique [7]. Le caractère métallique des formes cationiques de l'astate a pu être observé lors d'études de complexation de ces espèces par divers ligands, similairement à ce qui est connu des cations métalliques.

Il reste aujourd'hui encore beaucoup à apprendre sur la chimie de cet élément pour mieux concevoir les radiopharmaceutiques marqués au ^{211}At . En particulier, un point crucial est de trouver des alternatives à la liaison C-At qui se révèle insuffisamment stable *in vivo* dans certains cas. C'est le cas des petits composés vecteurs ou de certains anticorps capables de pénétrer à l'intérieur des cellules tumorales ciblées où ils sont alors soumis à des processus catalytiques (suggérés récemment être oxydatifs) [8] conduisant à la rupture de la liaison C-At. Des approches utilisant la liaison bore-astate ont par exemple été proposées dans des dérivés de type carborane ou borate, avec un impact positif démontré sur la stabilité *in vivo* (figure 2c), et plus récemment, l'intérêt de la liaison astate-métal (Rh(I), Rh(III) ou Ir(III), figure 2d-e) a également fait l'objet d'études. Néanmoins, la chimie classique dérivée de l'iode reste aujourd'hui encore de loin la plus utilisée et a permis un nombre important d'études précliniques prometteuses dans le cadre du traitement de divers cancers disséminés (leucémies, carcinomes, cancers ovariens métastasés, etc.) [4]. Les résultats prometteurs obtenus lors de ces vingt-cinq dernières années sur le petit animal ont conduit plus récemment aux tout premiers essais chez l'homme. Le premier, réalisé aux États-Unis, a eu pour objet le traitement de tumeurs cérébrales (glioblastomes). Le protocole de thérapie a consisté à enlever la tumeur par chirurgie tel qu'effectué de façon habituelle pour ce type de pathologie, mais afin d'éliminer les traces de tumeur ayant pu échapper à l'étape de chirurgie, a été adjoint un traitement par un anticorps radiomarqué au ^{211}At ayant des propriétés de reconnaissance des cellules de glioblastome. L'efficacité de ce traitement a été observée avec un allongement de l'espérance de vie des patients, sans effets secondaires sévères contrairement à ce qui était connu de ce type de traitement avec des émetteurs de particules β^- bien plus pénétrantes, donc plus toxiques pour les tissus sains [9]. Une seconde étude clinique de phase I, encore en cours en Suède, a été initiée dans le cadre du traitement de cancers ovariens métastasés. Dans ce cas, c'est un anticorps radiomarqué au ^{211}At et ciblant l'antigène LeY présent dans 90 % des cancers épithéliaux ovariens qui a été utilisé. Dans la première partie de l'étude, le but était d'évaluer la toxicité de ce type de traitement chez des patientes ayant été préalablement traitées conventionnellement par chimiothérapie [10]. La faible toxicité du traitement permet d'envisager cette approche pour éliminer les traces de cancers résiduels qui auraient échappé à la chimiothérapie et diminuer le risque de rechute.

Ces résultats prometteurs, associés à l'augmentation attendue des capacités mondiales de production de ^{211}At devraient accroître les recherches indispensables sur cet élément, tant du côté de la recherche fondamentale pour mieux le caractériser, que des approches chimiques pour améliorer sa vectorisation et étendre les potentielles applications dans le traitement des cancers.

- [1] Wilbur D.S., Enigmatic astatine, *Nat. Chem.*, **2013**, 5, p. 246.
- [2] Kraeber-Bodéré F. *et al.*, Tumor immunotargeting using innovative radionuclides, *Int. J. Mol. Sci.*, **2015**, 16, p. 3932.
- [3] www.cyclotron-nantes.fr
- [4] Pozzi O.R., Zalutsky M.R., Radiopharmaceutical chemistry of targeted radiotherapeutics, Part 3: α -particle-induced radiolytic effects on the chemical behavior of ^{211}At , *J. Nucl. Med.*, **2007**, 48, p. 1190.
- [5] Guérard F. *et al.*, Unexpected behavior of the heaviest halogen astatine in the nucleophilic substitution of arylidonium salts, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, p. 12332.
- [6] Guérard F. *et al.*, Bifunctional arylidonium salts for highly efficient radioiodination and astatination of antibodies, *Bioorg. Med. Chem.*, **2017**, sous presse, doi:10.1016/j.bmc.2017.09.022.
- [7] Hermann A., Hoffmann R., Ashcroft N.W., Condensed astatine: monatomic and metallic, *Phys. Rev. Lett.*, **2013**, 111, p. 116404.
- [8] Teze D. *et al.*, Targeted radionuclide therapy with astatine-211: oxidative dehalogenation of astatobenzoate conjugates, *Sci. Rep.*, **2017**, 7, p. 2579.
- [9] Zalutsky M.R. *et al.*, Clinical experience with alpha-particle emitting ^{211}At : treatment of recurrent brain tumor patients with ^{211}At -labeled chimeric antitenascin monoclonal antibody 81C6, *J. Nucl. Med.*, **2008**, 49, p. 30.
- [10] Andersson H. *et al.*, Intraperitoneal alpha-particle radioimmunotherapy of ovarian cancer patients: pharmacokinetics and dosimetry of ^{211}At -MX35 F(ab')₂. A phase I study, *J. Nucl. Med.*, **2009**, 50, p. 1153.

Cette fiche a été préparée par **François Guérard**, chargé de recherche CNRS, Équipe d'oncologie nucléaire au Centre de recherche en cancérologie et immunologie de Nantes-Angers à Nantes (francois.guerard@univ-nantes.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : bleneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.

Abonnement 2018 (numéros spéciaux inclus)

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique seul*	Abonnement multiple**
	France	Étranger	France / Étranger	France / Étranger
Particuliers	<input type="checkbox"/> 105 €	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 55 €	(pour les lycées et les institutions) <input type="checkbox"/> 420 € <input type="checkbox"/> 420 €
Lycées	<input type="checkbox"/> 120 €	<input type="checkbox"/> 140 €	<input type="checkbox"/> 70 €	
Institutions	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 220 €	<input type="checkbox"/> 155 €	

* Courriel obligatoire ** Adresse IP obligatoire (cet abonnement correspond à un abonnement papier + dix abonnements électroniques + l'accès aux archives de la revue)

Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site www.lactualitechimique.org

Tous les articles et numéros de plus de cinq ans sont téléchargeables gratuitement

Numéros spéciaux également disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

- Polymères de demain, boosters d'innovations (oct.-nov. 2017) : 32 €
- Chimie et miniaturisation (mai-juin 2017) : 32 €
- La sonochimie, ou comment les ultrasons font vibrer la chimie ! (sept. 2016) : 20 €
- Chimie et transition énergétique (juin-juil.-août 2016) : 32 €
- L'électrochimie au cœur des sciences (oct.-nov. 2015) : 32 €
- La chimie fête la lumière (juin-juil. 2015) : 32 €
- Chimie organique et moléculaire : les défis du XXI^e siècle (fév.-mars 2015) : 32 €
- La chimie et la ville de demain. Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (nov. 2014) : 24 €
- 2014, Année internationale de la cristallographie (juil.-août-sept.-oct. 2014) : 32 €
- Modéliser et simuler la chimie (fév.-mars 2014) : 32 €
- La chimie mène l'enquête, saison 2 (oct.-nov. 2013) : 32 €
- Biotechnologies et chimie : nouveaux développements (juin-juil.-août 2013) : 32 €
- CO₂, où en sommes-nous ? (fév.-mars 2013) : 32 €
- Toxicologie environnementale et humaine (oct.-nov. 2012) : 32 €
- Danses avec les spins. La résonance magnétique nucléaire en chimie (juin-juil.-août 2012) : 32 €
- Fibres et textiles chimiques : matériaux du XXI^e siècle (fév.-mars 2012) : 32 €
- Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie (oct.-nov. 2011) : 15 €
- Chimie et société : construire un dialogue (sept. 2011) : 15 €

Retrouvez tous les numéros thématiques précédents sur www.lactualitechimique.org

Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2015 ; 20 € à partir de 2015
(également disponibles en version électronique sur le site)

Numéro(s) souhaité(s) :

Collection "Chimie et...", co-éditée et diffusée par EDP Sciences

Dernières parutions :

- La chimie et les grandes villes (sept. 2017) : 25 €
- Chimie, dermo-cosmétique et beauté (janv. 2017) : 25 €
- Chimie et changement climatique (sept. 2016) : 25 €
- Chimie et expertise : santé et environnement (janv. 2016) : 25 €
- Chimie et cerveau (sept. 2015) : 25 €
- Chimie et expertise : sécurité des biens et des personnes (janv. 2015) : 25 €
- Chimie et technologies de l'information (sept. 2014) : 25 €
- Chimie et transports (janvier 2014) : 24 €
- Chimie et enjeux énergétiques (sept. 2013) : 24 €

À commander
chez votre libraire
ou directement sur
aboutique.edpsciences.fr



Bon de commande

Nom Prénom

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle)

Code postal Ville Pays.....

Tél Fax Courriel

Adresse IP (pour l'abonnement multiple)

Montant total de la commande (frais de port inclus) :

Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal

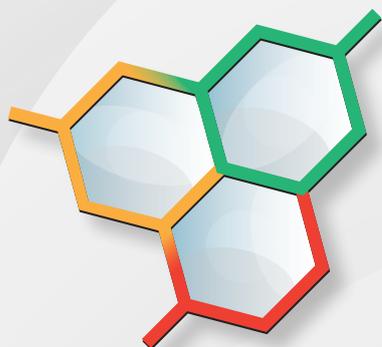
France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90
Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité /

Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

SCF, Service Abonnement, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.
abonnement@lactualitechimique.org - www.lactualitechimique.org



SEIRICH

Évaluer le risque chimique

**Le logiciel téléchargeable gratuitement
et son dispositif d'accompagnement
évoluent pour :**



INCENDIE

✓ *faciliter la réalisation de l'inventaire, l'évaluation des risques et l'établissement d'un plan d'actions*



ENVIRONNEMENT

✓ *vous permettre de travailler en réseau ou en mode "lecture seule"*



SANTÉ

✓ *vous accompagner dans votre démarche de prévention via une offre d'information, de formation et d'assistance*

Avec plus de 15 000 utilisateurs,
SEIRICH, une référence pour l'évaluation du risque chimique.