

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].

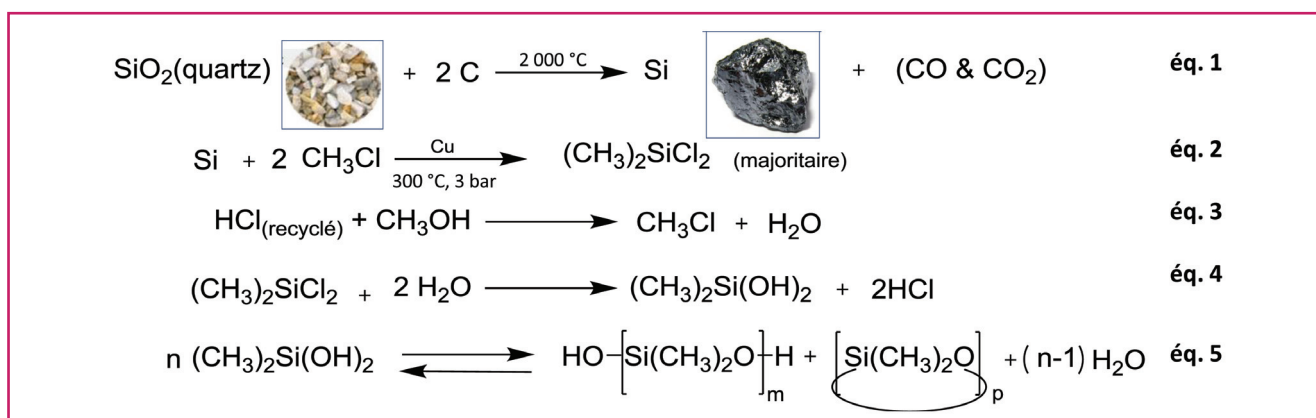


Figure 2 - Synthèse industrielle des intermédiaires chlorosilanes et oligomères siloxane (oligomères cycliques et linéaires).

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

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 déshydrogérant...) 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

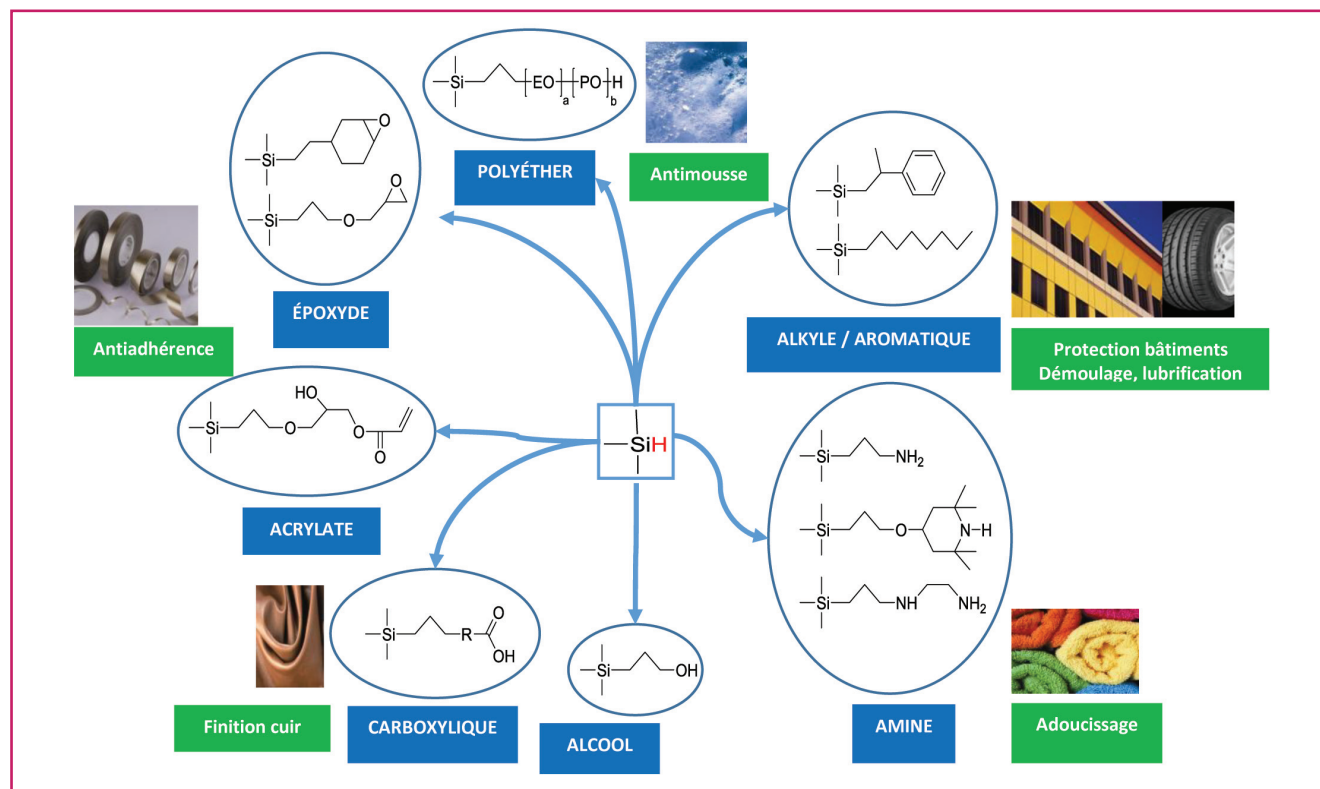


Figure 6 - Fonctionnalisation des silicones par des groupements organiques.

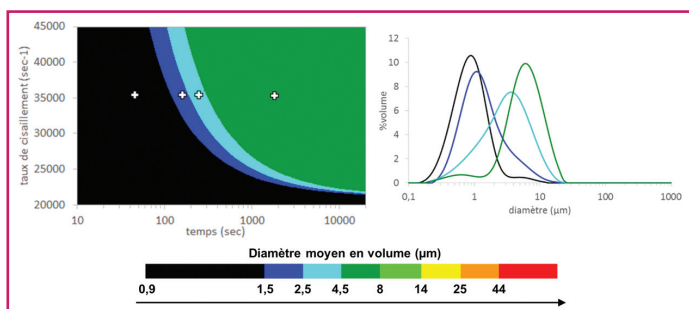


Figure 9 - Représentation de la déstabilisation par cisaillement des émulsions silicones.

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

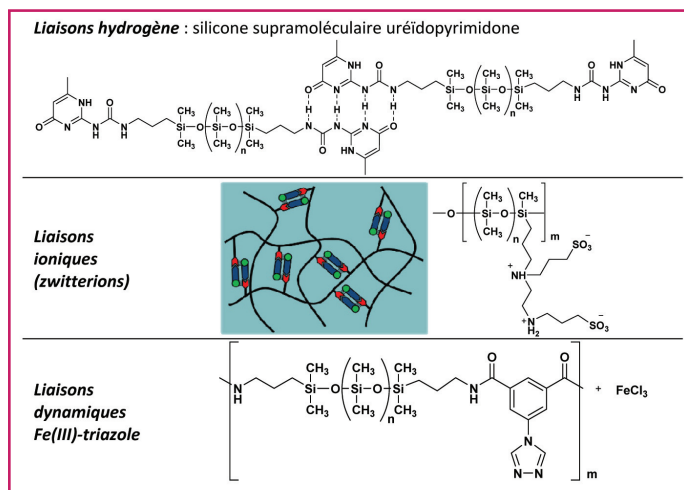


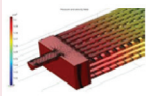
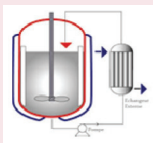
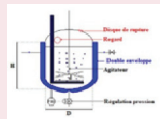
Figure 10 - Exemples de silicones supramoléculaires.

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/SiVi) [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.*, Feb. 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.V., 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
sciencesChimie

ENS

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

Mis à disposition
CAPES et
AGRÉGATION
aux épreuves orales

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>