

Application des polymères inorganiques.

Le domaine d'application des polymères organiques est la plupart du temps le même que pour les polymères inorganiques. Ces deux types de polymères sont utilisés dans plusieurs domaines dont : le domaine médical et dentaire, la catalyse chimique, la conductivité électrique etc.....

III-1. Application dans le domaine médical et dentaire

La résistance et la robustesse des matériaux polymères grâce à leur structure nanométrique ou infiniment petit est d'un grand avantage pour les dispositifs médicaux.

Dans le domaine de l'injection intradermique ou sous-cutanée les polymères organométalliques avec les métaux tels que le titane, le nickel et les silicones jouent un rôle très intéressant.

En chirurgie médicale des polymères inorganiques à base d'argent peuvent être utilisés après fusion du polymère pour récupérer les nanoparticules argentés et les incorporer dans des fibres. D'autres types de polymères sont aussi exploités : ceux à base de magnésium présentent une activité antibactérienne.

En chirurgie orthopédique et dentaire, on trouve plusieurs polymères inorganiques pour le comblement osseux. La phase minérale naturelle de l'os et des dents étant composée de calcium et de phosphate, des matériaux synthétiques de composition chimique similaire sont proposés, tels que l'hydroxyapatite ($[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$). On a pu montrer que ces macromolécules forment une couche minérale qui favoriserait la réparation de l'émail dentaire, mais pourraient aussi avoir un effet antibactérien à la surface dentaire. Ainsi, des produits dentaires comme des dentifrices ou des rince-bouches, qui ne sont pas forcément des dispositifs médicaux, contiennent des nanoparticules qui peuvent figurer dans les polymères inorganiques phosphatés. Ils favorisent également la repousse de l'os en apportant de la matière première pour la reconstruction de celui-ci.

Dans le domaine cardiovasculaire le rétrécissement d'un réseau vasculaire peut causer certaines anomalies ; des dispositifs qui permettent de maintenir le vaisseau dilaté appelé endoprothèse peuvent provenir des polymères organométalliques. D'autres types de polymères inorganiques comme les élastomères silicones (polysiloxane) entrent aussi dans le domaine médical. Ils peuvent être utilisés dans la peau artificielle biodégradable pour couvrir des brûlures au troisième degré et fermer les plaies profondes. Beaucoup d'autres polymères contenant des métaux ont été étudiés pour des usages médicaux : par exemple les polyferrocènes et les polyphosphazènes ayant un groupe de ferrocène ont été proposés comme

médiateurs dans les biocapteurs ampérométriques. Les dérivés polymères de cis-diamine dichloroplatine (II) qui est un médicament bien connu contre le cancer ont également été proposés pour une meilleure administration du médicament et pour un meilleur dosage. Les polymères contenant de l'étain inhibent les bactéries et ont été suggérés pour une variété d'utilisations telles que les peintures, la protection du bois etc. [5 ; 11].

III-2. Utilisation de polymères inorganiques en catalyse

On distingue plusieurs sortes de catalyseurs dans les polymères inorganiques : les catalyseurs métalliques ancrés (ils sont sur un support de polymère) dont l'activité catalytique dépend de la labilité de certains des ligands du métal, les catalyseurs homogènes et les catalyseurs hétérogènes. Cependant, à l'exception de quelques cas dans lesquels les polysiloxanes et les polyphosphazènes sont utilisés comme des chaînes de polymères avec un ferrocényl ou une chaîne de colorant, la plus part des catalyseurs ancrés ou immobilisés sont de types organiques. Néanmoins, l'immobilisation des catalyseurs sur des supports polymères est une chose très intéressante. L'idée est de combiner les avantages de la catalyse homogène et hétérogène. Dans la catalyse homogène, on a souvent un problème de récupération du catalyseur. Le problème qui se pose est que parfois le catalyseur est simplement laissé dans le produit de la réaction, même quand il contient un métal de platine, parce qu'il est trop difficile de l'éliminer. Les catalyseurs homogènes et ancrés sont utilisés pour de nombreux types de réactions parce qu'ils sont plus actifs que les catalyseurs hétérogènes. Dans la catalyse enzymatique on utilise souvent les catalyseurs ancrés pour immobiliser l'enzyme afin de séparer les produits de la réaction de celui-ci. Si l'immobilisation de l'enzyme est faite dans un milieu poreux comme l'alumine (Al_2O_3), les réactifs peuvent rester en contact avec celui-ci. Les polyphosphazènes sont utilisés parfois pour immobiliser des enzymes.

Voici la structure de deux catalyseurs métalliques ancrés.

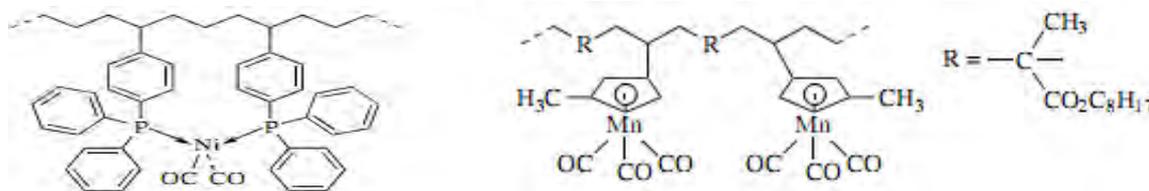


Figure3: Exemples de catalyseurs métalliques ancrés.

L'aspect catalytique de ces polymères repose sur le fait que la stabilité des métaux qu'ils contiennent dépend du nombre d'électron de valence du complexe métallique: 16 ou 18 électrons. Donc ils auront tendance à accepter ou à libérer un ligand pour se stabiliser toujours à 16 ou à 18 électrons, ce qui accélère la réaction. Pour les polymères ayant des complexes

carbonylés, les métaux auront tendance à satisfaire la règle du nombre atomique effectif (effectif atomic number : EAN), ceux qui confère aux polymères un aspect catalytique [12]. Dans les matériaux à membrane catalytique hybride (inorganique-organique) on retrouve des catalyseurs métalliques immobilisés contenant au moins un métal de transition (Rh, Pd, Ir, Ni, Pt) [5].

III-3. Utilisation des polymères inorganiques comme conducteur

L'unité dans le système international (SI) pour la conductivité est siemens par mètre (Sm^{-1}) mais le siemens par centimètre est plus utilisé (Scm^{-1}).

Les polythiazyl ou poly (nitrure de soufre) sont d'une couleur bronze massif avec un éclat métallique qui conduit les électrons très efficacement. Pour un polythiazyl linéaire de structure en zigzag presque plane, la conductivité est assez anisotrope(3) de valeur : $\sigma_1 = 3700 \text{ Scm}^{-1}$ et σ_2/σ_1 est environ 50 à la température ambiante. Donc il y a dépendance avec la température. La valeur de σ_2 augmente environ 1000 fois quand le polymère est refroidi à 4,2 K, et ensuite à environ 0,3 K, le polymère devient supraconducteur. La pression peut aussi jouer un rôle important dans la conductivité. A des pressions élevées, la température de transition de la supraconductivité peut être portée à environ 3K. Ce qu'il faut retenir est que dans tous les cas, la qualité du polymère déterminera les valeurs de conductivité et de la température réelle de transition pour la supraconductivité. La valeur σ_2 d'un échantillon mal préparé pourrait seulement être de 1000 Scm^{-1} à la température ambiante et la supraconductivité ne pourrait pas commencer avant 0,26K. Une large variété d'utilisations a été proposée pour polythiazyl $(\text{SN})_x$, dont les diodes électroluminescentes, les cellules solaires, et les transistors. La combinaison des polythiazyl avec certains complexes comme le GaAs (Gallium-arsenic) a pu produire une cellule solaire avec 6,2% d'efficacité. L'association polythiazyl et le complexe ZnS (zinc et soufre) a été comparée avec celle de l'or et le même complexe (Au-ZnS) : tous les deux ont donné des diodes électroluminescentes bleues, mais les diodes à base de polythiazyl-ZnS ont 100 fois plus d'efficacité quantique que celles à base de Au-ZnS. On a pu également obtenir une puissance de 440 watt-heures/kg au courant 200mA pour une pile au lithium d'une électrode de polythiazyl. D'autres types d'utilisations ont aussi été suggérés : des brevets ont été délivrés pour l'utilisation de polythiazyl comme une cathode de batterie, les revêtements sur une feuille d'enregistrement d'image, un explosif amorcé, une résine conductrice de l'électricité, des motifs de câblage à couches multiples, et beaucoup d'autres types de diodes électroluminescentes. Presque tous les autres groupes de polymères inorganiques sont des isolants ou des semi-conducteurs avec des bandes interdites

mesurables s'ils sont dopés c'est-à-dire on arrache le surplus d'électron dans la bande de valence ou on comble le vide d'électrons dans la bande de conduction. Donc par dopage [13] la bande interdite d'un semi-conducteur peut être réduite et sa conductivité s'accroît. Par exemple, les polysilanes et polystannanes sont des isolants, mais avec un dopage, la conductivité peut être augmentée jusqu'à 0,5 S/cm et 0,3 S/cm, respectivement. D'autre part la substitution de groupes latéraux (par exemple sur un cycle aromatique de polysilane) peut diminuer la largeur de bande interdite d'énergie. De ce fait on passe de 3,4 eV pour la bande du polymère non substitué à 0,14 eV pour le polymère substitué). L'aptitude à modifier la largeur de bande interdite est importante pour les nombreuses utilisations possibles envisagées pour les polysilanes. Nous pouvons en citer la photoconduction (phénomène physique utilisant la lumière pour augmenter la conduction), l'électroluminescence, la micro-lithographie, et le thermochromisme pour n'en nommer que quelques-unes des possibilités. Un matériau est qualifié de thermochrome s'il y a changement de couleur en fonction de la température quand à la micro-lithographie, c'est une technique électronique permettant de graver de manière très fine des circuits intégrés. Bien qu'un certain nombre de polymères inorganiques solides présentent un caractère luminescent, les plus simples à étudier sont les polymères synthétiques linéaires. Le Ruthénium (II) en est un bon exemple pour la conversion de l'énergie solaire.

III-4. Quelques produits et outils à base de polymères inorganiques

La chimie des polymères inorganiques fournit beaucoup de matériaux dans le domaine industriel parmi lesquels on peut citer les élastomères. Ces derniers sont caractérisés par leur température de transition vitreuse très faible. Ceci leur confère une grande réversibilité de déformation d'où leur propriétés élastiques. Différents types de polymères inorganiques entrent en jeu dans la fabrication de ces matériaux élastomères. Les polysiloxanes et une large gamme des matériaux organométalliques sont des exemples très intéressants : ces silicones sont utilisées pour produire du caoutchouc qui entre dans la fabrication des pneumatiques (Photo1).



Photo 1 : Pneumatique

D'autres silicones comme le polydiméthylsiloxane ont d'autres applications dans plusieurs domaines de la vie : implants médicaux, les lubrifiants, industrie de l'automobile, textile et microélectronique [14 ; 1].

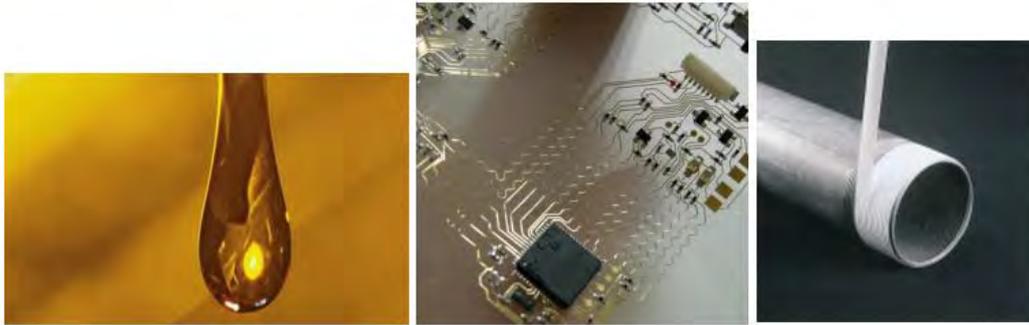


Photo 2: Diverses applications du PDMS : lubrifiant, isolant en électronique, enduit d'étanchéité

Il y a beaucoup d'autres types d'élastomères aussi intéressants que les élastomères silicones comme ceux à base de polysilane, polyphosphazène etc.

Dans le domaine de la construction (bâtiment) les silicones peuvent également être des additifs sur le PVC (polychlorure de vinyle) pour produire des tuyaux. Ils sont également dans la fabrication des automobiles (pare-chocs radiateurs ; visco-embayages ; connecteurs ; phares ; filtres à air), les produits pharmaceutiques, plastiques, les cuirs, les appareils électroménagers, électriques et électroniques, industrie alimentaire, les détergents, les objets d'art [15] et bon nombre de matières plastiques [5 ; 2].

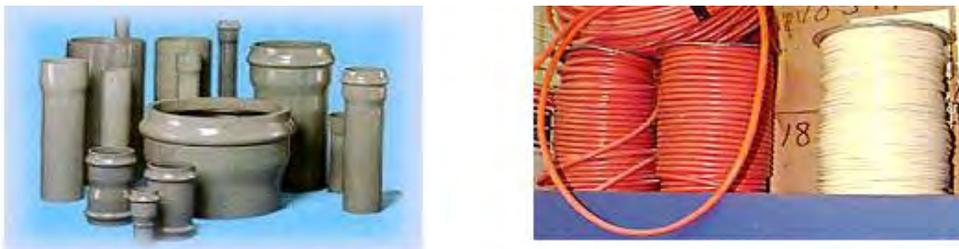


Photo 3: Matière plastique

Conclusion générale et perspectives

L'élaboration d'une macromolécule et la collecte du maximum d'informations la concernant n'est pas une chose facile. Mais au terme de cette étude nous avons pu systématiser quelques informations permettant de mieux connaître les polymères inorganiques. Nous nous sommes principalement focalisés sur la chimie et les applications des polymères. Ainsi nous avons étudiés quelques réactions permettant la synthèse de polymères inorganiques, les méthodes spectroscopiques permettant leur caractérisation et leurs différents domaines d'application.

Cette étude nous a permis de ne plus tomber dans l'erreur de croire que tout polymère inorganique doit automatiquement être constitué d'éléments inorganiques car la connaissance des polysiloxanes ou silicones (comme le polydiméthylsiloxane), des polysilanes, nous a beaucoup édifiée avec les groupements alkyles ou aryles que l'on peut avoir comme chaînes latérales du polymère. Les polymères organométalliques que l'on peut classer dans les polymères inorganiques d'après la définition de MacCallum(3), sont aussi des preuves exactes de cette assertion. Cette étude permet de distinguer un polymère d'un oligomère de par son degré de polymérisation (nombre de motif de répétition pour une chaîne linéaire simple) ou par son aptitude à garder son comportement polymérique après fusion ou dissolution. Il nous prépare également à avoir une idée sur les différentes modes opératoires pour synthétiser un polymère inorganique une fois que l'occasion se présente. Ainsi suivant les moyens dont on dispose et le type de polymère dont on veut synthétiser, on pourra utiliser un mode parmi les différents cas possibles. Par exemple des expériences ont prouvé que les polymères de béryllium obtenus par polymérisation par ouverture de cycle sont beaucoup plus longs que ceux formés par la polycondensation (polymérisation par étape) ; pourtant dans le plan industriel la polymérisation par étape est très utilisée à cause de sa simplicité : chauffage des réactifs ou utilisation d'un catalyseur et refroidissement du milieu si l'on veut arrêter la réaction.

Une chose aussi importante que la synthèse d'un polymère inorganique est la connaissance de ces qualités et ces défauts et aussi sa mise en évidence une fois devant un échantillon inconnu. Ce problème est résolu par le moyen de la caractérisation. En effet on peut bien s'assurer que le composé obtenu après synthèse est bien celui prévu dans la théorie grâce à une étude spectroscopique ou des renseignements sur sa masse molaire et son degré de polymérisation en utilisant par exemple la chromatographie par perméation sur gel (CPG), et bien d'autres moyens. On pourra aussi s'assurer de la qualité du produit par l'étude de ses

propriétés physiques et chimiques à savoir la viscosité élastique, la cristallisation, ses paramètres thermiques etc. Tout cela aussi dépendra des moyens dont on dispose. On a pu voir qu'une des caractéristiques très importante pour un polymère est la résistance à la traction qui est une propriété viscoélastique. Plus cette résistance est élevée plus le matériau peut supporter une charge importante sans se rompre. Pour les élastomères leur qualité dépendra de la capacité de revenir à l'état initial après une déformation, ce qui leur confère une propriété élastique. Ceci dépend de la température de transition vitreuse.

La connaissance de la chimie des polymères inorganiques et les caractéristiques de ces matériaux polymères permet aux praticiens de discuter avec les fabricants et de choisir au mieux le matériau adapté dans chaque domaine de la vie, connaissant bien leurs limites et les précautions à prendre pour optimiser les résultats. C'est ainsi qu'on a pu voir que les polymères polyphosphatés peuvent être utilisés dans le domaine dentaire et médical ainsi que les polysiloxanes (silicones). On a pu également trouver des photocatalyseurs adaptés dans le domaine du transport (résistance thermique très élevée 800-1200°C) comme les revêtements inorganiques provenant des polycarbosilazanes, et prouver aussi que les polythiazyl sont de bons conducteurs électrique sans dopage ; quand au polystannanes et aux polysilanes ils doivent être dopés d'abord avant de devenir des conducteurs ou semi-conducteurs. On a obtenu de bons matériaux aussi intéressants que ceux fournis par les polymères organiques dans plusieurs aspects de la vie. On peut penser ainsi à de nouveaux produits qui peuvent provenir des polymères inorganiques, en s'inspirant des complexes naturelles comme ceux à base des ions métalliques tels que le Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} etc. qui jouent des rôles très importants pour le transport de l'oxygène dans l'organisme. De même, on peut envisager qu'un jour, les matériaux à base de polymères organiques finiront par être remplacés par ceux à base de polymères inorganiques vue la menace de pénurie de pétrole et beaucoup d'autres problèmes que l'on rencontre avec les polymères organiques.