

Copolymères biosourcés à haute stabilité thermique

Une approche catalytique innovante pour une production durable

Christophe M. THOMAS

<https://doi.org/10.63133/scf.act-chim.2026.511.05>

La chimie des polymères connaît actuellement une évolution majeure, orientée vers la conception de matériaux conjuguant performance, durabilité et recyclabilité, tout en intégrant des ressources renouvelables [1]. Cette transition répond à des enjeux environnementaux et économiques, incitant à privilégier des solutions à faible impact écologique. Parmi les polymères biosourcés, le polylactide (PLA), occupe une place centrale en raison de ses avantages environnementaux : issu de matières premières renouvelables, il présente en outre une aptitude à la compostabilité [2]. Cependant, ses propriétés thermiques intrinsèquement limitées constituent un obstacle majeur à son utilisation dans des applications nécessitant une stabilité à haute température [3]. Pour pallier ces limitations, la copolymérisation s'impose comme une approche pertinente, permettant de combiner différentes familles de polymères afin d'obtenir des matériaux aux propriétés améliorées.

Dans ce contexte, nous avons entrepris la conception de nouveaux copolymères thermiquement stables et recyclables, issus de ressources renouvelables. Notre démarche repose sur une stratégie catalytique innovante, utilisant un complexe unique à base de fer capable de réaliser deux réactions distinctes dans un même réacteur. Cette approche dite « tandem » [4] permet ainsi la polycondensation de diols avec des dihydrosilanes pour former des poly(silyl éther)s (PSE), reconnus pour leur remarquable stabilité thermique [5], et la polymérisation en chaîne par ouverture de cycle (ROP) du lactide, conduisant à la formation de blocs PLA [6]. Cette double fonctionnalité catalytique ouvre la voie à la synthèse de copolymères innovants, conciliant exigences de performance et impératifs de durabilité.

Un catalyseur unique pour plusieurs transformations

Le catalyseur, un complexe de fer dérivé d'un ligand aminophénolate (complexe 1), a été obtenu quantitativement en une seule étape et caractérisé par résonance magnétique nucléaire (RMN), spectrométrie de masse et diffraction des rayons X. Nous avons formulé l'hypothèse que ce complexe pouvait agir comme un catalyseur tandem, favorisant la formation des copolymères ciblés (figure 1). En effet, un dérivé amidure de fer présente une réactivité élevée vis-à-vis des silanes, conduisant rapidement à la formation d'un dérivé hydrure [7]. Ce type de complexe est ensuite en mesure de promouvoir une réaction de couplage avec un diol, générant un alcoolate de fer, espèce catalytique clé pour la synthèse des poly(silyl éther)s et du polylactide [8].

Dans des conditions douces (THF, température ambiante, 20 h), le système catalytique permet d'obtenir une conversion complète des différents diols étudiés (hydroquinone, isosorbide, PEG, 1,5-pentanediol) en présence de dihydrosilanes (Ph_2SiH_2 , Et_2SiH_2 , TMDs). À une concentration de catalyseur de 1 mol%, des masses molaires satisfaisantes sont atteintes (M_w jusqu'à 22 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$). Lorsque la charge catalytique est réduite à 0,25 mol%, la réactivité reste élevée, conduisant à des polymères présentant des masses molaires bien

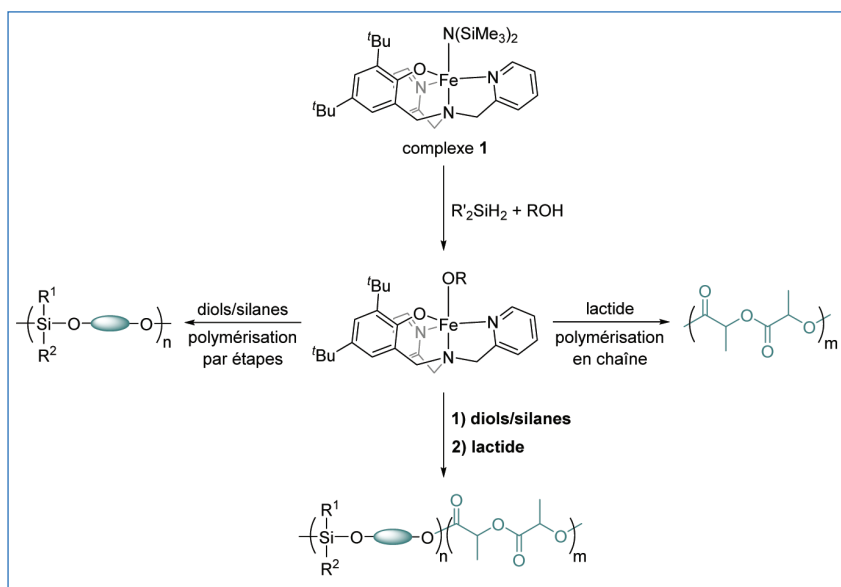


Figure 1 - Formation d'un complexe alcoolate de fer pour la synthèse de copolymères PSE-PLA.

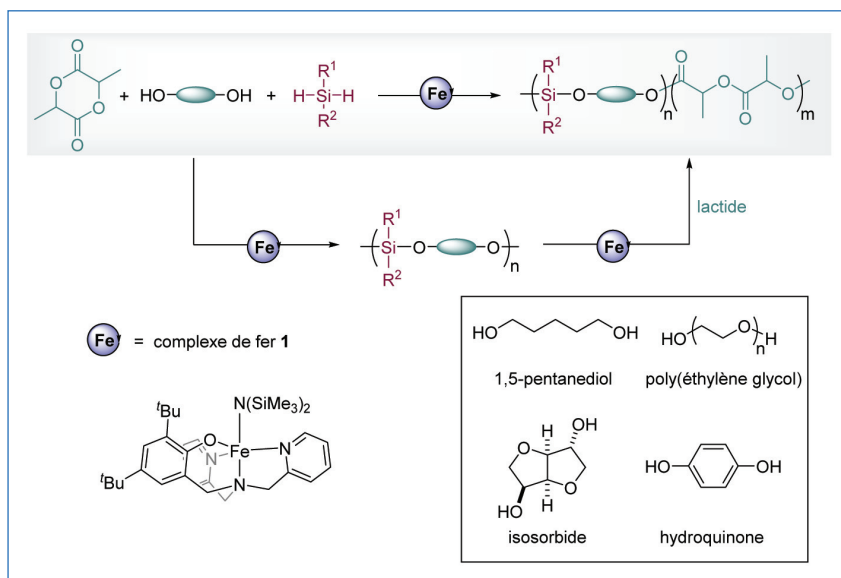


Figure 2 - Synthèse tandem de copolymères PSE-PLA à partir de dihydrosilane, diol et lactide.

supérieures ($M_w \approx 79 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$). La nature des diols et des silanes exerce une influence significative sur la longueur des chaînes : l'isosorbide associé à Ph_2SiH_2 fournit les meilleurs résultats (figure 2). À l'issue de la séquence réactionnelle, les copolymères obtenus sont aisément isolés et purifiés, ce qui permet d'obtenir des matériaux contenant des quantités résiduelles de complexe catalytique extrêmement faibles.

Le catalyseur présente une remarquable polyvalence, permettant plusieurs séquences réactionnelles : formation préalable du PSE, ajout simultané des monomères ou polymérisation initiale du lactide. Toutefois, la stratégie tandem privilégiée consiste à former le PSE

en premier, car elle conduit aux meilleurs résultats. Une fois le PSE obtenu, l'introduction du lactide déclenche une polymérisation extrêmement rapide (environ 5 minutes à température ambiante), générant des copolymères PSE-PLA de très hautes masses molaires ($M_w > 120 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les systèmes dérivés de l'isosorbide) de façon contrôlée. Les analyses réalisées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), spectroscopie RMN et spectrométrie MALDI-TOF attestent de la formation de copolymères véritables, caractérisés par l'assemblage contrôlé de blocs PLA et PSE. Les copolymères à base d'isosorbide présentent les masses molaires les plus élevées (jusqu'à $156 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les systèmes hydroquinone-PLA sont plus rigides mais moins solubles, ce qui limite la caractérisation par SEC.

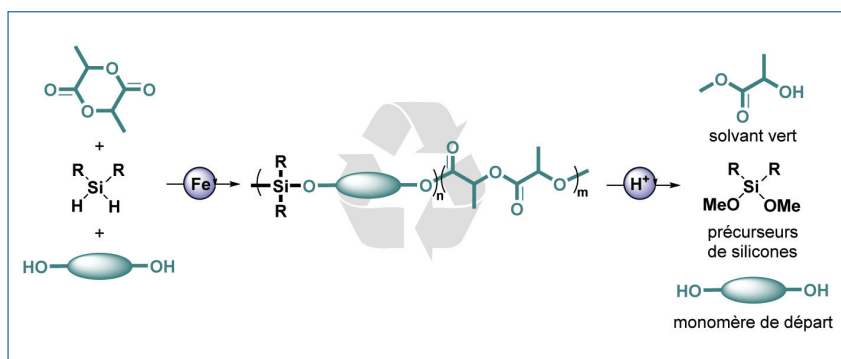


Figure 3 - Synthèse tandem et dégradation catalytique de copolymères PSE-PLA.

Une stabilité thermique inédite

Les poly(silyle éther)s obtenus par polycondensation de diols et de dihydrosilanes présentent une robustesse thermique remarquable. Les analyses thermogravimétriques (TGA) révèlent que les PSE aromatiques, dérivés de l'hydroquinone, résistent à des températures extrêmes : la dégradation reste limitée à 12 % à 542 °C. À titre de comparaison, les PSE aliphatiques, tels que ceux issus du 1,5-pentanediol, montrent des températures de dégradation plus faibles (≈ 400 °C), illustrant l'influence de la rigidité structurale. Les PSE à base d'isosorbide offrent un compromis intéressant, avec des températures de dégradation supérieures à 460 °C et des températures de transition vitreuse (T_g) élevées, atteignant 86 °C.

La formation de copolymères PSE-PLA améliore significativement la stabilité thermique par rapport au PLA seul, dont la température de dégradation à 50 % ($T_{50\%}$) se situe autour de 350 °C. Par exemple, un copolymère hydroquinone-PLA conserve 55 % de sa masse à 542 °C, traduisant une synergie entre rigidité aromatique et structure PLA. Les copolymères à base d'isosorbide atteignent des températures de dégradation comprises entre 428 et 436 °C, avec des T_g autour de 67-71 °C.

Les mélanges de copolymères contenant du poly(L-lactide) et du poly(D-lactide), ainsi que les stéréocomplexes, offrent des performances thermiques supérieures. Les systèmes isosorbide-hydroquinone atteignent des températures de dégradation à 50 % allant jusqu'à 516 °C, avec une large fenêtre fonctionnelle définie par une température de fusion (T_m) autour de 159 °C et une dégradation au-delà de 300 °C. Cette plage garantit la stabilité en usage prolongé et élargit les possibilités d'application.

Les T_g varient selon la composition : 66-86 °C pour les PSE aromatiques et 55-71 °C pour les copolymères PSE-PLA. Les T_m des segments PLA se situent entre 155 et 215 °C, avec des enthalpies de fusion indiquant une cristallinité partielle favorable à la rigidité.

Ces résultats confirment que la combinaison PSE-PLA confère aux copolymères une stabilité thermique exceptionnelle, élargissant leur plage d'utilisation jusqu'à plus de 500 °C pour certains systèmes. Cette performance, associée à la simplicité du procédé, positionne ces matériaux comme des candidats de choix pour des applications exigeantes et durables.

Recyclage chimique : la clé d'une économie circulaire

Un aspect crucial de la durabilité réside dans la fin de vie des matériaux. Nous avons ainsi exploré la méthanolyse catalysée par l'acide méthanesulfonique, un procédé vert permettant de dépolymériser les copolymères en des produits de départ à valeur ajoutée (figure 3). Les blocs PSE et PLA des copolymères obtenus sont ainsi convertis en leurs constituants respectifs, avec un taux de dégradation atteignant 87 % en deux heures et 100 % en 24 heures à 150 °C.

Les composés récupérés peuvent être réutilisés pour synthétiser de nouveaux polymères, bouclant ainsi le cycle et inscrivant cette approche dans une logique d'économie circulaire.

Perspectives

Les implications de cette étude sont multiples. Elle démontre qu'il est possible de combiner performance et durabilité dans un même matériau, en simplifiant la production grâce à un seul catalyseur, tout en réduisant l'impact environnemental par l'utilisation de ressources renouvelables et un recyclage chimique efficace. Les applications potentielles sont vastes : emballages alimentaires résistants à la chaleur, pièces automobiles soumises à des températures élevées, composants électroniques nécessitant une bonne tenue thermique et mécanique, dispositifs médicaux stérilisables, textiles techniques et fibres composites. Ces perspectives ouvrent la voie à une nouvelle génération de matériaux capables de répondre aux exigences de secteurs variés, tout en respectant les impératifs environnementaux.

Cette approche soulève des questions stimulantes pour la recherche future. L'optimisation des catalyseurs et du procédé, l'extension à d'autres monomères biosourcés, l'étude du vieillissement des copolymères en conditions réelles, le développement de procédés industriels pour le recyclage en boucle fermée et l'analyse de cycle de vie constituent autant d'axes à explorer pour renforcer la viabilité industrielle et environnementale de ces matériaux. L'intégration de ces copolymères dans une économie circulaire des plastiques représente un objectif ambitieux mais réalisable, à condition de poursuivre les efforts en matière de conception, de caractérisation et de mise à l'échelle.

- [1] N. Tripathi, M. Misra, A.K. Mohanty, *ACS Eng. Au*, **2021**, 1, p. 7-38, <https://doi.org/10.1021/acsengineeringau.1c00011>
- [2] G.W. Coates, Y.D.Y.L. Getzler, *Nat. Rev. Mater.*, **2020**, 5, p. 501-16, <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0190-4>
- [3] P. Marin et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, p. 12585-9, <https://doi.org/10.1002/anie.201903224>
- [4] K. Upitak, C.M. Thomas, *Acc. Chem. Res.*, **2022**, 55, p. 2168-79, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.2c00080>
- [5] X. Liu, J. Bekmirzaev, C. Robert, R.M. Gauvin, C.M. Thomas, *Green Chem.*, **2025**, 27, p. 12002-28, <https://doi.org/10.1039/D5GC02535D>
- [6] C.M. Thomas, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, p. 165-73, <https://doi.org/10.1039/B810065A>
- [7] D. Gasperini, A.K. King, N.T. Coles, M.F. Mahon, R.L. Webster, *ACS Catal.*, **2020**, 10, p. 6102-12, <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01440>
- [8] K. Upitak, C.M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64, e202418908, <https://doi.org/10.1002/anie.202418908>

Cette fiche a été préparée par **Christophe M. THOMAS** (christophe.thomas@chimieparistech.psl.eu), professeur à Chimie ParisTech (PSL University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris IRCP, 75005 Paris, France).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr) et Julien LALANDE (jlalande@nordnet.fr). Elles sont en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org