



Cérémonie de réception des nouveaux membres – Le 23 juin 2015

Les polymères dans tous leurs états

Ludwik LEIBLER

Les polymères ont marqué le XXe siècle. Les plastiques, les caoutchoucs, les adhésifs et les peintures sont faits de ces longues chaînes d'atomes reliés chimiquement. Les polymères jouent également un rôle déterminant dans le développement des nouvelles technologies, qu'il s'agisse du cinéma, de l'électronique, de l'hygiène ou de l'informatique. Sous la pression des enjeux énergétiques et environnementaux, le XXIe siècle appelle à de nouvelles révolutions. La maîtrise des liaisons chimiques temporaires peut conduire à des matériaux et formulations présentant des propriétés inédites. Ainsi en 2011, au laboratoire Matière Molle et Chimie de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles, nous avons conçu les vitrimères, une nouvelle classe de matériaux organiques. C'est de cette découverte toute récente que je me propose de vous entretenir brièvement.

Le nom « vitrimère » que nous avons choisi, évoque le verre et son archétype, la silice amorphe. Dans la silice amorphe, des atomes de silicium et d'oxygène sont liés par des liaisons covalentes et forment un réseau très solide insoluble dans un solvant non réactif. Cependant la silice est malléable à chaud. Le verrier peut la travailler à la flamme, sans régulation de température et sans moule. Ceci est possible car le verre de silice passe d'un état liquide à un état solide de façon très progressive, avec une viscosité qui suit une simple loi d'Arrhenius. Ce comportement est tout à fait inhabituel. L'immense majorité des composés inorganiques et tous les composés organiques sans exception dont les polymères, présentent, au voisinage de la transition vitreuse, une viscosité qui augmente brusquement lors du refroidissement suivant une variation plus rapide que décrit par une loi d'Arrhenius. Cette solidification abrupte, où un tout petit changement de densité fige la dynamique des atomes sans donner lieu à cristallisation, a constitué pendant des années un défi majeur que la physique statistique des systèmes désordonnés a relevé avec brio.

Mais alors comment expliquer que la vitrification de la silice obéisse à une loi en apparence si simple ? Comment est-il possible de concilier insolubilité et fluidité ? Peut-on concevoir un matériau organique qui se comporte comme la silice amorphe ?

J'ai imaginé une transition vitreuse qui consiste à figer lors du refroidissement la topologie d'un réseau moléculaire comportant des liaisons échangeables. Grâce aux réactions d'échange, les atomes peuvent changer de partenaires sans jamais être isolés. Déformé, le réseau se réorganise et relâche la contrainte mécanique sans diminuer le nombre total des liens ni la fonctionnalité moyenne des nœuds le constituant. Le temps d'échange détermine le temps de relaxation des contraintes. Si ce temps est long par rapport au temps d'observation, le réseau semble figé, la contrainte ne se relâche pas et le matériau se comporte comme un solide élastique. Si ce temps d'échange est court, on constate que, sous l'effet de la contrainte, le système coule comme un liquide. Les réactions d'échange étant thermoactivées, la viscosité varie selon la loi d'Arrhenius lors de la solidification. La vitesse et l'énergie d'activation peuvent être contrôlées à l'aide d'un catalyseur. Cependant, quel que soit la température, le réseau vitrimère reste intègre et insoluble même en bon solvant. Le vitrimère se comporte donc comme le verre de silice !



Dans le monde des polymères, les vitrimères constituent une nouvelle classe puisqu'ils sont les seuls à combiner les propriétés propres aux thermodurcissables, tels la bakélite, les résines époxy ou le caoutchouc, et aux thermoplastiques, tels le polystyrène ou le polyéthylène. En effet, ils sont insolubles comme les thermodurcissables et présentent la même résistance mécanique et chimique. Mais ils sont également façonnables à chaud et recyclables comme les thermoplastiques.

Avec François Tournilhac et nos thésards Damien Montarnal et Mathieu Capelot nous avons synthétisé les premiers vitrimères à partir de résines epoxy standard dans lesquels nous avons ajouté du zinc pour catalyser efficacement les réactions d'échange par transestérification. Par la suite, dans d'autres laboratoires à travers le monde, en collaboration ou en concurrence, d'autres ingrédients et réactions d'échange ont été mis au point. De plus, des vitrimères cristallisables ou cristaux liquides ont vu le jour, élargissant encore le domaine des investigations et applications potentielles.

Peu coûteux et faciles à fabriquer, recyclables et autoréparables, les vitrimères pourraient intervenir dans de nombreuses applications industrielles, notamment dans l'automobile, l'aéronautique, le bâtiment, l'électronique et les loisirs.

Le principe de la relaxation des contraintes par des liens échangeables, à la base du concept des vitrimères, a inspiré une excursion dans un tout autre domaine. Nous avons obtenu une adhésion très résistante entre deux gels en étalant à la surface une solution aqueuse de nanoparticules : celles-ci se lient aux gels par adsorption, tandis que les polymères des gels lient les particules entre elles. Ainsi un « réseau de liens échangeables » se forme à l'interface. Tout départ d'une unité adsorbée sur la particule est compensé par l'arrivée d'une autre sans affecter le nombre de liens. C'est donc le même principe de relaxation des contraintes qui permet dans le cas présent d'obtenir une adhésion efficace.

Audacieusement, nous avons déclaré que les tissus biologiques se comportent comme les gels. Appliquée sur la peau d'un rat, la solution de nanoparticules de silice a permis de fermer une lésion profonde en quelques secondes et d'obtenir une cicatrisation complète et esthétique. Sur un foie sectionné, elle a permis de coller une membrane mettant fin à l'hémorragie ; enfin sur un cœur battant, elle a permis de fixer un dispositif médical révélant le potentiel de cette méthode pour délivrer des médicaments ou renforcer des tissus. Ce procédé d'adhésion simple et efficace, même dans des situations où la médecine est aujourd'hui plutôt démunie, fait rêver les cliniciens.

Ces deux exemples de recherches récentes sont révélateurs du parcours d'un chercheur qui ne cesse de traverser les frontières. Tout d'abord, j'ai franchi le rideau de fer grâce aux passeurs bienveillants de cette Compagnie, Y. Quéré, A. Abragam et P.G. de Gennes. Ensuite, j'ai enjambé les barrières entre les disciplines, physique, chimie et aujourd'hui un peu la médecine. Enfin, j'ai traversé le pont entre la recherche très fondamentale et la pratique industrielle dans les deux sens.



À chaque franchissement de frontières, j'ai eu la chance de travailler avec des personnes de très grande valeur, collaborateurs créatifs et fidèles, étudiants talentueux et industriels visionnaires, qui souvent sont devenus des amis. Je dois également beaucoup aux membres de cette Compagnie qui m'ont inspiré et dont j'admire les travaux. Je suis très heureux d'être parmi vous et de pouvoir, chaque mardi, voyager dans des contrées différentes.