

FORMULATION DES COMPOSÉS SILICONÉS ET FLUORÉS

Ouvrage coordonné par
Pierre Lanteri et Claire Bordes


EDP
SCIENCES

sfc
Groupe Formulation

chimie | matériaux

FORMULATION DES COMPOSÉS SILICONÉS ET FLUORÉS

Coordonné par Pierre Lanteri et Claire Bordes



17, avenue du Hoggar
Parc d'activités de Courtabœuf, BP 112
91944 Les Ulis Cedex A, France



ISBN : 2-86883- 770-0

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

© EDP Sciences 2004

Sommaire

Préface Pierre LANTERI...	3
Silicones et composés fluorés : des produits aux propriétés d'usage Gilbert SCHORSCH	5
Les polymères fluorés Bernard BOUTEVIN, Bruno AMEDURI.....	22
Propriétés des tensio-actifs fluorés : comparaison avec les systèmes hydrogénés Marie-José STEBE.....	41
Les polymères siliciés Bernard BOUTEVIN, F. GUIDA-PIETRASANTA, A. ROUSSEAU.....	56
Pourquoi introduire de la silice dans les huiles ou les gommés de polydiméthylsiloxanes ? Jean-Pierre COHEN ADDAD.....	59
Emulsions silicones filmogènes Michel FEDER.....	68
Silanes, siloxanes, silicone resins – Tailor-made for self-priming decorative coatings Albert HAUSBERGER.....	83
Factors influencing the treatment of paper with fluorochemical surfactants for grease-proof applications Robert PELTON.....	99
Modification de charges minérales par fluoration Alain DEMOURGUES.....	103
Mécanismes d'adhésion et contrôle de l'adhérence pour les matériaux très déformables Costantino CRETON, G. JOSSE, A. CHICHE.....	110
Les mastics siliconés : formulation et performances François DE BUYL, D. HOCHEREAU, P. DESCAMPS, P. LEEMPOEL.....	120
Une colle silicone à prise rapide, est-ce possible ? Alain POUCHELON.....	132

Rôle des composés hautement fluorés dans la formulation de substituts du sang et dans celle d'agents de contraste pour le diagnostic par échographie Jean G. RIESS.....	141
Stabilisation of protein-containing water-in-oil emulsions Muxin LIU, E. PACARD, A.M. RAGHEB, P.M. ZELISKO, M.A. BROOK.....	152
Les silicones dans les produits de coiffage : silicones phénylées et formulation de produits de brillance Françoise PATAUT, Claude DUBIEF.....	163
Contrôle de la rhéologie de PDMS linéaires chargés à la silice J.N. PAQUIEN, J. GALY, J.F. GERARD, A. POUCHELON, J.M. PUJOL.....	184
Nanocapsules à base de cyclodextrines perfluorées : rôle potentiel pour le transport d'oxygène Malika SKIBA-LAHIANA, Mohamed SKIBA.....	192
Photopolymérisation de revêtements silicones Edouard MASUREL.....	201
Activités dans la chimie du fluor au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire UMR-CNRS 5076 Bernard BOUTEVIN, B.AMEDURI, F. GUIDA-PIETRASANTA, A. ROUSSEAU....	204
Index des sujets.....	207
Les Cahiers de Formulation : sommaires des volumes précédents.....	210

Préface

La formulation traite de la matière « dans tous ses états » ; elle est l'exemple même d'une démarche multidisciplinaire où la transversalité des éclairages scientifiques est indispensable pour concevoir des produits à finalité industrielle dont la valeur ajoutée réside souvent dans une grande technicité qui elle-même prend sa source dans la recherche fondamentale.

Ainsi Chimie, Physicochimie et Génie des Procédés se retrouvent-ils dans une approche globale qui va du principe actif à la propriété d'usage en contrôlant la mise en œuvre via le procédé.

« Les industriels ne vendent plus des produits mais des propriétés d'usage. Les chercheurs décrivent, en général de façon correcte, la relation entre structure et caractéristiques physicochimiques des matières premières et des additifs d'une formulation. De leur côté, les industriels passent directement, de manière plutôt empirique et laborieuse, de la structure aux propriétés d'usage et aux performances des formulations qu'ils vendent.

Des progrès significatifs dans la formulation des produits ne viendront que lorsque industriels et universitaires, ensemble, sauront bien expliquer et maîtriser les relations entre caractéristiques physicochimiques des matières premières et des additifs utilisés, d'une part, et propriétés d'usage et performances des formulations préparées, d'autre part. »

Dans le cadre des Entretiens Jacques Cartier, le Groupe Formulation de la Société Française de Chimie a organisé à Lyon en 2002 les « 9es Journées de Formulation » ; cette manifestation a permis de rassembler Universitaires et Industriels souhaitant faire le point sur un thème majeur de la formulation :

« Formulation des composés siliconés et fluorés : concurrence ou complémentarité ? ».

Si l'on aborde la comparaison silicones/fluorés, outre les analogies en matière de développement industriel, celle-ci met en évidence des points communs mais aussi des différences majeures. La faiblesse des interactions intermoléculaires est la source des propriétés spécifiques de ces matériaux techniques : bonne solubilité et perméabilité aux gaz, à l'origine de leurs applications dans le domaine médical par exemple, et bonne aptitude à la déformabilité, à l'origine de l'utilisation des fluorocarbures comme gaz frigorigènes ou de celle des silicones comme joints d'étanchéité.

Ce colloque a permis de comparer les propriétés de ces deux familles de spécialités aux domaines d'applications très riches. Les conférenciers internationaux, Industriels et Universitaires réunis, ont su faire partager leur expérience sur : les propriétés tensioactives, la formulation d'émulsions, le traitement des surfaces (hydrofugation, anti-taches), le contrôle de l'adhérence (mastics, anti-adhérence), les applications cosmétiques et biomédicales.

La rencontre de chercheurs et d'ingénieurs issus de secteurs d'activité différents, la confrontation des méthodologies employées a su favoriser les échanges entre les spécialistes de différents domaines, les fournisseurs d'équipement et les étudiants ou jeunes diplômés.

Je tiens à remercier le Comité Scientifique présidé par Gilbert Schorsch pour la qualité de son travail ainsi que l'ensemble du Comité d'Organisation que j'ai eu l'honneur d'animer et plus particulièrement le personnel du Laboratoire de Chimiométrie et les étudiants du DESS Chimie et Génie de la Formulation de Lyon qui ont su rendre ces journées particulièrement attractives.

Pierre LANTERI
Professeur à l'Université Lyon1
Directeur de l'UMR CNRS 5180 des Sciences Analytiques
Membre du Bureau du Groupe Formulation de la SFC

Silicones et composés fluorés : des produits aux propriétés d'usage

G. SCHORSCH

UIC-Ile de France, Le Diamant A, 92909 Paris-la-Défense

1. INTRODUCTION

Avant de pouvoir faire des comparaisons, il est nécessaire de présenter respectivement les silicones et les composés fluorés. Cet article comporte donc trois parties :

- 1) **Le PDMS (Polydiméthylsiloxane) est le polymère de base de près de 80% du tonnage des silicones** vendus par l'industrie. Il constitue donc un bon exemple pour expliquer à des étudiants les objectifs de la formulation. C'est d'ailleurs à eux que j'ai pensé, en priorité, en préparant cet article.
- 2) **Le PTFE (Polytétrafluoroéthylène) est aussi le polymère fluoré le plus utilisé dans l'industrie.** Il était donc normal de le comparer directement au PDMS, avant d'engager une comparaison plus large entre silicones et composés fluorés.
- 3) Dans la troisième partie, je commencerai à répondre à la question **de la complémentarité ou de la concurrence**, qui est au cœur de nos Journées. Je me concentrerai, bien entendu, sur les applications qui ne seront pas traitées dans nos sessions successives: traitements de surface, contrôle de l'adhésion, applications cosmétiques et médicales.

Un fil conducteur me servira de guide tout au long de ce texte: **les industriels ne vendent plus des produits mais des propriétés d'usage.**

Les enseignants décrivent, en général de façon correcte, la relation entre structure et caractéristiques physico-chimiques des matières premières et des additifs d'une formulation.

De leur côté, les industriels passent directement, de manière plutôt empirique et laborieuse, de la structure aux propriétés d'usage et aux performances des formulations qu'ils vendent.

Pour ma part, je reste convaincu que des progrès significatifs dans la formulation des produits ne viendront que lorsque industriels et universitaires, ensemble, sauront bien expliquer et maîtriser les **relations entre caractéristiques physico-chimiques des matières premières et des additifs utilisés**, d'une part, **et propriétés d'usage et performances des formulations préparées**, d'autre part (Fig. 1).

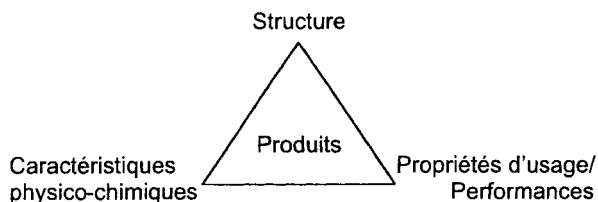


Figure 1.

2. LES POLYDIMETHYLSILOXANES (PDMS)

Une représentation de la **conformation du PDMS** est donnée sur la figure 2 :

- un squelette minéral, formé d'une alternance d'atomes de silicium et d'oxygène,
- deux greffons méthyle sur chacun des atomes de Si.

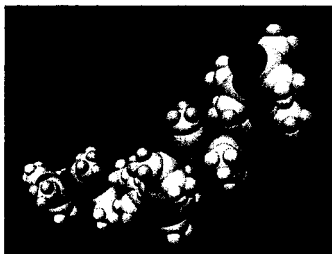


Figure 2. Conformation du PDMS.

Pour vous faire découvrir les propriétés physico-chimiques des PDMS, je vous propose de revenir aux fondamentaux, comme on dit actuellement, et **d'ausculter la formule du PDMS simultanément à trois niveaux** :

- 1) au niveau **atomique** d'abord, en comparant la nature des liaisons Si-O et Si-C,
- 2) au niveau **moléculaire** ensuite, en examinant la composition du monomère,
- 3) au niveau **macromoléculaire** enfin, en décrivant le comportement de la chaîne de polymère.

Au niveau atomique d'abord, nous avons une **liaison Si-O iono-covalente plus forte que la liaison Si-C**. Elle est due à l'électronégativité plus grande de l'oxygène, comparativement à celle du carbone.

Cette liaison à dominante ionique (53% d'ionicité) explique le comportement spécifique des silicones à savoir :

- une **bonne stabilité thermique** (jusqu'à 250/300°C)
- mais une **sensibilité aux acides**, électro-attracteurs, et **aux bases**, électro-donneuses. Le PDMS n'est donc **stable qu'aux pH neutres**, dans les liquides physiologiques par exemple. Mais cette réactivité aux acides et aux bases permet

non seulement de **polymériser** facilement des **oligomères**, éventuellement fonctionnalisés, mais aussi de **dépolymériser** c'est-à-dire de recycler facilement le polymère formé. Elle a comme inconvénient majeur la formation et la présence systématique d'oligomères dans le PDMS par "**back-biting**".

Au niveau du monomère ensuite, nous avons affaire à un monomère **ambivalent**, par suite de la coexistence, dans la même molécule :

- de **deux groupements méthyle**, hydrophobes, fixés sur un même atome de silicium
- et d'un **dipôle local Si-O**, de **moment électrique** relativement **élevé**, mais donnant un **moment dipolaire résultant** relativement **faible**, compte tenu de la symétrie de la molécule et de sa mobilité, comme nous le verrons ultérieurement.

Quelles sont les deux conséquences de cette ambivalence ?

- Ne se trouvant à l'aise nulle part, le monomère a tendance à migrer et à se localiser aux interfaces des milieux dans lesquels il se trouve.

Notons enfin qu'**au niveau macromoléculaire**, le **PDMS est très flexible**, pour trois raisons principales :

- distances interatomiques Si-O > C-C,
- angle de valence Si-O-Si, (140°C), plus ouvert que l'angle C-C-C, (110°C),
- faible encombrement stérique sur la chaîne, par suite de l'absence de substituants sur l'oxygène et de la faible taille des 2 substituants CH₃ sur l'atome de Si.

Le moment dipolaire moyen est donc très faible, et le moment dipolaire local est écranté par les deux substituants CH₃, avec, pour conséquence, des **interactions intermoléculaires extrêmement faibles**.

La combinaison de cette flexibilité et de cette faiblesse des interactions moléculaires conduit à une **macromolécule de PDMS d'une grande mobilité**

Parmi les **conséquences essentielles de cette grande mobilité**, retenons en priorité :

- Des **températures "critiques" très basses** : Pour réduire ou « geler » cette mobilité, c'est-à-dire pour « solidifier » ce liquide macromoléculaire, il faut descendre à des températures très basses. Le PDMS est le polymère qui a la température de transition vitreuse (T_g), la plus basse de tous les polymères. On doit descendre à -120°C pour atteindre la transition liquide/verre. Ce qui est parfois noté comme la température de cristallisation vers -50°C n'est certainement qu'une transition hélice/pelote de la molécule dans ce liquide ;
- Les **faibles viscosité et tension superficielle** (21 mN/m, soit presque 4 fois moins que pour l'eau),
- ainsi que la **bonne déformabilité**, en traction ou en compression de cette macromolécule,

Voyons à présent comment les propriétés physico-chimiques essentielles, que nous venons de décrire, permettent de comprendre et d'anticiper les propriétés d'usage.

Disons que ces propriétés physico-chimiques, parfois contradictoires, conduisent à des propriétés d'usage très spécifiques. Celles-ci sont liées, entre autres, au comportement particulier du PDMS vis-à-vis de la température et aussi de l'eau.

- Depuis la T_g et certainement depuis la " T_c ", jusqu'à sa température de décomposition vers 250/300°C, le PDMS est à l'état de **liquide macromoléculaire**. Dans cette plage de température, aucune transition de phase ne conduit à des modifications majeures de ses principales constantes physiques. Conductibilité thermique, résistivité, compressibilité et viscosité n'évoluent que très faiblement. Cela explique pourquoi les PDMS se sont imposés comme fluides hydrauliques ou diélectriques.
Pour vous convaincre de l'importance pratique d'une grande plage de température d'utilisation j'ai retenu **deux exemples** :
- Le premier concerne l'accident mortel de la **navette Challenger** il y a une quinzaine d'années. La commission d'enquête a conclu que l'explosion résultait de la défaillance d'un joint sur l'un des réservoirs d'hydrogène du réacteur de la fusée. Comme le tir était programmé en avril, les techniciens avaient monté des joints en polysulfure. Malheureusement, dans la nuit précédant le tir, la température était descendue à -12°C. L'économie du **remplacement des joints traditionnels en silicones par des polysulfures** s'est avérée **fatale pour les cosmonautes**.
- Un deuxième exemple pratique montre la **faible sensibilité des silicones aux fluctuations de température**. Par suite de leur plus grande mobilité, les élastomères silicones ont, à température ambiante, une moindre résistance à la traction, par rapport aux élastomères traditionnels. Mais dès 80°C les performances des silicones dépassent celles des élastomères traditionnels (Fig. 3). Ce qui explique, par exemple leur utilisation comme **joints ou durites** sous le capot des automobiles ou dans l'aéronautique.

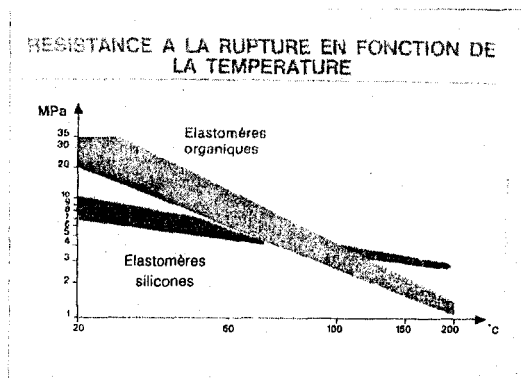


Figure 3. Comparaison élastomères organiques/silicones.

La **seconde propriété** explique l'utilisation des **silicones comme revêtement hydrofuge**, mais **perméable à la vapeur d'eau**. Cette propriété, au premier abord contradictoire et paradoxale, résulte du caractère hydrophobe du PDMS qui ne laisse pas pénétrer l'eau liquide, mais qui, par suite de sa grande mobilité conformationnelle, est perméable et se laisse traverser par la vapeur d'eau. Ce comportement, du type "**revêtement qui respire**", résulte à la fois des propriétés particulières du PDMS et du changement d'état de l'eau, qui, sous forme de vapeur, est moins dense et passe au travers des mailles du PDMS !

Pourquoi alors formuler le PDMS ? Disons, par nécessité !

Je n'en veux pour preuve que **deux raisons majeures** :

- Le PDMS est souvent retenu comme liquide modèle pour étudier l'étalement de liquides sur des surfaces solides. Le traitement par le PDMS d'une surface hydrophile implique un bon mouillage de cette surface. Compte tenu de sa mobilité, le PDMS mouille, certes, les surfaces solides sur lesquelles on le dépose, mais pas assez vite. Pour accélérer son dépôt sur les surfaces hydrophiles à hydrophober, la solution consiste à le mettre en émulsion. L'utilisation d'émulsions de silicones pour le traitement de façades ou en cosmétologie est traitée dans les parties "**formulation d'émulsions**" [1,2] et applications cosmétiques [3] de l'ouvrage.
- Une deuxième raison de formuler le PDMS résulte de l'**insuffisance de ses propriétés mécaniques**, toujours liée à sa grande mobilité. Comment réduire cette mobilité ? Trois voies sont mises en œuvre, parfois simultanément :

a) L'**incorporation de charges de renforcement** constitue une première voie, la plus avantageuse. M. Cohen Addad [4], montre plus loin l'intérêt et les conditions d'adsorption des huiles sur les surfaces de silice, à diverses concentrations. C'est le volet physico-chimique du renforcement.

Mais cette incorporation pose également des problèmes technologiques, qui sont abordés dans l'article de M. de Buyl [5] sur les mastics.

b) La deuxième voie de réduction de la mobilité de la chaîne fait appel à la **réticulation chimique**, rendue possible par la fixation sur les chaînes de PDMS de quelques fonctions réactives.

Comme pour les élastomères hydrocarbonés, cette **réticulation** peut se faire à **chaud, après incorporation de peroxydes**. Ce sont les **EVC** (Elastomères Vulcanisables à Chaud) / **HCE** (Heat-Cured Elastomers).

Mais l'originalité ou la spécificité des PDMS est de pouvoir **réagir à froid**, après fonctionnalisation terminale des chaînes de PDMS hydroxylées par des silanes, et **réticulation** :

-soit **par l'humidité atmosphérique** - c'est le cas des **EVF I** (Elastomères Vulcanisables à Froid) utilisés pour les mastics,

- soit **par de l'eau introduite** directement dans les formulations – C'est le cas des **EVF 2** utilisés en moulage.

c) L'utilisation de **résines**, c'est-à-dire de polymères beaucoup plus denses, avec un nombre important de nœuds de réticulation et un PM inter-nœuds très faible, constitue la **troisième voie d'amélioration des propriétés mécaniques**. M. Hausberger [6] aborde ce sujet ultérieurement à propos du traitement des façades.

Pour exemplifier l'intérêt de la réticulation chimique sur l'adhésion des PDMS, je n'ai pu résister à l'envie de rappeler un travail que nous avons engagé, il y a une quinzaine d'années, avec A. Pouchelon.

La figure 4 montre l'intérêt pratique de notions théoriques enseignées. Elle montre en particulier que le calcul des énergies d'adhésion, à partir des tensions superficielles et interfaciales, et celui du coefficient d'étalement d'une goutte de PDMS sur un élastomère permettent de vérifier, les praticiens le savent depuis longtemps, que c'est la rupture cohésive, c'est-à-dire le manque de cohésion du PDMS, qui explique son utilisation comme huile de démoulage. De manière paradoxale, l'huile de PDMS mouille et adhère relativement bien au moule et à l'élastomère moulé, mais c'est le manque de cohésion qui constitue son point faible.

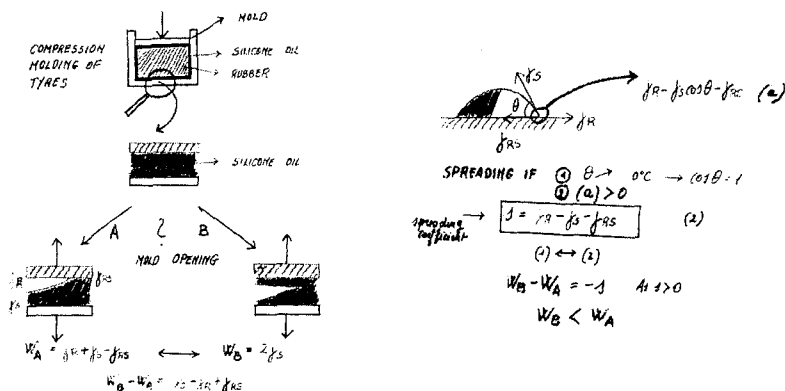


Figure 4. Pourquoi le PDMS est-il utilisé comme fluide de démoulage ?

Si l'on veut maintenant faire un mastic ou une colle siliconée, par exemple, il faut donc augmenter la cohésion de l'huile.

En introduisant des quantités croissantes de peroxydes et en mesurant les forces de pelage correspondantes, A. Pouchelon a montré que cette force de pelage passait par un maximum lorsqu'on augmentait régulièrement le taux de réticulation (Fig.5).

En mesurant l'épaisseur du film de polyester, il a aussi montré que le maximum de la force de pelage correspondait approximativement à la transition de la rupture cohésive à la rupture adhésive. A la même époque, Zosel, de la BASF,

avait montré que ce maximum de la force de pelage correspondait aussi approximativement à l'intersection des courbes de G' et G'' des matériaux de densité de réticulation croissante. Pour les spécialistes des polymères, ce point d'intersection correspond au point de gel du système. Mais je ne veux pas trop anticiper sur l'article de C. Créton [7] sur le contrôle de l'adhésion.

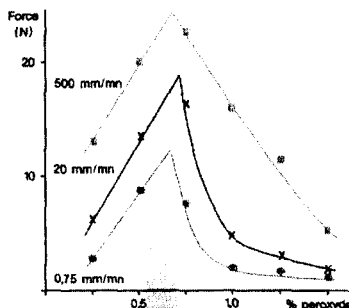


Figure 5. Comment augmenter la cohésion du PDMS ?

Schématiquement, le taux de réticulation explique les trois utilisations des silicones nécessitant des niveaux d'adhésion différents. Je résume:

- C'est la **faible cohésion du PDMS** qui explique son utilisation comme **fluide de démoulage**.
- L'utilisation des **silicones monocomposants comme mastics** pour le collage du verre sur la structure en aluminium de la Pyramide du Louvre coïncide pratiquement avec le maximum de la courbe force de pelage/taux de réticulation. C'est la **diffusion de la vapeur d'eau** qui conduit à la **coexistence d'un gel - amenant la cohésion - et de chaînes adsorbées sur la surface - qui jouent le rôle de connecteurs**.
- Enfin, pour les **utilisations des silicones dans le moulage** - à l'état de moules et pour le moulage de silicones - l'industrie propose plutôt des bicomposants, pour lesquels le **réactif de réticulation - l'eau - réagit dès le mélange des deux parties**. La réticulation homogène du silicone dans la masse lui confère aussitôt la cohésion nécessaire pour une séparation rapide avec le moule ou la matière à mouler, selon le cas.

Terminons cette première partie en considérant la ligne produits SILICONES.

Ce sont les **organo-chlorosilanes** qui en sont les matières premières de base. Préparés à l'origine par **synthèse organo-métallique** (Friedel et Crafts dès 1863, et Grignard, puisque nous sommes à Lyon, à partir de 1904), ces organochlorosilanes sont préparés, depuis 1940, **par synthèse directe**, mise au point simultanément aux USA par Rochov et en Allemagne par Müller.

En faisant réagir de la poudre de Si avec du CH_3Cl , en lit fluidisé et en continu, en présence de catalyseurs au Cu, la synthèse directe a permis le développement industriel des silicones. Les divers organochlorosilanes s'y forment en proportions

variables. Selon leurs utilisations ultérieures, ils sont séparés et utilisés en proportion variable :

- le **dichloro-**, toujours majoritaire, est utilisé pour la fabrication des **huiles linéaires**, éventuellement fonctionnalisées,
- les **trichloro-** sont utilisés pour la fabrication non seulement de **résines**, qu'utilisera Hausberger pour le traitement de façades, mais aussi de **trialkoxysilanes**, vendus comme **primaires ou agents de couplage**,
- Compte tenu de la grande réactivité de la liaison Si-Cl, contrairement d'ailleurs à celle de la liaison C-F, les dichlorosilanes sont hydrolysés pour donner ce qu'on appelle le "Silox", qui est aux silicones ce que sont les monomères insaturés, type oléfines ou chlorure de vinyle, à l'industrie des matières plastiques.

Ce mélange d'oligomères linéaires et cycliques, doit ensuite être polycondensé ou polymérisé, par ouverture de cycles. L'ouverture de la liaison Si-O se fait en présence de protons mais pour éviter une concentration trop forte de ces derniers, qui risquerait de couper les chaînes formées, cet allongement de chaînes se fait sur résines échangeuses d'ions H^+ , compte tenu de la sensibilité de la liaison aux électro-accepteurs, comme déjà signalée.

3. LES POLYTETRAFLUOROETHYLENES

Passons à présent au représentant le plus utilisé et le plus emblématique des composés fluorés. Je vous propose d'examiner en détail le polytétrafluoroéthylène, c'est-à-dire le Téflon[®].

A l'inverse du PDMS, le **PTFE** est constitué d'une **chaîne carbonée covalente**, totalement **substituée par des atomes de fluor**, nettement plus gros que les atomes d'hydrogène traditionnels. Compte tenu de la différence d'électronégativité, dans l'échelle de Pauling, entre F et C, c'est à présent la liaison, c'est-à-dire le greffon qui est très iono(43%)-covalent. L'énergie de liaison **C-F** est de 116 kcal/mol, très légèrement supérieure à celle de la liaison **Si-O** (108 kcal/mol). Cette liaison a une polarité ($\mu = 1,5$ D), plus faible que celle de la liaison Si-O ($\mu = 3,5$ D). Mais, comme pour le PDMS, les dipôles sont symétriques par rapport au carbone. Le moment dipolaire résultant est alors pratiquement nul, ce qui explique les bonnes propriétés diélectriques intrinsèques de ces matériaux.

Comme pour le PDMS, nous avons donc **une macromolécule stable thermiquement**, avec des **interactions moléculaires faibles**.

Mais au contraire du PDMS, cette molécule est **à la fois hydrophobe et lipophobe**, à cause de l'absence totale d'hydrogène.

La macromolécule est **totalement rigide** comme le montre la représentation en forme d'épis de maïs, telle que nous l'avons obtenue avec le modèle de boule et le logiciel déjà utilisé pour le PDMS (Fig.6). J'ai bien conscience des limites de cette représentation. Les représentations plus actuelles et plus scientifiques, vérifiées par RX, concluent à une chaîne toujours rigide, bien sûr, mais légèrement spiralée, avec 26 C par tour sur 1,68 nm.



Figure 6. Conformation du PTFE.

Il suffit donc de tourner un peu vite sa tête pour avoir une représentation proche de la réalité de la structure du Téflon.

Quelles sont les **conséquences de cette rigidité** de la molécule ?

D'abord, la **rigidité** prédispose la macromolécule à son organisation, à sa cristallisation : le PTFE est un polymère dont le **taux de cristallinité peut dépasser 90%**.

Cependant, à l'inverse du PDMS, il a de bonnes propriétés mécaniques mais il **se met très difficilement en œuvre**. Il faut « l'empâter » pour pouvoir le mettre en forme puis le fritter sous pression, un peu à l'image du PVC, polymère semi-cristallin plus connu.

Cette comparaison PDMS/PTFE nous rend particulièrement attentifs à l'**éternel compromis mise en œuvre/performances finales** qu'il faut toujours rechercher par la formulation.

Comment alors **concilier bonnes performances mécaniques et facilité de mise en œuvre des PTFE** ?

L'industrie a inlassablement poursuivi un même et unique objectif technique pour développer une gamme très diversifiée de matériaux fluorés : **perturber la régularité de distribution des atomes de fluor le long de la chaîne carbonée**.

Trois voies parallèles sont évidentes :

A) Utiliser des monomères moins fluorés, essentiellement des mixtes F/H comme dans les plastiques PVDF, à base de $\text{CH}_2\text{-CF}_2$, que présente Kappler, ou des mixtes F/H et F/Cl comme dans les élastomères Viton à base, entre autres, de copolymères tétrafluoroéthylène/fluorure de vinylidène/ trifluorochloroéthylène.

B) Copolymériser des monomères fluorés ou perfluorés avec des monomères hydrogénés. C'est la piste proposée par Asahi pour ses Aflas.

C) Utiliser des monomères hydrocarbonés classiques, de mise en œuvre facile, mais **contenant des chaînes latérales ou des greffons perfluorés** qui apportent la rigidité au polymère. C'est le cas des Scotchguard, initialement introduits par 3M et actuellement commercialisés par Dynéon, la nouvelle filiale 3M/Hoechst.

Lorsque l'application n'exige pas de propriétés mécaniques particulières, on peut, sans risque, diminuer la masse molaire des molécules fluorées. Les petites **molécules organo-fluorées**, à cause de leurs **propriétés originales**, ont connu des développements intéressants dans des **applications très spécifiques**. Ces Journées et le présent ouvrage couvrent les plus marquantes d'entre elles :

- Marie-josé Stébé [8] **compare les tensio-actifs fluorés aux tensio-actifs hydrocarbonés**
- Ensuite, Jean Riess [9] présente le comportement des **composés hautement fluorés dans la formulation des substituts du sang et des agents de contraste**
- Enfin Gérard Guilpain traite des **substituts des CFC dans les fluides frigorigènes** [10]

Comme pour les silicones, donnons les grandes lignes d'accès aux molécules et aux matériaux fluorés.

C'est l'**acide fluorhydrique** qui est, de fait, la **matière première** et le **réactif de base** de la fabrication des composés fluorés, à l'image des organochlorosilanes pour les silicones.

Très schématiquement, HF sert à préparer des composés fluorés, respectivement :

- des **monomères** pour préparer directement des polymères fluorés ou perfluorés après polymérisation ou copolymérisation radicalaires,
- des **molécules fluorées** utilisées directement ou pour modifier des acides ou des alcools, mono- ou difonctionnels, nécessaires à la préparation de monomères spéciaux qui seront polymérisés ultérieurement selon les techniques conventionnelles de polymérisation ou de polycondensation.

La préparation des **synthons fluorés** ou **perfluorés** nécessaires pour ces synthèses se fait soit par **alkylation classique** soit par **télomérisation** [11].

Comparaison silicones/fluorés

Pour ne pas limiter la discussion à la comparaison PDMS/PTFE, j'ai tenté, à partir des informations dont je disposais, de l'élargir à la **comparaison silicones/fluorés**.

Celle-ci met en évidence des **points communs** mais aussi des **différences majeures**.

Je passerai rapidement sur les **analogies en matière de développement**. J'ai retenu deux points essentiels :

- d'abord une observation qui reste d'actualité et qui continue à handicaper l'industrie européenne. Nous disposons en Europe de **laboratoires universitaires de bon niveau**, mais l'industrie européenne est incapable d'assurer le **développement des recherches** issues de ces laboratoires. Remarquez que cette tare n'est pas récente : pour des produits aussi exigeants

et aussi techniques que les fluorés et les silicones, la démonstration est patente. Je n'ai pas le temps de développer ce point:

- C'est en **Europe** que la **chimie des silicones** (Berzélius pour la découverte du silicium, Friedel et Crafts pour la préparation des organochlorosilanes, Grignard pour la synthèse organo-manésienne nécessaire à la préparation d'organochlorosilanes fonctionnels, Kipping...) **et celle des fluorés** (Scheele, Frémy, Moissan...) **ont été étudiées** et que les voies d'accès aux produits industriels ont été trouvées.
- C'est aux **Etats-Unis** que ces produits techniques ont connu leur **développement**. Je vous signale que la remarque est vraie quel que soit le moteur du développement. Ce furent les besoins de l'**industrie du verre**, pour Corning et la demande d'**isolant électrique pour les moteurs électriques** pour GE, ainsi que les besoins en élastomères lors de la 2^e Guerre Mondiale qui ont tiré le développement industriel des silicones aux Etats-Unis. Ce furent du Pont, avec le Téflon et 3M pour le Scotchguard, qui ont su développer des **produits découverts par accident** !

Je passerai plus rapidement sur le **coût d'entrée très élevé** de ces deux industries qui peut expliquer le nombre limité d'acteurs et la tendance à la concentration de ces deux industries...

S'il fallait retenir un seul point commun technique pour nous guider dans la comparaison, je retiendrais en priorité la **faiblesse des interactions intermoléculaires**, à l'origine des deux propriétés spécifiques de ces matériaux techniques:

- les **bonnes solubilité et perméabilité aux gaz**, à l'origine de leurs applications dans le domaine médical par exemple. Jean Riess [9] traite plus loin des composés fluorés comme transporteurs d'oxygène et Daniel Wild des silicones dans l'optique de contact [12],
- la **bonne aptitude à la déformabilité**, à l'origine de l'utilisation des fluorocarbones comme gas frigorigène ou celle des silicones comme joints d'étanchéité. J'y reviendrai .

Voyons à présent les **différences techniques majeures** entre les polymères fluorés et les composés à base de PDMS. J'en ai retenu essentiellement trois :

1. La première concerne la structure de la chaîne et en particulier l'**opposition**, mieux que dissymétrie, **entre le squelette**, - iono-covalent et minéral pour le PDMS, covalent et organique pour les fluorés - et **ses substituants** - groupements méthyle donc organiques covalents sur l'atome de silicium, liaisons iono-covalentes C-F pour les chaînes fluorées. C'est cette double différence qui explique la **différence de conformation** : rigide pour les fluorés , flexible pour les PDMS.
2. Cette différence de conformation explique la **différence de stratégie en matière de formulation**. Puisque nous sommes aux Journées de Formulation, je me permets discuter ce point.

Pour le **PDMS**, la **formulation** vise à lui conférer des **propriétés mécaniques intéressantes** sans pour autant trop pénaliser sa mise en œuvre. La technologie de l'incorporation de charges, la maîtrise du taux et de la cinétique de réticulation chimique, le recours à des précurseurs de résines dont le PM augmente après mise en œuvre, constituent autant d'opérations de formulation qu'il faut anticiper pour optimiser les propriétés mécaniques chez le client. Elles visent à faire du "sur mesure" en "prêt à l'emploi".

Pour les **matériaux fluorés rigides**, la stratégie de formulation est inverse. Du moins pour les PTFE. Les **possibilités d'intervention** restent **limitées**. Elles ne visent qu'à **favoriser la mise en œuvre ou le coût des produits**.

C'est par la chimie que l'on réduira progressivement la rigidité de la molécule et que l'on synthétisera des macromolécules plus flexibles et plus mobiles. A partir de ce moment, la stratégie de formulation appliquée pour les silicones pourra et devra, à nouveau, être appliquée. Les élastomères fluorés doivent aussi être formulés, comme les élastomères silicones : L'incorporation de charges, de réticulants retrouvent leur utilité.

3. Une différence en matière de **levier d'action** doit aussi être mentionnée. Pour les **silicones** c'est essentiellement la **chimie de réticulation** qui va permettre de diversifier les applications et d'adapter le compromis facilité de mise en œuvre (fluidité, filmogénéité...) / propriétés mécaniques massiques ou surfaciques.

Pour les **fluorés**, on jouera davantage sur la **physique** et la **température de cristallisation** pour adapter les performances. Même si parfois aussi l'introduction chimique de "spacer" est pratiquée.

En tout cas, l'intérêt de combiner physique et chimie apparaît clairement et justifie les recherches faites dans le domaine des silicones fluorés. [13].

Terminons la deuxième partie de cet exposé en comparant les poids économiques respectifs des deux familles de produits, par le biais de leurs chiffres d'affaires mondial 2000. Je remercie d'ailleurs Wacker et Solvay d'avoir bien voulu les réactualiser pour la circonstance

Le chiffre d'affaires mondial des **silicones** est estimé à **8 milliards €** environ (Fig.7). Il est intéressant de voir que, du bâtiment, le plus gros utilisateur de silicones (20%), au papier (7%), les silicones sont présents sur les principaux marchés industriels. Cette large présence illustre incontestablement la **richesse et la diversité des propriétés d'usage des silicones**. J'ai coutume de dire qu'avec les silicones "on peut tout faire à condition d'y mettre le prix".

Le marché mondial des **fluorés** est de **4,8 milliards €** (Fig.8), soit environ 40% de celui des silicones. Les polymères fluorés (matières plastiques et élastomères), avec les 2/3 du chiffre d'affaires (68% exactement), représentent les composés fluorés les plus utilisés, avant les gaz frigorigènes. Parmi ces polymères, c'est le PTFE qui est, comme je le disais au début, le plus utilisé, avec 20% du CA de l'ensemble.

Vous aurez certainement noté, comme moi, que les **chiffres d'affaires des silicones** sont établis par **marchés**, alors que le nom "**silicone**" - *abréviation de silic(ium cét)one* - fait référence à la **chimie**.

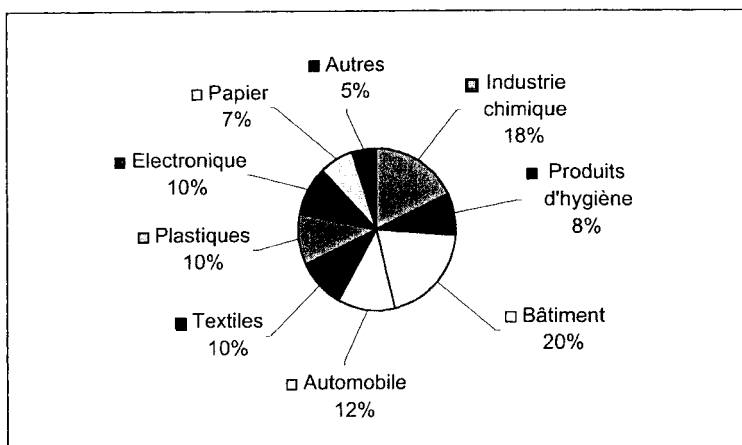


Figure 7. Marché mondial des silicones : 8 milliards d'€ (année 2000). (Sources WACKER)

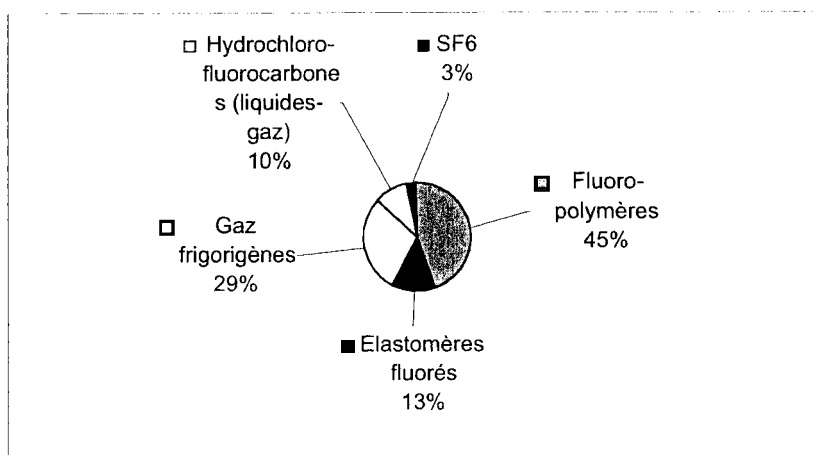


Figure 8. Marché mondial des fluorés : 4,825 milliards d'€ (année 2000). (Sources SOLVAY)

En revanche, pour les **fluorés** - dont l'étymologie vient du verbe latin "**fluere**", qui veut dire briller, allusion à la fonction de la fluorite, toujours utilisée pour conférer un éclat mauve aux verres - les **chiffres d'affaires** sont donnés par **familles chimiques**.

Cette différence me paraît **intéressante** car **révélatrice**. Ne signifierait-il pas, tout simplement, que les **utilisations** et les **fonctions** des principales familles fluorées sont très **spécifiques** et parfaitement **bien identifiés** ?

Au contraire, pour les **silicones**, toujours à base de chlorosilanes, la formulation permet de préparer des compositions - avec des performances qui répondent aux **besoins spécifiques** des divers marchés- mais dont il est **difficile d'identifier les matières premières**.

4. COMPLEMENTARITE OU CONCURRENCE?

Je souhaiterais, dans la dernière partie de l'article, commencer à répondre à la question posée dans le titre de nos Journées : **concurrence ou complémentarité ?**

Bien sûr, je n'aborderai pas les applications qui seront débattues dans les autres articles de l'ouvrage, telles que le traitement des surfaces [6,14], le contrôle de l'adhésion [7,15] et les applications cosmétiques [3] et biomédicales. [9,16].

J'ai choisi de prendre en compte les applications que nos Journées n'ont pas eu le temps d'aborder, mais dans lesquelles ces deux familles interviennent avec des fonctions très techniques et bien précises.

En passant en revue ces divers domaines restants, je me suis aperçu que nous pouvons tous les classer en **deux types de situations** différentes:

- La première catégorie de situations concerne des **marchés dans lesquels silicones et fluorés sont utilisés côte à côte**, avec des **fonctions** certes **différentes mais très complémentaires**. Complémentaires au point que si l'une des fonctions n'est pas assurée, l'autre ne peut se développer. La microélectronique et la chaîne du froid illustrent bien cette situation singulière.

1^{er} exemple : la technique de **gravure en microélectronique** pour la fabrication des circuits imprimés ou des puces. **HF** est utilisé pour graver les **"wafers" de Si**. L'intérêt de cette association Si/F réside dans la volatilité du SiF_4 , produit de la réaction. Rappelons d'ailleurs que c'est en identifiant SiF_4 que Moissan avait découvert le Fluor ! Pour la gravure, HF ainsi que l'eau désionisée doivent être stockés et transportés dans des **réservoirs** et des **tuyaux en fluoropolymères** ! Ces derniers résistent aux milieux corrosifs. De plus, comme ils ne contiennent pas d'additifs de formulation, **le contenant ne risque pas de souiller le contenu**. Certes, je triche un peu car il ne s'agit pas de silicones, mais de silicium. Mais pour ma défense, je signale que le silicium, précurseur des silicones, est préparé sous forme extra-pure dans des conditions très proches de celles de la synthèse directe utilisée pour la fabrication des silicones !

2^{ème} exemple : la **chaîne du froid**. Elle constitue, à mon sens, l'exemple le plus illustratif de l'**interpénétration des fonctions** complémentaires des deux familles de produits. Les **fluorocarbures**, en tant que gaz frigorigènes, permettent d'abord la **production du froid** [10]. Pour conserver ces frigidités, il faut une **isolation thermique** qu'assurent parfaitement les mousses plastiques, en particulier les polyuréthanes. Les fluorocarbures, en tant que **porogènes**, assurent la **formation** des cellules de la mousse, tandis que des **tensio-actifs séquencés siloxane/PEG** contribuent à la régularisation et à la **stabilité** des cellules de la mousse.

Remarquons enfin le rôle que peuvent remplir les silicones dans l'électroménager, grâce à leur large domaine de température d'utilisation. Il leur permet de passer allègrement du four à micro-ondes au congélateur sans fondre ni prendre froid !

- La deuxième catégorie de situations, plus difficile à traiter, concerne celles où silicones et fluorés remplissent les mêmes fonctions et où il faut choisir l'une ou l'autre des familles. En réfléchissant, j'ai trouvé deux exemples représentatifs : l'isolation électrique ainsi que l'étanchéité et le transport de fluides.