HAL
open science

Matériaux polymères et développement durable

Jean-Louis Halary, Luc Avérous, Marie-Elisabeth Borredon, Serge Bourbigot, Bernard Boutevin, Claude Bunel, Sylvain Caillol, Sophie Commereuc, Sophie Duquesne, Laurence Lecamp, et al.

To cite this version:

Jean-Louis Halary, Luc Avérous, Marie-Elisabeth Borredon, Serge Bourbigot, Bernard Boutevin, et al.. Matériaux polymères et développement durable. L'Actualité Chimique, 2010, 338-339, pp.41-53. hal-02088341

HAL Id: hal-02088341

https://hal.science/hal-02088341

Submitted on 2 Apr 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible

This is an author's version published in: http://oatao.univ-toulouse.fr/23537

To cite this version:

Halary, Jean-Louis and Avérous, Luc and Borredon, Marie-Elisabeth and Bourbigot, Serge and Boutevin, Bernard and Bunel, Claude and Caillol, Sylvain and Commereuc, Sophie and Duquesne, Sophie and Lecamp, Laurence and Leibler, Ludwik and Pollet, Eric and Soulié-Ziakovic, Corinne and Tournilhac, François and Vaca-Garcia, Carlos and Verney, Vincent *Matériaux polymères et développement durable.* (2010) l'actualité chimique (338-339). 41-53. ISSN 1958-007X

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: tech-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr

Matériaux polymères et développement durable

Jean Louis Halary (*coordinateur*), Luc Avérous, Marie-Élisabeth Borredon, Serge Bourbigot, Bernard Boutevin, Claude Bunel, Sylvain Caillol, Sophie Commereuc, Sophie Duquesne, Laurence Lecamp, Ludwik Leibler, Éric Pollet, Corinne Soulié-Ziakovic, François Tournilhac, Carlos Vaca-Garcia et Vincent Verney

Résumé La seconde moitié du XXe siècle, appelée parfois « âge des plastiques », a connu un essor exponentiel des matériaux polymères dans tous les secteurs de l'activité industrielle. Si la production de polymères continue de croître aujourd'hui, tous les pays développés sont face à de nouveaux challenges en rapport avec la raréfaction des énergies fossiles et les problématiques du développement durable. De nombreux travaux de recherche conduits dans des écoles membres de la Fédération Gay-Lussac cherchent à apporter une contribution à ce domaine en explorant de nouveaux aspects de la science des polymères. Sont concernés : des réactions de polymérisation non conventionnelles, de nouveaux types de réseaux tridimensionnels, la valorisation de polymères naturels, les biocomposites et nano-biocomposites, la durabilité des pièces en polymère.

Mots-clés **Matériaux polymères, catalyse enzymatique, polymères naturels, biocomposites, durabilité.**

Abstract **Polymer materials and sustainable development**
The second half of the 20th century, sometimes called "the plastic age", knew a boom of polymer materials in all the sectors of industrial activity. Nowadays, although polymer production is continuously growing, all the developed countries are facing new challenges regarding the rarefaction of fossil resources and the sustainable development. Many research works performed in the institutions affiliated to the "Fédération Gay-Lussac" aim to contribute to this field by exploring some new aspects of polymer science. They include: unusual polymerization reactions, new types of tri-dimensional networks, valorization of natural polymers, biocomposites and nano-biocomposites, durability of polymeric products.

Keywords **Polymer materials, enzymatic catalysis, natural polymers, biocomposites, durability.**

La seconde moitié du XXe siècle a connu un extraordinaire essor industriel des polymères synthétiques, au point qu'ils sont aujourd'hui omniprésents dans notre vie quotidienne. On les trouve sous forme de polymères de commodité (emballages, bouteilles, jouets, sports et loisirs), de polymères à usage structural (bâtiment, génie civil, transports) et aussi de polymères spéciaux, à forte valeur ajoutée, pour des applications pointues dans des domaines avancés (aérospatial, médical, électronique…). La production annuelle française – toutes structures chimiques confondues – est de l'ordre de 7 millions de tonnes pour un chiffre d'affaires de 45 milliards d'euros. La qualité première des matériaux polymères, à l'origine de leur succès commercial, est la légèreté : leur masse volumique est deux à trois fois plus faible que celle des alliages légers et environ sept fois plus faible que celle de l'acier. La seconde raison majeure de l'émergence des polymères a été l'énorme effort de recherche, tant fondamentale qu'appliquée, qui a été consenti dans le monde entier. Pas moins de 25 000 polymères différents ont été synthétisés, caractérisés en termes de propriétés physico-chimiques et mécaniques, et mis en forme. Un travail soutenu de formulation des matériaux polymères a permis de pallier leurs insuffisances les plus notoires : faible module d'Young, mauvaise tenue aux solvants, aux huiles et au feu, vieillissement rapide, et surtout extrême fragilité. Bref, comme en attestent nos skis ou nos raquettes de tennis, on a su s'affranchir des déconvenues rencontrées avec les « plastocs » de l'après-guerre, comme on disait alors avec dédain.

Le bambou offre une illustration saisissante des notions évoquées dans cet article en termes de développement rapide et de matière première renouvelable. Graminées à chaume ligneux, les bambous croissent dans les zones humides où ils se multiplient rapidement à partir de pousses coniques et atteignent jusqu'à 20 ou 30 m de hauteur et 40 cm de diamètre. Les bambous ont des applications très variées : outre l'emploi de jeunes pousses dans la cuisine extrême-orientale, on peut citer leur usage dans la construction, la fabrication de meubles et de conduites d'eau, le renforcement des polymères et la production de fibres textiles (photos M. Halary).

Sans voir la production se démentir, le début des années 2000 a été marqué par l'émergence de questions nouvelles, liées à la raréfaction annoncée des matières premières fossiles, source quasi exclusive des polymères synthétiques, à la volonté de réduire la consommation énergétique et les émissions de dioxyde de carbone et aussi au besoin, parfois imposé par les réglementations, de développer des produits plus respectueux de l'homme et de son environnement.

Progressivement, s'est précisé le cahier des charges de nouveaux matériaux pour un développement durable qui, dans l'idéal, devraient satisfaire différentes conditions touchant à la fois à leur synthèse et à leurs propriétés. Il est attendu de ces nouveaux matériaux qu'ils soient : 1) non toxiques, 2) recyclables et 3) biodégradables. Leurs réactions de préparation devraient : 4) être sans danger, 5) minimiser tout risque de pollution, 6) consommer moins (ou pas du tout) de produits pétroliers, et 7) se réaliser dans des conditions de réduction de la consommation d'énergie.

En l'état actuel des connaissances, ces sept objectifs ne sont ni atteints, ni probablement atteignables simultanément, même en considérant des cas particuliers. Le but des équipes de recherche qui s'intéressent au développement durable est de commencer par proposer des solutions partielles aux problèmes posés, en trouvant des réponses aux questions les plus aiguës. De l'examen des contributions émanant des équipes de recherche implantées dans les écoles membres de la Fédération Gay-Lussac ou travaillant en collaboration étroite avec elles, il ressort que les résultats les plus prometteurs recouvrent les domaines qui seront illustrés ci-après : la polymérisation, du monomère à la mise en forme du matériau ; le cas des réseaux tridimensionnels ; la valorisation des polymères naturels ; les biocomposites et les nano-biocomposites ; et la durabilité des matériaux polymères.

La polymérisation : du monomère à la mise en forme du matériau

Classiquement, la préparation d'un polymère synthétique comporte plusieurs étapes [1] :
- le choix du (ou des) monomère(s) ;
- l'amorçage de la réaction qui correspond à l'activation des espèces initiales et nécessite souvent l'emploi d'un catalyseur approprié ;
- la propagation de la réaction qui conduit à des espèces de forte masse molaire (de 20 à 10 000 kg.mol^{-1} selon les cas), voire de masse molaire infinie lorsque sont obtenus des réseaux tridimensionnels au lieu de chaînes linéaires ;
- et finalement les réactions de terminaison, spontanées ou provoquées, qui conduisent à la désactivation des espèces réactives.

Parfois, interviennent aussi des réactions de réticulation des chaînes qui seront évoquées, dans le cas des élastomères, dans le chapitre sur les réseaux tridimensionnels (p. 44). Une approche de la polymérisation « verte » peut se faire en jouant sur le choix des monomères et des conditions de polymérisation.

Monomères

Un premier objectif consiste à substituer aux monomères issus de la pétrochimie divers synthons d'origine naturelle. Cette stratégie se heurte cependant à plusieurs difficultés. Tout d'abord, la réactivité des fonctions chimiques rencontrées est souvent faible, comme le montre l'exemple des doubles liaisons des acides gras insaturés ou celui des fonctions hydroxyles de certains polysaccharides. En second lieu, la pureté des réactifs n'est jamais garantie et la chimie développée doit être capable de s'en affranchir.

Examinons tout d'abord la synthèse du poly(acide lactique), un polymère biodégradable, à partir de l'acide lactique, monomère extrait de ressources agricoles (amidon de maïs ou canne à sucre par exemple). Comme la polymérisation directe de l'acide lactique ne conduit qu'à des masses molaires très insuffisantes du fait de la formation d'eau, le synthon utilisé pour la polymérisation est le lactide, dimère cyclique formé à partir de l'acide lactique en milieu acide (*figure 1*).

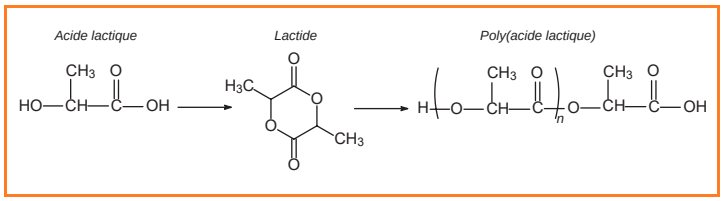

Figure 1 - Principe de la synthèse du poly(acide lactique).

La polymérisation s'effectue par ouverture du cycle du lactide non pas dans un réacteur fermé, mais à l'intérieur d'une extrudeuse [2], considérée comme un réacteur continu (technique d'extrusion réactive). Un catalyseur doit être utilisé pour assurer à la fois une masse molaire élevée ainsi qu'une cinétique de polymérisation suffisamment rapide pour être compatible avec le procédé d'extrusion réactive. Il a été montré que le bis(2-éthylhexanoate) d'étain ($Sn(Oct)_2$) répond à ces conditions mais entraîne des réactions secondaires de transestérification (intermoléculaire et intramoléculaire) lors de la polymérisation. Ce catalyseur a donc été combiné avec une base de Lewis, la triphénylphosphine ($P(\Phi)_3$), qui permet de limiter ces réactions secondaires et d'augmenter la vitesse de polymérisation. L'optimisation des paramètres expérimentaux (température de réaction, paramètres de réglage de l'extrudeuse) a permis de maîtriser la synthèse, d'abord sur une mini-extrudeuse de laboratoire (*figure 2*), puis à une échelle pilote ; finalement, une « joint venture » (FUTERO) a été créée entre les sociétés Total et Galactic pour la production à grande échelle de poly(acide lactique) par extrusion réactive.

Un second exemple d'utilisation d'un synthon d'origine naturelle concerne le carbonate de glycérol (*figure 3*). Il a déjà été indiqué par ailleurs (voir dans les deux articles précédents)

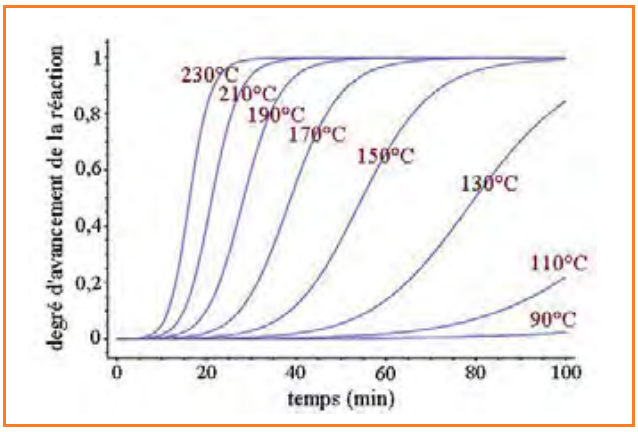

Figure 2 - Simulation de la polymérisation du poly(acide lactique) à différentes températures dans des conditions d'extrusion réactive [2].

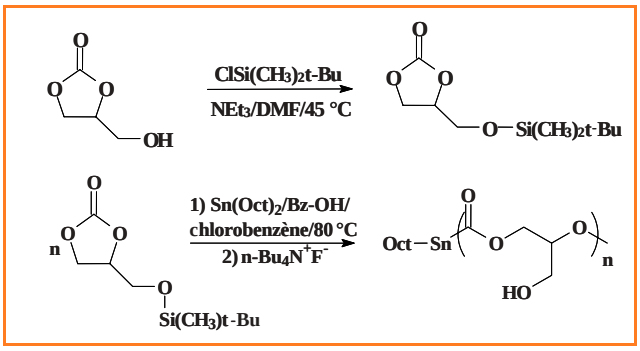

Figure 3 - Polymérisation du carbonate de glycérol [3].

que la valorisation du glycérol est une préoccupation d'autant plus actuelle que ce composé est un co-produit abondant de la production du carburant biodiesel à partir de ressources agricoles. Le carbonate de glycérol, un des éléments de cette valorisation, offre différentes applications en synthèse, comme par exemple sa substitution au phosgène. Une perspective séduisante est sa polymérisation par ouverture de cycle pour conduire à des polycarbonates aliphatiques [3]. Outre le problème de trouver des catalyseurs qui soient suffisamment actifs pour permettre un bon contrôle des masses molaires, se pose aussi la difficulté d'échapper aux réactions de décarboxylation et à la formation de structures ramifiées.

Amorçage de la polymérisation

Trois voies principales sont explorées pour rendre les réactions de polymérisation mieux compatibles avec la protection de l'environnement, en faisant l'économie d'un amorçage par des réactifs souvent toxiques : la photopolymérisation, l'utilisation d'amorceurs d'origine naturelle et la catalyse enzymatique.

Photopolymérisation sous rayonnement ultraviolet

Ce procédé propre permet de polymériser certains monomères comme les acrylates et les méthacrylates de façon très rapide, à température ambiante et en l'absence totale de solvant [2]. Dans le cadre de la polymérisation « verte », cette méthode a été mise à profit de façon intéressante pour la polymérisation de l'huile de lin [3] comme nous le verrons plus loin.

Utilisation d'amorceurs de polymérisation d'origine naturelle

La voie récemment explorée consiste à substituer aux amorceurs conventionnels des amorceurs d'origine naturelle. Il est ainsi possible de modifier la structure chimique de triglycérides en vue de les transformer en macro-amorceurs de polymérisation de type cationique de monomères cycliques comme les oxazolines (*figure 4*). Le choix de la nature chimique de l'huile est fondamental ; de bons résultats ont été obtenus avec l'huile de ricin [4], facile à convertir en tosylate ou triflate. Ce type de modification a permis la polymérisation d'oxazolines avec des longueurs de chaîne et des polymolécularités tout à fait acceptables [4].

Catalyse enzymatique des polymérisations

L'intérêt premier de la catalyse enzymatique est de se faire en l'absence d'espèces métalliques et dans des conditions douces. Un autre de ses atouts est son aptitude reconnue à catalyser des réactions difficiles ou impossibles chimiquement, ou à conférer un caractère régiosélectif à certaines

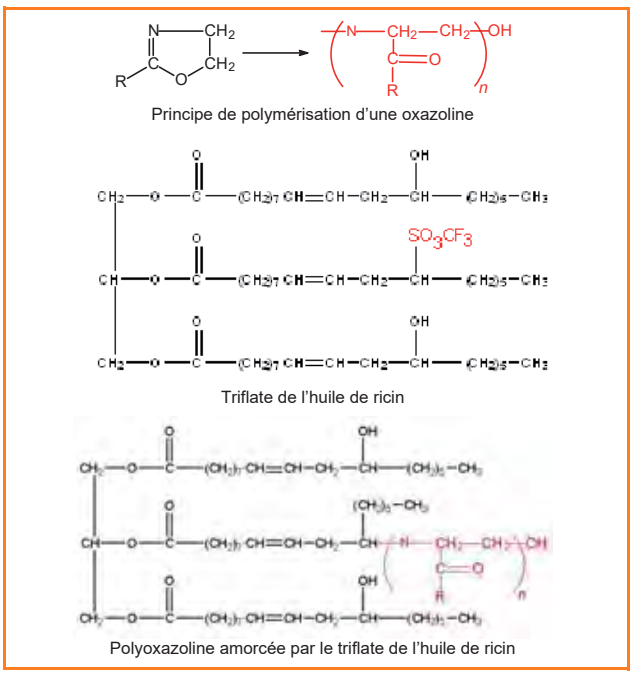

Figure 4 - Polymérisation d'oxazolines par ouverture de cycle amorcée par un triflate d'huile de ricin [4].

réactions. Ainsi, l'utilisation des lipases (*figure 5*) a fait ses preuves comme catalyseur de la réaction d'hydrolyse des esters. Par ailleurs, des chercheurs ont montré il y a une quinzaine d'années que certaines lipases avaient la capacité d'être actives en milieu organique et à des températures relativement élevées, ouvrant ainsi la voie à la polymérisation catalysée par les enzymes. Comme nous allons le voir, des avancées significatives ont été faites dans la synthèse de biopolyesters grâce à la polymérisation par ouverture de cycle catalysée par les lipases [5]. Les lipases sont particulièrement versatiles et s'accommodent d'une large gamme de substrats synthétiques. Elles peuvent ainsi catalyser la polymérisation par ouverture de cycle de nombreuses lactones (des petits aux larges cycles), de diesters cycliques (lactides), ou encore des carbonates cycliques pour former des polyesters ou des polycarbonates.

Figure 5 - Schéma de la structure d'une lipase pancréatique.

Les principaux travaux effectués ces dernières années concernent essentiellement la polymérisation des lactides, de l'ε-caprolactone et des lactones macrocycliques (*figure 6*). En effet, il est intéressant de noter que les lactones au cycle très large et peu tendu (par exemple le 15-pentadécanolide) sont assez facilement polymérisables *via* la catalyse enzymatique par les lipases et donnent des masses molaires élevées, alors que les catalyseurs organométalliques classiques présentent

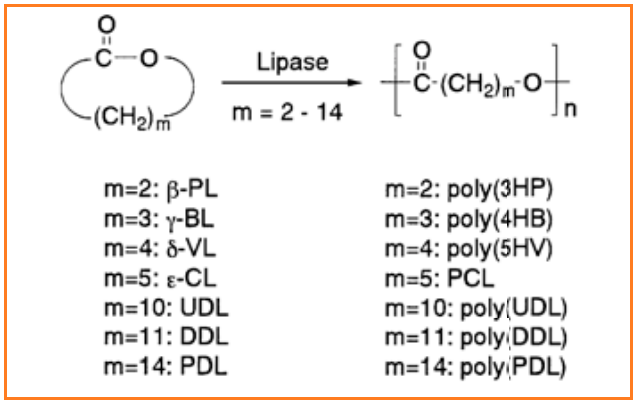

Figure 6 - Principales lactones polymérisables par réaction d'ouverture de cycle catalysée par les lipases [5].

une cinétique très lente ne donnant que des chaînes de faibles masses molaires. De nombreuses lipases, de diverses origines (levures, pancréas de porc, bactéries…) ont déjà été testées pour la catalyse de polymérisation par ouverture de cycle et une grande partie des recherches actuelles continue de porter sur la recherche et l'évaluation de nouvelles lipases, toujours plus stables et plus actives [6].

En raison de leur coût élevé et des problèmes de désactivation rencontrés à température élevée dans les solvants organiques, les lipases sont le plus souvent immobilisées sur un support poreux (silice, terres de diatomées, résine acrylique…). Cette immobilisation peut tenir à une simple physisorption sur le support, ou au contraire, être le résultat d'un greffage covalent mono- ou multipoints. L'immobilisation de la lipase, outre sa récupération et sa réutilisation, peut également permettre d'augmenter la stabilité de l'enzyme et son activité catalytique. Ainsi, le système catalytique commercialement disponible le plus étudié et utilisé actuellement est une lipase B de *Candida antarctica* (CALB) immobilisée sur des billes poreuses de résine acrylique.

Pour ces systèmes catalytiques enzymatiques, les réactions de polymérisation sont menées à des températures comprises entre 20 et 120 °C et les meilleurs résultats sont généralement obtenus pour des températures intermédiaires (60 à 80 °C). À titre d'exemple, la polymérisation de l'ε-caprolactone, catalysée par CALB et menée dans le toluène à 60 °C, présente une conversion en monomère supérieure à 95 % en moins d'une heure avec des chaînes polymères de masses molaires supérieures à 16 000 g/mol [7]. Le solvant organique peut avoir une influence très importante sur l'activité de l'enzyme. Comme pour la température, la durée de réaction ou les concentrations en réactif et en catalyseur, la teneur en eau du système présente une valeur optimale pour une activité maximale [8]. Ainsi, les conditions optimales de polymérisation sont souvent délicates à déterminer.

Malgré ces difficultés, la polymérisation catalysée par les lipases reste particulièrement intéressante, notamment pour l'obtention de biopolyesters d'architectures nouvelles ou impossibles à obtenir *via* les catalyseurs organométalliques.

Le cas des réseaux tridimensionnels

Les polymères présentant une architecture de réseau tridimensionnel sont actuellement incontournables dans différents secteurs industriels. Ainsi, les élastomères vulcanisés sont au cœur du métier des pneumatiques en raison de leur réponse mécanique de type hyperélastique. De même, les réseaux thermodurcis jouent un rôle essentiel dans les matériaux pour l'aéronautique, l'automobile ou l'industrie des peintures en raison de leur grande insensibilité, une fois formés, aux huiles et aux solvants. Le principal problème que posent ces réseaux conventionnels est leur impossibilité de recyclage. Les quelques exemples présentés ci-après montrent comment des alternatives, parfois spectaculaires (comme les caoutchoucs supramoléculaires), voient le jour.

Caoutchoucs supramoléculaires autoréparants

Les travaux publiés récemment dans la revue *Nature* [9], largement relayés par la presse, mettent fin à l'idée communément admise selon laquelle la présence de macromolécules est indispensable à l'obtention d'un comportement hyperélastique. En fait, la réalisation d'un assemblage tridimensionnel de petites molécules très fortement liées entre elles, non plus par des liaisons covalentes mais par des liaisons hydrogène, est suffisante, sous certaines conditions, pour générer ce type de réponse mécanique. La *figure 7* donne le principe de construction d'un tel assemblage « supramoléculaire », combinant des molécules capables d'établir entre elles des interactions directionnelles (représentées en pointillé) : sur ce schéma, les molécules dessinées en bleu établissent deux liaisons hydrogène et celles en rouge, qui garantissent la tridimensionnalité de l'assemblage, en établissent trois.

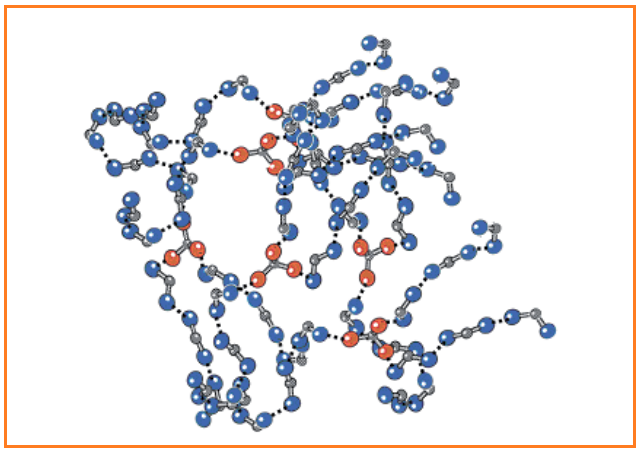

Figure 7 - Schéma de principe d'un assemblage supramoléculaire.

La formulation retenue est un mélange complexe de molécules arborescentes fortement associées par liaisons hydrogène entre des fonctions carbonyle et des fonctions amine. L'emploi d'un mélange de composés est préféré à une molécule unique qui aurait davantage tendance à former un arrangement cristallin.

Réaliser la synthèse de telles molécules, puis assurer dans un deuxième temps la compatibilité du mélange et éviter sa démixtion est en général un véritable tour de force. L'originalité de l'approche proposée est d'utiliser des mélanges d'acides gras disponibles en larges quantités et variétés. De plus, il s'agit de produits d'origine végétale (pin, tournesol, maïs, colza), essentiellement non toxiques et renouvelables.

Une surprise de taille attendait les chercheurs. En effet, ce design à partir de petites molécules confère au matériau une propriété tout à fait inhabituelle : la possibilité de se réparer spontanément. Bien que ces caoutchoucs supramoléculaires ne soient pas adhésifs, on constate qu'après coupure, les surfaces se recollent si on les remet en

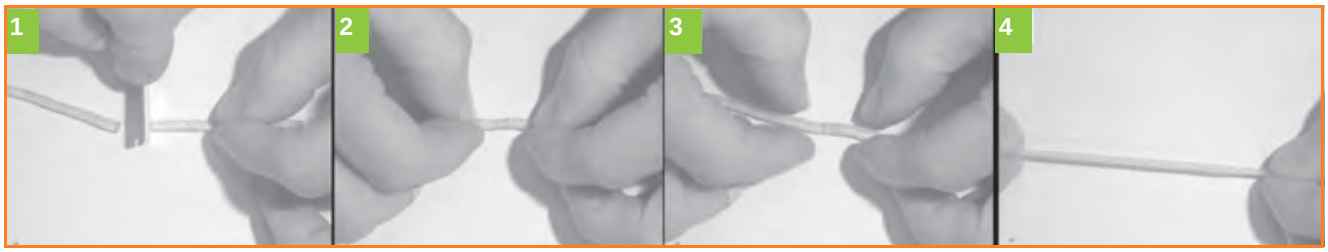

Figure 8 - Caoutchouc supramoléculaire autoréparant : 1) coupure, 2) réparation, 3) cicatrisation, 4) test de traction.

contact, sans qu'il soit nécessaire de chauffer ou d'appliquer une forte pression. Une fois réparé, l'échantillon est de nouveau capable de tolérer des déformations considérables (de 100 à 400 %) avant de se rompre de nouveau (*figure 8*). Le processus peut être répété plusieurs fois et, de façon encore plus étonnante, la réparation peut s'effectuer plusieurs heures après l'endommagement.

Il est intéressant de noter que, moins d'un an après la publication de cette découverte [10], la société Arkema, partenaire du projet, a lancé dans son usine de Feuchy (Pas-de-Calais) la production industrielle, à hauteur de 100 tonnes par an, du matériau sous le nom de Reverlink™, qui met en jeu au moins 60 % d'oligomères d'acides gras dérivés d'huiles végétales. Les applications possibles peuvent toucher des domaines variés allant du bâtiment jusqu'aux hautes technologies.

Réticulation de l'huile de lin

L'huile de lin est constituée de triglycérides d'acides gras saturés et insaturés. Leur teneur en acides gras est indiquée dans le *tableau I*.

Lorsqu'elle est étalée en couches minces, l'huile de lin a la propriété de durcir naturellement par oxydation lente en présence de l'oxygène de l'air. Ce phénomène naturel de réticulation, appelé aussi siccativation, nécessite des temps très longs (de l'ordre de plusieurs jours) et constitue donc un frein pour les applications.

La principale méthode utilisée jusqu'alors pour accélérer la vitesse de durcissement de tels matériaux est de prépolymériser thermiquement les doubles liaisons des molécules de triglycérides par simple chauffage à haute température (270 à 330 °C) en absence d'oxygène : c'est ce que l'on appelle la standolisation. À partir de 330 °C, une dégradation thermique de l'huile de lin est observée (diminution du taux de conversion en doubles liaisons) (*figure 9a*). Toutefois, le temps de durcissement par siccativation après standolisation s'élève encore à plusieurs heures.

Le temps nécessaire à la synthèse de ce type de matériau peut être fortement réduit en faisant intervenir le procédé de photopolymérisation. Les molécules de triglycérides ne possédant pas de groupements fonctionnels polymérisables par voie photochimique, l'application de ce procédé à la polymérisation d'huiles végétales nécessite une étape préalable de modification chimique des chaînes d'acides gras. Des molécules d'anhydride maléique ont donc dans un premier temps été greffées sur les insaturations des chaînes d'acides gras d'huiles standolisées. La présence de ces fonctions anhydride a ensuite permis dans un second temps le greffage de molécules possédant une fonction photopolymérisable de type acrylate. Cette voie de modification offre les avantages de pouvoir être réalisée par ajout successif des réactifs dans un même réacteur, de ne pas nécessiter l'utilisation de solvant, et de ne pas conduire à la formation de produits secondaires qui nécessiteraient des étapes d'élimination et de purification. Une fois fonctionnalisée,

Tableau I - Teneur en acides gras des triglycérides de l'huile de lin.

Acide α-linolénique	45-70 % $CH_3CH_2CH = CHCH_2CH = CHCH_2CH = CH(CH_2)_7COOH$
Acide linoléique	12-24 % $CH_3(CH_2)_4CH = CHCH_2CH = CH(CH_2)_7COOH$
Acide oléique	10-21 % $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
Acides gras saturés	6-18 %

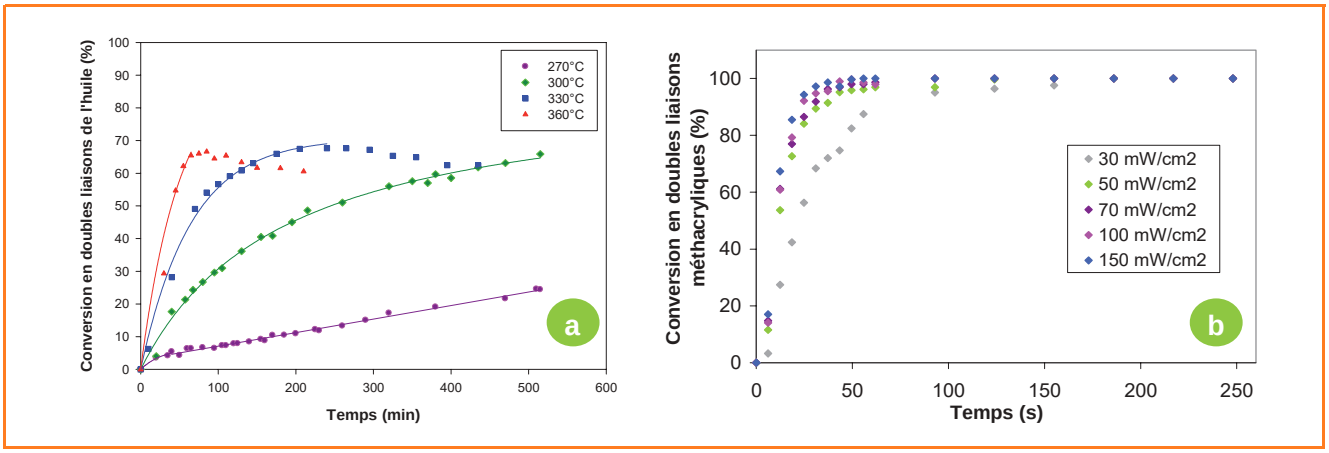

Figure 9 - a) Cinétique de standolisation de l'huile de lin à différentes températures ; b) cinétique de photopolymérisation d'une huile de lin standolisée à 30 % et modifiée à 20 % à température ambiante en présence de 1,5 % en masse de Darocur 1173 et à différentes intensités de rayonnement UV (rayonnement polychromatique – intensité mesurée à 365 nm) [10].

Figure 10 - Matériau à base d'huile de lin standolisée à 30 % et modifiée à 10% après photopolymérisation [10].

l'huile de lin a été photopolymérisée en présence d'un photoamorceur radicalaire et des matériaux ont été obtenus en quelques minutes [10] (*figure 9b*). Les propriétés mécaniques de ces matériaux sont modulables selon le taux de standolisation et le taux de fonctions photopolymérisables greffées (*figure 10*).

Substituts aux polyuréthanes conventionnels

Dans cet article, nous avons déjà rencontré l'huile de ricin précédemment. La présence de trois fonctions hydroxyle sur ce triglycéride (en pratique, 2,7 en moyenne) en fait un composé de choix pour réagir avec des diisocyanates et conduire à des réseaux polyuréthane. Plusieurs séries de thermodurcissables ont été préparées, à base notamment d'huile de ricin et de différents diisocyanates : toluène diisocyanate (TDI), isophorone diisocyanate (IPDI) ou hexaméthylène diisocyanate (HDI) [11] (*figure 11*) ; le dibutyl dilaurate d'étain a été utilisé comme catalyseur de ces réactions.

Des travaux sont en perspective sur de nouvelles huiles, issues de ressources peu exploitées et/ou sans applications alimentaires.

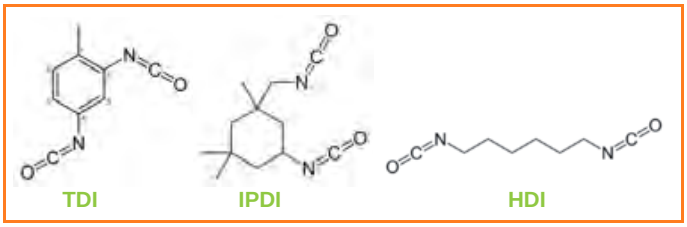

Figure 11 - Formules chimiques du toluène diisocyanate (TDI), de l'isophorone diisocyanate (IPDI) et de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI).

La valorisation des polymères naturels

À la différence des précédents, ce chapitre fournit des exemples de travaux mettant en jeu des polymères d'origine végétale : d'une part les polysaccharides avec le cas de l'amidon et du chitosane, et d'autre part le bois, un composite naturel essentiellement constitué de cellulose, d'hémicellulose et de lignine, qui représente un enjeu économique très important.

Les polysaccharides thermoplastiques

Amidon « thermoplastique »

En fonction de son origine botanique et des variétés, l'amidon natif est constitué de 1 à 30 % d'amylose et de 70 à 99 % d'amylopectine (*figure 12*). Par exemple, la teneur en amylose est de l'ordre de 26 % pour l'amidon de blé, mais de seulement 6 % pour l'amidon de seigle.

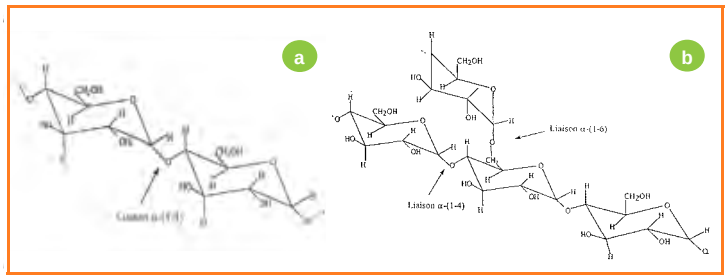

Figure 12 - Structure chimique de l'amylose (a) et de l'amylopectine (b).

En fonction de l'atmosphère environnante, l'amidon va s'équilibrer en eau jusqu'à une valeur de l'ordre de 10 % en masse. Comme sa température de dégradation est inférieure à sa température de fusion, ce matériau doit être formulé pour être mis en œuvre dans l'état fondu. Il est notamment plastifié. Le plastifiant naturel de l'amidon est l'eau, mais celle-ci est volatile aux températures de mise en œuvre. Aussi on utilise un plastifiant non volatil tel que le glycérol. L'amidon natif peut ainsi être mis en œuvre en présence d'une faible quantité d'eau par les méthodes conventionnelles de la plasturgie comme l'extrusion ou l'injection : c'est ce que l'on appelle amidon plastifié ou « amidon thermoplastique » (*figure 13*).

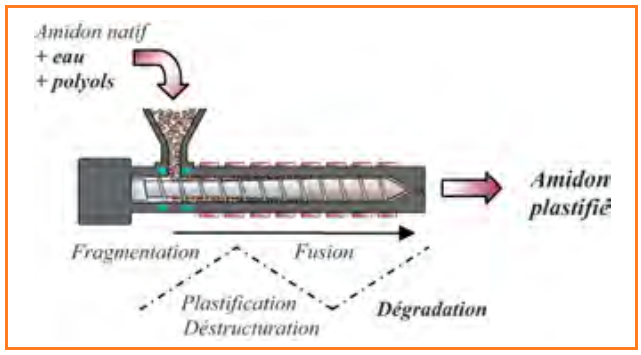

Figure 13 - Représentation schématique de l'extrusion de l'amidon plastifié.

Le matériau obtenu a de nombreux avantages tels que son prix, son caractère biodégradable et son origine, puisqu'il est issu de ressources renouvelables abondantes. Malheureusement, l'amidon plastifié possède quelques limitations importantes telles que sa forte sensibilité à l'eau, des propriétés mécaniques limitées par rapport à un thermoplastique classique, et après sa mise en œuvre, un vieillissement très long avant la stabilisation de ses propriétés (phénomènes de rétrogradation ou de densification). Pour pallier ces inconvénients tout en préservant la biodégradabilité d'ensemble du matériau, deux stratégies principales ont été développées : d'une part la modification chimique de l'agropolymère, et d'autre part la formulation de l'agroproduit avec d'autres composés.

La première stratégie, développée sur l'amidon depuis les années 1940, continue de susciter de nombreux travaux car les trois fonctions hydroxyle portées par chaque sucre peuvent être le siège de nombreuses réactions chimiques, la plus connue et pratiquée étant l'acétylation. Malheureusement, les réactions s'accompagnent souvent d'une réduction des masses molaires des polysaccharides et génèrent des sous-produits qu'il faut éliminer, d'où une augmentation

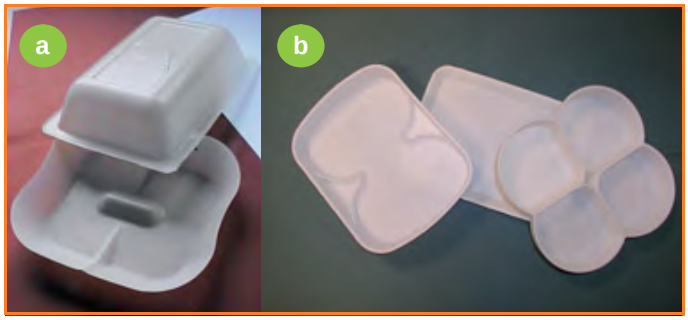

Figure 14 - Exemples de pièces en amidon formulé [12] : (a) amidon plastifié (co-extrusion sur filière plate + thermoformage) ; (b) amidon expansé (compression moulage).

du coût de production et, *in fine*, une limitation des champs d'application. De ce fait, la stratégie de formulation de l'agroproduit fait l'objet des études les plus prometteuses. La première idée est de réaliser des mélanges d'amidon et de polymères biodégradables [12]. Les concepts usuels de physico-chimie des mélanges de polymères permettent alors de produire une grande variété de morphologies. Suivant la composition du mélange et les caractéristiques du diagramme de phases, on obtient des structures soit granulaires, soit co-continues, ce qui va induire des performances différentes. De plus, dans le cas de faibles affinités chimiques entre les deux principaux composants, par exemple en combinant poly(acide lactique) et amidon plastifié, des structures pseudo-multicouches sont obtenues. Enfin, on peut chercher à compatibiliser les constituants du mélange, soit en modifiant l'un des constituants du mélange pour diminuer la tension interfaciale, soit en réalisant des réactions de couplage *in situ* lors du mélangeage, ou encore en ajoutant des copolymères (exemple : polysaccharides greffés avec un polyester).

Les nouveaux matériaux ainsi obtenus présentent un excellent rapport coût/performance et recouvrent des domaines d'application variés (emballage, agriculture, loisirs, fast-food, hygiène…). À titre d'exemple, la *figure 14* montre des pièces en amidon plastifié avec un cœur d'amidon protégé par une couche externe de biopolyester plus hydrophobe, ainsi que des pièces en amidon expansé, résultant de la production de structures cellulaires.

Chitosane thermoplastique

Le chitosane, dont la structure chimique est rappelée *figure 15*, est connu pour ses pouvoirs fongique et antibactérien.

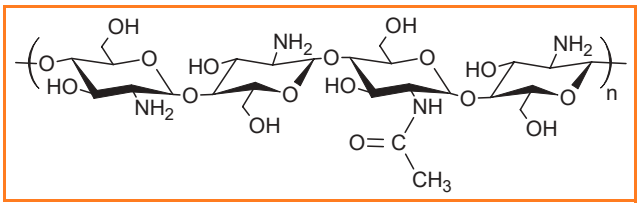

Figure 15 - Structure chimique du chitosane.

La transposition à ce polymère des concepts développés dans le cas de l'amidon plastifié permet de le rendre « thermoplastique » et de réaliser sa mise en forme avec les méthodes de la plasturgie. En raison du coût élevé du chitosane, les applications visent des domaines de technologie avancée comme le biomédical.

Le bois

D'un point de vue chimique, le bois est essentiellement constitué de trois polymères :

- la cellulose (pour 45 à 50 %), un polymère linéaire semi-cristallin dont chaque chaîne comporte entre 4 000 et 8 000 motifs β-glucose (*figure 16*), chacun étant tourné de 180° par rapport à son voisin ;
- l'hémicellulose (pour 20 à 25 %), un polymère amorphe à chaînes assez courtes et ramifiées, résultant de l'assemblage covalent d'environ 150 motifs β-glucose ;
- la lignine (pour 20 à 30 %), un polymère amorphe réticulé de structure complexe.

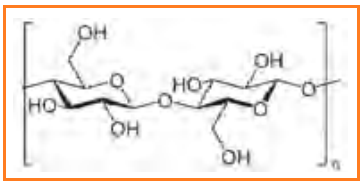

Figure 16 - Motif de répétition de la cellulose.

En tant que matériau, le bois possède un grand nombre de qualités tant sur le plan technique (résistance mécanique, matériaux chaleureux…) qu'économique (peu onéreux), tout en bénéficiant d'une image de matériau écologique (d'origine naturelle, provenant d'une ressource renouvelable, réutilisable, dont la mise en œuvre est peu consommatrice d'énergie au cours de son cycle de vie…). Il est donc adapté à de multiples utilisations (bâtiment, ameublement…) mais, du fait de sa nature, reste sensible aux facteurs environnementaux et aux agents biologiques de dégradation.

Deux exemples d'études sur les bois sont présentés ci-après : la première concerne la mise au point et le développement industriel d'une méthode respectueuse de l'environnement de protection du bois extérieur ; la seconde porte sur la mise au point de substituts de l'ébène, obtenus à partir d'essences non protégées, pour la confection d'instruments de musique à vent.

Méthode de protection du bois extérieur

Il existe une forte variabilité entre les essences de bois, notamment en ce qui concerne leur durabilité. Ainsi dans de nombreux emplois (par exemple les menuiseries d'extérieur), les essences tropicales, plus durables, ont été longtemps préférées aux bois métropolitains, et ce malgré leur coût élevé. Aujourd'hui, les considérations écologiques ont un impact non négligeable sur le consommateur, ce qui pousse les industriels à favoriser les essences locales et à leur appliquer un traitement chimique permettant d'en améliorer la durabilité. Cependant, nombre de traitements utilisés actuellement présentent un danger pour l'environnement, en raison de leur caractère toxique. Afin de répondre aux exigences actuelles de qualité et de sécurité, ces produits seront soumis à la réglementation de la directive européenne « biocides » (98/8/CE) et seront de ce fait d'usage restreint, voire interdits dans un proche avenir.

C'est dans ce contexte qu'ont vu le jour les recherches sur de nouveaux procédés d'amélioration de la durabilité et/ou des propriétés physico-chimiques du bois.

Dès 2001, un nouveau procédé a été développé [13]. Il repose sur la synthèse d'un anhydride alkényle succinique d'origine végétale (appelé ASA), puis la réaction de l'ASA sur les fonctions hydroxyle du bois (cellulose ou hémicellulose), comme schématisé sur la *figure 17*.

Cette molécule d'ASA, ne présentant pas de risques pour l'homme ou l'environnement, a montré son potentiel pour conférer au bois traité une résistance contre les insectes à larves xylophages, les termites et les champignons

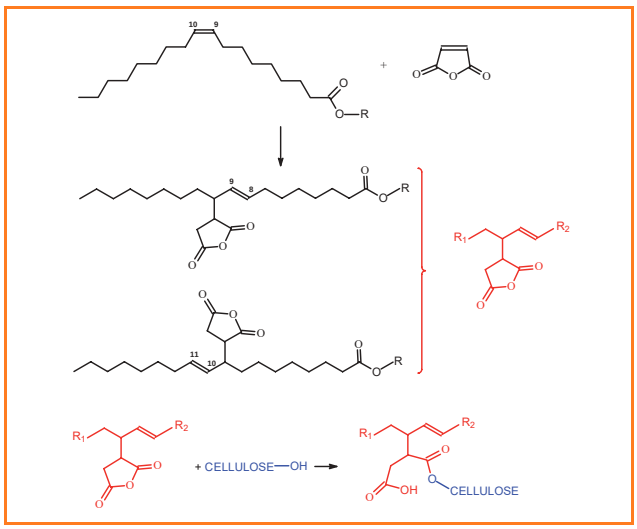

Figure 17 - Réactions de synthèse de l'anhydride alkényle succinique (ASA) par action de l'anhydride maléique sur un ester d'acide gras, puis de greffage de l'ASA sur la cellulose.

spécifiques à la classe d'emploi 3 (utilisation extérieure). En revanche, elle n'est pas adaptée à un emploi en classe 4 (utilisation extérieure en contact avec le sol) où des champignons de type ascomycètes réussissent à détériorer le bois traité à l'ASA. Pour pallier cette limitation, une nouvelle technologie éco-compatible de traitement du bois a été envisagée à partir de 2005 en combinant un traitement de surface à l'imprégnation avec une huile modifiée dérivée de l'ASA [14]. La clé de la réussite a été la découverte d'une nouvelle molécule de la famille des ASA présentant une excellente aptitude à pénétrer dans la paroi cellulaire et à conférer au bois une protection efficace contre les attaques biologiques. Son choix a résulté de la synthèse de dix-huit nouvelles molécules de la famille des ASA à partir de sources végétales commerciales : six à partir d'esters d'alkyle de l'huile de tournesol et douze à partir d'esters d'alkyle de l'huile de colza.

Ces travaux ont été menés dans le cadre du projet européen SURFASAM, impliquant deux centres de recherche et de nombreux partenaires industriels.

L'étape suivante de l'étude a été l'optimisation des conditions d'imprégnation et de greffage de l'ASA au niveau de la paroi cellulaire. Une attention toute particulière a été prêtée au choix du taux d'humidité initial du bois et au cycle de température et de pression appliqué, en sorte de favoriser le greffage tout en maintenant une bonne stabilité dimensionnelle du bois traité et en prévenant sa fragilisation excessive par formation de fentes. Les conditions optimales correspondent à un taux d'humidité initial d'environ 10 %, à une température au sein de l'autoclave de 170 °C et à une pression de 10 atm. Des tests normalisés ont montré que le bois ainsi traité est résistant aux champignons de la pourriture molle, à ceux des pourritures fibreuse et cubique, et à l'attaque des insectes à larves xylophages et aux termites. De la sorte, l'aubier de pin sylvestre et le hêtre peuvent être considérés comme des essences très durables.

La synthèse à l'échelle industrielle et la commercialisation de la molécule d'ASA sont prévues, suite à son pré-enregistrement dans le cadre de la réglementation REACH.

Substituts de l'ébène obtenus à partir d'essences non protégées

S'il concerne encore l'étude de la modification des bois, ce second exemple se place dans un contexte très différent du précédent. Le problème, très concret, a été posé par un facteur d'instruments à vent haut de gamme, la société Henri Selmer Paris, qui se soucie de l'ébène de ses clarinettes : comme ce bois tropical noble, à croissance lente, est en voie de raréfaction et sans doute promis à des restrictions d'exportation, pourrait-on lui substituer un bois à croissance rapide, moyennant de le modifier en sorte de reproduire le comportement acoustique de l'ébène ? Cette demande d'un matériau de substitution a en fait une motivation similaire à celle qui avait conduit, au tout début du XXe siècle aux États-Unis, à rechercher un nouveau matériau pour fabriquer les boules de billard afin de mettre un terme au trafic sur l'ivoire et d'assurer la préservation des éléphants.

L'idée retenue a été de charger en résine époxyde-amine les pores du bois dans lequel sera ultérieurement taillée la clarinette (noyer, poirier et divers bois poreux bon marché). Ce travail a fait l'objet d'un dépôt de brevet [15] et d'une thèse CIFRE [16]. La méthode fait appel à l'imprégnation des bois par les deux constituants de la résine, à savoir la base et le durcisseur. Une fois les bonnes proportions atteintes dans les pores du bois, une élévation de température provoque un thermodurcissement du matériau, dû à la formation d'un réseau tridimensionnel de polymère.

La participation au projet du laboratoire d'acoustique de l'Université Paul Sabatier de Toulouse a permis de définir un critère objectif de qualité du bois, modifié ou non. Le bois est un matériau orthotrope, c'est-à-dire qu'il ne possède pas les mêmes propriétés dans les trois directions longitudinale, radiale et tangentielle. La *figure 18* montre comment, dans une pièce de bois dont les fibres sont orientées vers l'arrière, la courbe donnée par la vitesse du son radiale en abscisse et la vitesse tangentielle en ordonnée a une forme caractéristique du comportement acoustique du matériau. Pour un bois de substitution donné, l'étude montre qu'en jouant sur la nature chimique de la base et du durcisseur ainsi que sur la composition des résines, il est possible de modifier à volonté la forme de la courbe donnant les vitesses radiale et tangentielle des ondes acoustiques dans le bois, jusqu'à reproduire exactement celle de l'ébène.

Ce résultat a été confirmé par les musiciens ayant testé en aveugle les clarinettes prototypes ainsi obtenues : ils les ont classées au même niveau de qualité que celles en ébène.

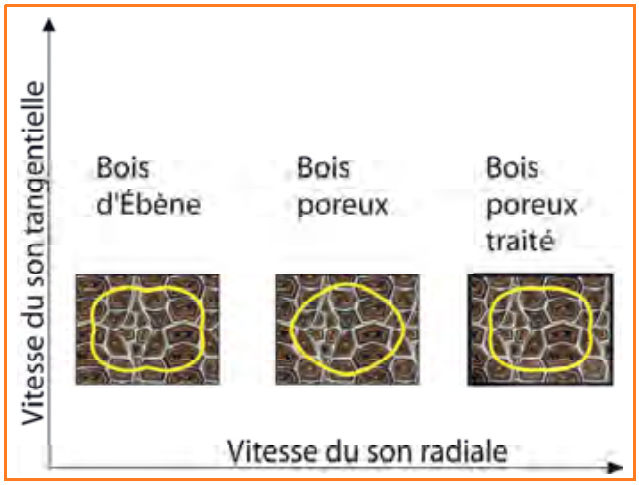

Figure 18 - Caractérisation des performances acoustiques de l'ébène, du bois poreux et du bois poreux optimisé par traitement (d'après « La clarinette du futur » dans la rubrique « Perspectives du futur », *Pour la Science*, **2007**, *354*).

Les biocomposites et nano-biocomposites

En développant les biocomposites et nano-biocomposites, les chercheurs ont pour objectif d'obtenir des matériaux biodégradables de hautes performances en s'inscrivant dans un développement durable. Il s'agit par exemple de remplacer les charges et renforts traditionnels (fibre de verre…) par des fibres ligno-cellulosiques dans les biocomposites, ou par de l'argile (nanocharges) pour obtenir des nano-biocomposites. Enfin, pour que les biocomposites puissent trouver des applications dans des domaines tels que le bâtiment ou le transport, les matériaux et produits développés doivent présenter des propriétés « retard au feu ». C'est pourquoi nous évoquerons ultérieurement les travaux consacrés au développement de formulations présentant des propriétés de retard au feu intéressantes.

Les biocomposites

Par définition, on entend par biocomposite un matériau dont à la fois la matrice polymère et la fibre renforçante sont biodégradables. Les résultats présentés ici se limitent à un seul type de fibres biodégradables : les fibres ligno-cellulosiques [17-18]. Outre l'amidon plastifié et le poly(acide lactique) qui ont déjà été rencontrés dans cet article, les matrices considérées ici sont deux copolyesters : le poly(hydroxybutyrate-*co*-hydroxyvalérate) (PHBV) et le poly(butylène adipate-*co*-téréphtalate) (PBAT) (*figure 19*).

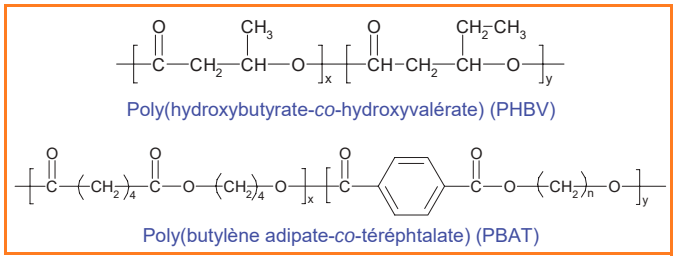

Figure 19 - Formules chimiques de copolyesters biodégradables.

Quel que soit le type de matrice considéré, il a été montré que la variation des proportions relatives de lignine et de cellulose dans les fibres ne modifie pas significativement les propriétés du biocomposite [19]. Ce résultat accrédite l'idée selon laquelle le paramètre pertinent est la qualité des interactions entre la surface de la fibre et la matrice qui peuvent être modulées et suivies par microscopie électronique à balayage (*figure 20*). De ce fait, l'effet de renfort apporté par la fibre est beaucoup plus marqué dans le cas de l'amidon plastifié (interactions entre polysaccharides et polyols) que dans celui des copolyesters biodégradables (*figure 21*).

Les nano-biocomposites

Une variante aux stratégies rapportées dans le paragraphe précédent consiste à chercher à renforcer les biopolymères en incorporant aux matrices de faibles quantités (typiquement moins de 10 % en masse) de charges de taille nanométrique (nanocharges). Les nanocharges étudiées dans les thermoplastiques ont été essentiellement de trois types :
- charges sphériques, en particulier de silice ou de titane ;
- charges aciculaires à grand facteur de forme, comme les whiskers de cellulose – nanocristaux qui peuvent être

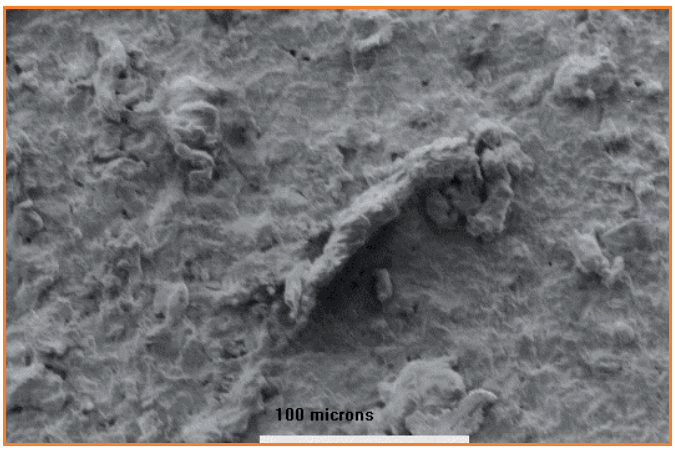

Figure 20 - Observation par microscopie électronique à balayage d'un échantillon de biocomposite amidon plastifié/fibre de cellulose, après rupture cryogénique [17].

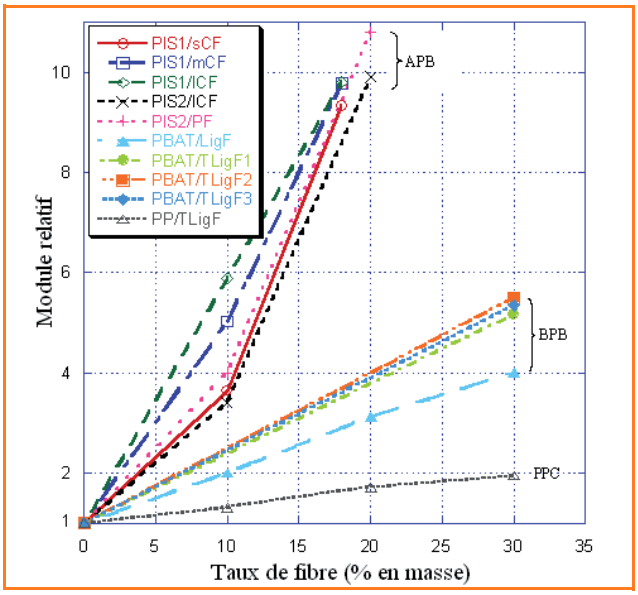

Figure 21 - Effet de renfort en fonction de la matrice (PPC : composite non compatibilisé à base de polypropylène ; BPB : biocomposites à base de biopolyester ; APB : biocomposites à base d'agropolymère) [18].

extraits de nombreux organismes vivants – ou les nanotubes de carbone ;
- particules d'argile en feuillets, comme la montmorillonite.

Il est raisonnable d'envisager que seul le dernier type de charge doit être considéré dans la perspective de préparer des biocomposites. La clé du renforcement est alors le développement d'interactions très fortes entre le polymère et la nanocharge et son passage de l'état microcomposite au moins à l'état intercalé et, si possible, à l'état exfolié (*figure 22*). Dans ce cas, les feuillets délaminés qui font 1 nm d'épaisseur remplissent le volume matriciel avec formation d'une surface interfaciale très importante, jusqu'à 700 m^2/g de nanocharges. Celle-ci contrôle les propriétés macroscopiques du matériau. Il en résulte de nombreuses propriétés améliorées, telles que par exemple la perméabilité aux gaz des matrices polymères. L'obtention de l'état exfolié, toujours difficile à atteindre, passe souvent par une modification de l'argile dans laquelle des cations de type Na^+ sont échangés avec des ammoniums quaternaires organiques (montmorillonite organo-modifiée). Ces derniers

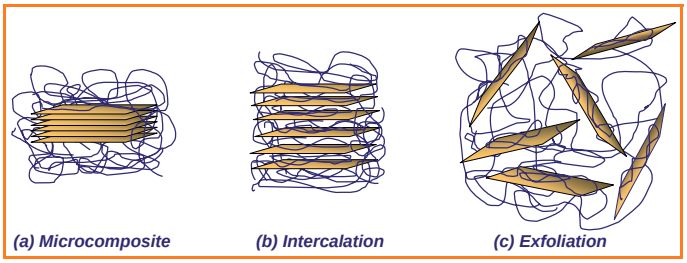

Figure 22 - Différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile en fonction de l'état de dispersion des feuillets de silicate.

jouent un rôle de tensioactif et d'agent compatibilisant tout en augmentant la distance entre feuillets, facilitant l'intercalation des biomacromolécules.

Les nano-biocomposites à base de polyesters biodégradables

Les travaux rapportés notamment sur la matrice de poly(acide lactique) [20] montrent que l'état de dispersion des feuillets d'argile dépend du choix de l'argile organo-modifiée (*figure 23*), la présence de fonctions hydroxyle sur la montmorillonite semblant être un facteur favorable à la délamination, vers l'exfoliation.

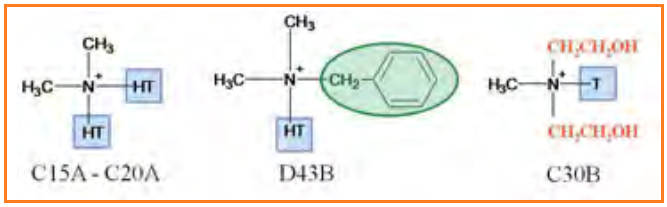

Figure 23 - Exemples d'ammoniums quaternaires utilisés comme tensioactifs qui sont échangés avec les cations (Na^+...) présents dans les montmorillonites « naturelles ».
T : suif ; HT : suif hydrogéné (~ 65 % C_{18}, ~ 30 % C_{16}, ~ 5 % C_{14}).

Au-delà de la formulation utilisée, le facteur essentiel à l'obtention d'un état exfolié reste le procédé et les conditions d'élaboration du nano-biocomposite. La technique de dispersion de l'argile dans le monomère, suivie d'une polymérisation *in situ* dans le cas du poly(acide lactique), semble à privilégier devant les méthodes d'incorporation de l'argile en solution (casting) ou en polymère fondu [20]. Les meilleurs résultats en termes de renforcement ont été obtenus pour des teneurs en argile inférieures à 5 % en masse.

Le caractère extrêmement « pointu » des conditions à satisfaire pour obtenir le renforcement est illustré par le fait qu'aucun résultat totalement satisfaisant n'a pu être obtenu à ce jour (pas d'exfoliation totale) lorsque le biopolymère utilisé est par exemple un poly(hydroxyalcanoate) tel que le poly(hydroxybutyrate-*co*-hydroxyvalérate (PHBV) [21] ou encore le poly(butylène adipate-*co*-téréphtalate (PBAT) [20].

Les nano-biocomposites à base d'amidon

Les travaux publiés à ce jour ont porté sur une matrice d'amidon plastifié renforcée par une montmorillonite organo-modifiée [22]. La clé de la réussite tient à la modification de la montmorillonite, basée sur l'utilisation d'amidon cationique comme surfactant (*figure 24*).

Ce choix est judicieux au vu de ce qui précède puisqu'un amidon cationique comporte une ou deux charges positives pour cent motifs glucose, constituées de groupes ammonium quaternaires encombrés, préférentiellement greffés sur les groupes hydroxyle des CH_2OH des chaînes d'amylose.

Comme le montre le cliché de microscopie à transmission de la *figure 25*, l'état exfolié a été obtenu en ce cas. De façon intéressante, l'examen des propriétés mécaniques révèle une augmentation du module et de la contrainte à la rupture sans chute de l'allongement à la rupture par rapport à la matrice non chargée [23], ce qui est exceptionnel dans le domaine des nanocomposites.

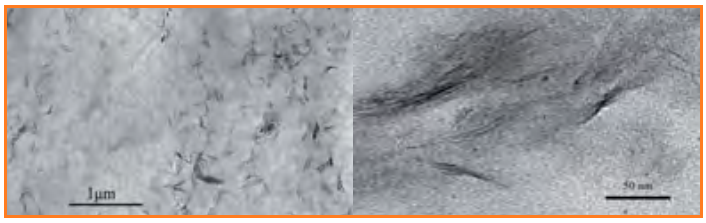

Figure 25 - Clichés de microscopie électronique à transmission, à deux grossissements, d'une matrice d'amidon plastifié renforcée par une argile modifiée par de l'amidon cationique [22].

Recherche de formulations intumescentes pour les biocomposites et nano-biocomposites

La particularité des formulations intumescentes qui ont été étudiées réside dans le fait que la phase de renfort est sélectionnée de façon à participer à la protection au feu du matériau [24].

En effet, un système intumescent est un système qui, sous l'action d'un flux de chaleur, développe une structure multicellulaire expansée qui va limiter les transferts de matière et de chaleur entre la flamme et le polymère, et permettre ainsi d'interrompre le cycle de combustion des matériaux. Ces systèmes sont généralement constitués d'une source acide, d'une source de carbone et d'un agent gonflant. La libération d'acide par la source acide se produit

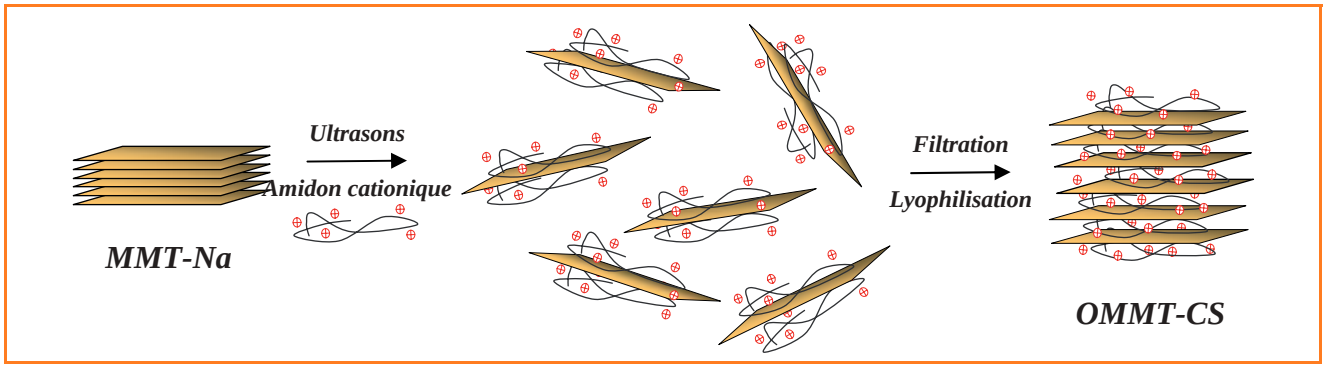

Figure 24 - Représentation schématique de la modification de la montmorillonite en présence d'amidon cationique.

généralement vers 250 °C, et il s'en suit une réaction entre la source acide et la source de carbone conduisant à la formation d'une structure carbonée aromatique condensée. La libération rapide de gaz liée à la dégradation de l'agent gonflant conduit à l'expansion de la structure carbonée.

Il a été montré que l'utilisation de différentes biosources de carbone (lignine, amidon, kératine ou cellulose) peut jouer un rôle à la fois dans le mécanisme de renforcement des propriétés mécaniques et d'amélioration des propriétés feu [24]. La formulation utilisant l'amidon en tant que source de carbone présente les meilleures performances en termes de propriétés feu. Un travail se poursuit sur l'amélioration de la compatibilité entre l'amidon et la matrice de poly(acide lactique) [25], de manière à renforcer les propriétés mécaniques tout en maintenant les propriétés feu. À cette fin, plusieurs voies sont explorées : la modification chimique de l'amidon (en particulier par acétylation), la plastification de l'amidon, l'utilisation de nanocharges, et enfin l'utilisation de fluides supercritiques (en particulier du CO_2) au cours du procédé de mise en œuvre des matériaux.

La durabilité des matériaux polymères

Un véritable challenge consiste non seulement à prévoir mais aussi à contrôler la durabilité du matériau polymère en fonction de l'application envisagée (polymères oxodégradables, biodégradables, biocomposites, nano-biocomposites…).

En effet, ces nouveaux polymères réputés plus respectueux de l'environnement présentent souvent les inconvénients de leurs avantages, à savoir des durabilités trop courtes qui limitent fortement leurs champs d'application. Il s'agira alors de comprendre leur évolution en cours d'usage afin de prévoir leur durée de vie pour l'adapter à l'usage visé.

De plus, l'évolution moléculaire liée au photovieillissement rend problématique la notion de biodégradabilité mesurée sur le seul système de départ et non à toutes les étapes de son évolution. Dans ce contexte, la notion de durabilité prend un sens nouveau lié au caractère environnemental de la question et fait donc dorénavant référence à la notion de durabilité globale qui doit prendre en compte l'ensemble des mécanismes de dégradation (biodégradation et photodégradation). Ceci nécessite de considérer l'inter-relation photo/biodégradation.

Par ailleurs, l'objectif (et non des moindres) est d'arriver à asservir au mieux la durabilité d'usage au temps nécessaire au renouvellement de la ressource première.

Inter-relation photo/biodégradation

La recherche qui a été entreprise sur les relations structure/durabilité porte sur deux séries de polymères biodégradables [26] : d'une part sur le poly(ε-caprolactone) et le poly(butylène adipate-*co*-téréphtalate) (voir précédemment), polymères hydrolysables d'origine fossile (pétrochimique), et d'autre part sur le poly(acide lactique), considéré comme issu de ressources renouvelables.

Il a en effet été montré que la structure chimique de ces polymères détermine leur évolution en photovieillissement. Ainsi sous irradiation UV, le poly(acide lactique) subit des coupures de chaînes de façon très prédominante, conduisant à une diminution importante des masses molaires. En revanche, un mécanisme de recombinaison de chaînes conduit à la réticulation des copolyesters. Ces évolutions sont clairement mises en évidence par des mesures de viscoélasticité à l'état fondu [27-29] (*figure 26*).

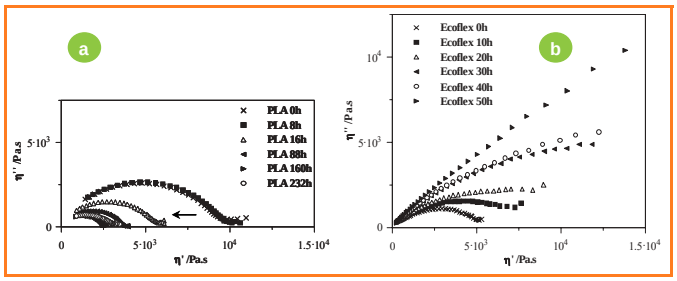

Figure 26 - Évolution de la viscoélasticité à l'état fondu (diagrammes de Cole-Cole) après photovieillissement accéléré pendant des durées variables : a) poly(acide lactique) ; (b) copolyester poly(butylène adipate-*co*-téréphtalate) [29].

Au regard de ces premiers résultats, il est apparu indispensable de disposer de polymères biodégradables de structure chimique et morphologie parfaitement contrôlées et déterminées afin de conduire une étude approfondie de la relation structure/réactivité (durabilité) photochimique ; à cette fin, une série de copolyesters aliphatique/cycloaliphatique/aromatique a été développée en collaboration avec l'Université de Bologne [30].

Si des coupures de chaînes sous l'action de la lumière en cours d'usage paraissent *a priori* favorables à l'attaque par les micro-organismes et donc à la biodégradation du polymère, la rigidification du matériau par un processus de réticulation pose questions. Toutefois, les processus de phototransformation génèrent des groupements chimiques d'oxydation (OH, CO) modifiant fondamentalement l'hydrophilie et la physico-chimie de surface du film (augmentation nette de la mouillabilité à l'eau mesurée) et globalement favorables à un processus de biodégradation. En définitive, ce projet montre la nécessité de développer un outil d'analyse intégrée de la durabilité globale basé sur un test respirométrique, offrant la possibilité de mesurer la biodégradation et photodégradation *in situ*. Ce dispositif est en cours de développement dans le cadre d'une collaboration industrielle.

Élaboration d'éco-matériaux à durabilité (durée de vie) maîtrisée

Un type de biocomposite complémentaire de ceux examinés précédemment a été développé : il est basé sur une matrice de poly(acide lactique) dans laquelle sont incorporées des farines de bois [29]. Le caractère renforçant de ces charges est clairement mis en évidence en comparant la réponse viscoélastique des biocomposites à celle de la matrice pure (*figure 27*) : une différence de plus d'une décade sépare leurs modules de conservation.

L'intérêt de ce type de charges est que l'on peut jouer sur un grand nombre de facteurs pour ajuster la durabilité (durée de vie) du matériau à l'application envisagée. Parmi ceux-ci, citons : le choix de l'essence de bois, le taux de matière extractible, les traitements thermiques préalables des farines de bois (rétification, procédé développé par le centre SPIN de l'École des Mines de Saint-Étienne [31]), la granulométrie des charges. La modification de la physico-chimie de surface influence non seulement les propriétés de renfort, mais également la biodégradabilité (hydrophobie) et la photodégradabilité des biocomposites [32].

Un autre exemple concerne les travaux sur les matériaux biocomposites à base céréalière, qui sont conduits dans l'esprit de couvrir le cycle de vie complet des matières étudiées : depuis la sélection génétique des céréales jusqu'à

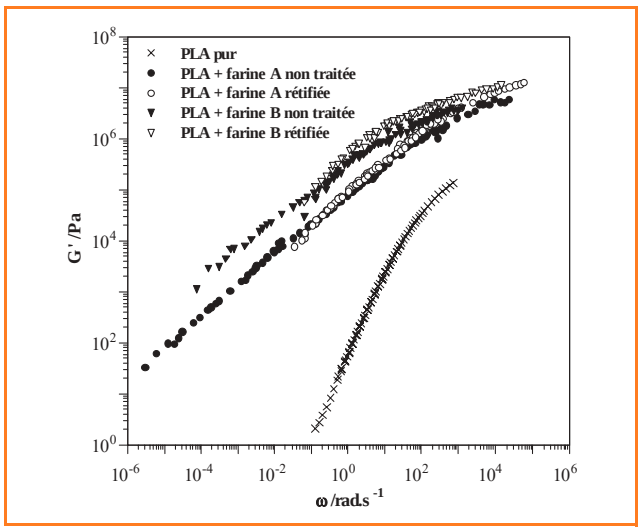

Figure 27 - Comparaison des courbes maîtresses de la matrice de poly(acide lactique) pur avec celles des biocomposites pour une température de référence de 180 °C.

leur production et utilisation en tant que matériaux, sans oublier une analyse complète de leurs conditions de mise en œuvre et de leur durabilité globale [33]. L'idée est de choisir les conditions d'obtention nécessaires du biomatériau à base céréalière pour une durabilité choisie depuis la sélection initiale de la variété jusqu'à l'obtention d'un film souple (*figure 28*) dont le champ d'applications va de l'agriculture au secteur de l'emballage.

Pour finir, une remarque intéressante est que l'objectif assigné est la valorisation globale des ressources naturelles. Il implique donc l'extraction des produits valorisables en préalable à l'utilisation d'agromatériaux (fibres naturelles, pailles) en substitution des ressources fossiles. Une étude récente sur les coques de cacao en fournit un bon exemple. À l'issue de l'extraction de composés volatils et non volatils identifiés d'intérêt pour le secteur des cosmétiques (voir l'article de Françoise Silvestre *et al.* page 28), il a été montré que l'édifice ligno-cellulosique résiduel peut être valorisé en application biocomposite. Il semble que la phase préalable d'extraction rende plus accessible la structure macromoléculaire et donc soit de nature à améliorer l'interface matrice polymère/renfort et par voie de conséquence les propriétés mécaniques du biocomposite.

Figure 28 - Étude de la dégradation d'un film biosourcé.

Conclusions

Les exemples sélectionnés ici montrent la diversité des efforts de recherche menés sur les matériaux polymères dans la perspective de les inscrire dans la problématique du développement durable. Il est intéressant, et sans doute agréable, de souligner que huit écoles de la Fédération se sont spontanément impliquées dans cet article.

Comme il est de mise en science des matériaux, beaucoup des travaux présentés sont fortement transdisciplinaires (biochimie, chimie macromoléculaire, physico-chimie, génie des procédés, etc.) et largement finalisés. Ils font appel à de nombreux partenariats avec le monde industriel ou professionnel et s'inscrivent souvent dans le cadre d'actions concertées françaises et européennes.

Références

[1] Halary J.L., Lauprêtre F., *De la macromolécule au matériau polymère*, Belin, collection Échelles, **2006**.

[2] Projet Mabiolac (« Production de matériaux composites biodégradables à base d'acide lactique »), Interreg III, **2004-2008**.

[3] Caillol S., communication personnelle.

[4] Giardi C., Lapinte V., Charnay C., Robin J.J., *Reactive and Functional Polymers*, **2009**, *69*, p. 643.

[5] Matsumura S., Enzymatic synthesis of polyesters *via* ring-opening polymerization, *Advances in Polymer Science*, **2006**, *194*, p. 95.

[6] Albertsson A.-C., Srivastava R.K., Recent developments in enzyme-catalyzed ring-opening polymerization, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2008**, *60*, p. 1077.

[7] Oztürk H., Pollet E., Hébraud A., Avérous L., Lipase catalyzed synthesis of biopolyester and related clay-based nanohybrids, BIOPOL 2009, 31 sept.-2 oct. **2009**, Alicante, Espagne.

[8] Kumar A., Gross R., *Candida antartica* lipase B catalyzed polycaprolactone synthesis: effects of organic media and temperature, *Biomacromolecules*, **2000**, *1*, p. 133.

[9] Cordier P., Tournilhac F., Soulié-Ziakovic C., Leibler L., Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly, *Nature*, **2008**, *451*, p. 977.

[10] Zovi O., Valorisation de l'huile de lin pour l'élaboration de nouveaux matériaux selon un procédé sans COV, Thèse de doctorat, INSA de Rouen, **2009**.

[11] Hablot E., Zheng D., Bouquey M., Avérous L., Polyurethanes based on castor oil: kinetics, chemical, mechanical and thermal properties, *Macromolecular Materials & Engineering*, **2008**, *293*, p. 922.

[12] Avérous L., Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review, *Journal of Macromolecular Science, Polymer Reviews*, **2004**, *44*, p. 231.

[13] Morard M., Vaca-Garcia C., Stevens M., Van Acker J., Pignolet O., Borredon E., Durability improvement of wood by treatment with methyl alkenoate succinic anhydrides (M-ASA) of vegetable origin, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **2007**, *59*, p. 103.

[14] Pignolet O., Optimisation de la durabilité de bois d'œuvre (classe d'emploi 4) à l'aide d'anhydrides alkényles succiniques d'origine végétale, Thèse de doctorat, INP Toulouse, **2008**.

[15] Gibiat V., Selmer J., Halary J.L., Procédé de traitement de bois à porosité ouverte par polymérisation *in situ* de résines époxy-amine, Brevet FR 2863540, **2005** ; extension internationale EP 1694478, **2006**.

[16] Dubrisay D., Modification de bois en vue d'utilisation en facture instrumentale, Thèse de doctorat, Université Paris 6, **2008**.

[17] Avérous L., Fringant C., Moro L., Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites, *Polymer*, **2001**, *42*, p. 6571.

[18] Avérous L., Cellulose-based biocomposites: comparison of different multiphasic systems, *Composite Interfaces*, **2007**, *14*, p. 787.

[19] Le Digabel F., Avérous L., Effects of lignin content on the properties of lignocellulose-based biocomposites, *Carbohydrate Polymers*, **2006**, *66*, p. 537.

[20] Bordes P., Pollet E., Avérous L., Nanobiocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems, *Progress in Polymer Science*, **2009**, *34*, p. 125.

[21] Bordes P., Pollet E., Bourbigot S., Avérous L., Structure and properties of PHA/clay nano-biocomposites prepared

by melt intercalation, *Macromolecular Chemistry & Physics*, **2008**, *209*, p. 1473.
[22] Chivrac F., Pollet E., Schmutz, M., Avérous L., New approach to elaborate exfoliated starch-based nano-biocomposites, *Biomacromolecules*, **2008**, *9*, p. 896.
[23] Chivrac F., Gueguen O., Pollet E., Ahzi S., Makradi A., Avérous L., Micromechanical modeling and characterization of the effective properties in starch based nano-biocomposites, *Acta Biomaterialia*, **2008**, *4*, p. 1707.
[24] Reti C., Casetta M., Duquesne S., Bourbigot S., Delobel R., Flammability properties of intumescent PLA including starch and lignin, *Polymer for Advanced Technologies*, **2008**, *19*, p. 628.
[25] Schwach E., Six J.L., Avérous L., Biodegradable blends based on starch and poly(lactic acid): comparison of different strategies and estimate of compatibilization, *Journal of Polymers and the Environment*, **2008**, *16*, p. 286.
[26] Askanian H., Durabilité de biomatériaux, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, **2010**.
[27] Commereuc S., Gonon L., Gardette J.L., Verney V., Melt viscoelastic as a tool to study polymer potooxidation, *Proc. XIIIth Int. Congress on rheology*, British Society of Rheology Ed., Cambridge, **2000**.
[28] Verney V., Commereuc S., Molecular evolution of polymers through photoageing: a new *in-situ* viscoelastic technique, *Macromol. Rapid Commun.*, **2005**, *26*, p. 868.
[29] Gaudin S., Commereuc S., Verney V., Guyonnet R., Govin A., Durabilité de composites bois-polymères biodégradables, *Matériaux et Techniques*, **2007**, *95*, p. 143.
[30] a) Berti C., Celli A., Marchese P., Barbiroli G., Di Credico F., Verney V., Commereuc S., *Eur. Polym. J.*, **2008**, *44*, p. 3650 ; b) Berti C., Celli A., Marchese P., Barbiroli G., Di Credico F., Verney V., Commereuc S., *Eur. Polym. J.*, **2009**, *45*, p. 2402.
[31] Brevet FR2604942, **1985**.
[32] Gaudin S., Étude des interfaces sur la photostabilité des composites polymères biodégradables et charges d'origine naturelle, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, **2008**.
[33] Consortium CEREMAT (CEREales pour MATériaux à propriétés contrôlées) en partenariat avec le pôle de compétitivité Céréales Vallée.

J.-L. Halary

Jean Louis Halary (*coordinateur*) est professeur et directeur du recrutement à l'ESPCI ParisTech[1]. À l'issue d'une formation universitaire dans les universités de Limoges et Bordeaux 1, il a rejoint l'ESPCI en 1972 pour se spécialiser en polymères et préparer un Doctorat d'État sur un poste d'assistant. Successivement maître-assistant puis maître de conférences, il a été nommé professeur en 1990.
Luc Avérous est professeur et **Éric Pollet** maître de conférences à l'ECPM Strasbourg[2].
Marie-Élisabeth Borredon et **Carlos Vaca-Garcia** sont professeurs à l'ENSIACET Toulouse[3].
Serge Bourbigot est professeur et **Sophie Duquesne** maître de conférences à l'ENSC Lille[4].
Bernard Boutevin est professeur et **Sylvain Caillol** ingénieur de recherche à l'ENSC Montpellier[5].
Claude Bunel est professeur et **Laurence Lecamp** maître de conférences à l'INSA Rouen[6].
Sophie Commereuc est professeur et **Vincent Verney** chargé de recherche à l'ENSC Clermont-Ferrand[7].
Ludwik Leibler et **François Tournilhac** sont directeurs de recherche et **Corinne Soulié-Ziakovic** maître de conférences à l'ESPCI ParisTech[8].

[1] ESPCI ParisTech, Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Milieux dispersés, UMR UPMC-CNRS-ESPCI 7615, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.
Courriel : jean-louis.halary@espci.fr
[2] ECPM Strasbourg, Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies, EAc 4379, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2.
[3] ENSIACET Toulouse, Laboratoire de Chimie agro-industrielle, UMR INRA-INPT-ENSIACET 1010, 4 allée Émile Monso, BP 44362, 31432 Toulouse Cedex 4.
[4] ENSC Lille, Laboratoire de Structure et Propriétés de l'État Solide, UMR Lille-1-CNRS 8008, rue Dimitri Mendeleïev, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex.
[5] ENSC Montpellier, Laboratoire d'Ingénierie et Architecture macromoléculaire, Institut Charles Gerhardt, UMR 5253, 8 rue de l'École Normale, 34090 Montpellier.
[6] INSA Rouen, Laboratoire Polymères, Biopolymères, Surfaces, FRE CNRS 3101, place Émile Blondel, 76131 Mont Saint-Aignan Cedex.
[7] ENSC Clermont-Ferrand, Laboratoire de Photochimie moléculaire et macromoléculaire, UMR 6505, Ensemble scientifique des Cézeaux, 24 avenue des Landais, BP 187, 63174 Aubière Cedex.
[8] ESPCI ParisTech, Laboratoire Matière molle et Chimie, UMR ESPCI-CNRS 7167, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.