

Compte-Rendu de l'atelier de prospective :

NANO - MESO POROSITES DANS LES POLYMERES

Christelle Gallet (AAMM), Michel Dumon (LMM-INSA Lyon), Jean-Claude Daniel (GFP)

Les polymères poreux doivent être considérés comme des matériaux différents des polymères massiques à partir desquels ils sont constitués. Ils ont en effet des caractéristiques particulières (densité, surface spécifique, structure compartimentalisée), et des propriétés additionnelles (propriétés isolantes par exemple) qui permettent des applications spécifiques dans des domaines aussi variés que l'analyse (membranes séparatives, de capteurs spécifiques), la synthèse organique (synthèse supportée, catalyse énantiosélective), la réalisation de dispositifs d'optique ou de microélectronique, et même la médecine (dispositifs de relargage contrôlé de médicaments, implants pour la chirurgie réparatrice)

L'atelier de prospective « Nano-méso porosités dans les polymères », organisé par l'Agence Rhone-Alpes de Maîtrise des Matériaux (ARAMM), le GFP¹ et l'INSA de Lyon le 23 janvier 2004, avait pour ambition de faire le point sur les méthodes d'élaboration de ces matériaux, sur leurs applications actuelles ou en émergence, en essayant de bien faire apparaître les verrous scientifiques ou techniques qui limitent aujourd'hui leur développement.

Cinq conférenciers, provenant d'horizons divers, ont apporté leur vision de la situation après une conférence introductive de Markus Antonietti du Max Planck Institut² de Potsdam. Une table ronde a clôturé cette journée qui a réuni 125 participants dont une cinquantaine d'industriels.

Les systèmes polymères nano et méso poreux : quelques remarques.

Les propriétés fonctionnelles d'une matrice poreuse dépendent des caractéristiques de la porosité (dimension des pores, volume, connectivité, épaisseur et rugosité des parois...) qu'il faut donc être capable de maîtriser aussi parfaitement que possible lors de la synthèse.

Une première question concerne la définition précise des types de porosité. Comme l'a souligné Michel Dumon en ouverture de la Journée, la définition de l'IUPAC ne parle que de « macroporosité » (pores de diamètre moyen supérieur à 50nm), de « mésoporosité » (pores de diamètre moyen compris entre 2 et 50nm) et de « microporosité » (pores de diamètre moyen inférieur à 2 nm). Le domaine de la « nanoporosité », introduit plus récemment, n'a pas vraiment été défini ; on s'accorde à dire qu'il englobe la microporosité et déborde un peu sur celui de la mésoporosité. Tous les orateurs qui interviendront dans cette journée partageront cette vision.

Les frontières de 2 et 50 nm correspondent à des transitions dans les processus d'écoulement des fluides dans les structures poreuses ; les lois décrivant les comportements dans les macroporeux et le mésoporeux ne seront plus valables dans les microporeux où les molécules adsorbées aux parois ont des effets dominants.

Une autre caractéristique importante pour les applications est la connectivité des pores qui sera recherchée pour la circulation des fluides en vue de la séparation d'espèces moléculaires ou de la détection de molécules ou encore pour

le relargage de médicament ; par contre une porosité fermée sera mieux adaptée pour élaborer des couches à propriétés diélectriques, optiques ou pour l'isolation phonique.

En général, la dimension et la distribution en taille des pores doivent être parfaitement adaptées aux applications envisagées. Une distribution resserrée correspond rarement à l'objectif ; c'est plutôt une « hiérarchisation » de la structure avec par exemple des macropores séparés par des parois nanoporeuses, qui est recherchée. Ainsi, dans les polymères organiques, la maîtrise de la hiérarchisation de structures poreuses semble un point commun nécessaire à beaucoup d'applications. Ceci peut être obtenu par plusieurs des techniques d'élaboration ci-après.

Un point crucial dans l'élaboration des matériaux poreux est leur mise en forme. Cette étape a été dissociée de l'étape de synthèse. La notion récente de matériaux à structure hiérarchique et la conception de micro et méso-systèmes pour la séparation, la catalyse, l'optique ou les capteurs ont complètement modifié les stratégies pour l'élaboration de ces matériaux et on cherche maintenant à obtenir en une seule opération les différents niveaux de porosité. Dans ce contexte, on voit en particulier apparaître des procédés de mise en forme issus des méthodes développées pour la microélectronique. De plus, la notion d'intégration du matériau dans le système final (le dispositif, le démonstrateur) a été soulignée par plusieurs conférenciers (MIPs, low-K, capteur, nanofiltration). La porosité seule, même si elle est requise, n'est jamais le seul critère de validation du matériau poreux.

L'élaboration des polymères nano et méso poreux

Le professeur Antonietti a fait une présentation très exhaustive des techniques permettant d'accéder à des systèmes polymères poreux de caractéristiques variées. Il a distingué trois types de méthodes. Deux sont considérées comme relativement classiques : la technique de « moussage » et la technique de séparation de phase (démixtion) suivie d'un séchage. La troisième, qui est plus récente, consiste à organiser le polymère autour d'un gabarit (template) et à éliminer (sacrifier) ensuite cet acteur du système.

- **La technique de moussage** a une grande importance industrielle ; c'est celle qui est utilisée pour préparer des produits de très gros tonnage comme le polystyrène expansé. **Il s'agit là essentiellement de systèmes macroporeux. Il y a cependant des développements récents à signaler qui visent des « nanomousses » transparentes, à porosité fermée (des mousses de Polystyrène existent et sont en attente des mousses Polyéthylène et Polypropylène qui auraient des propriétés d'isolations thermiques améliorées).** Le défi est de contrôler parfaitement la nucléation des bulles, leur croissance et leur coalescence ; une solution est d'introduire dans la matrice polymère des particules de latex très hydrophobes qui peuvent dissoudre localement du CO₂ supercritique, ce qui permet ensuite d'obtenir de très grandes vitesses de nucléation de bulles.

- **L'obtention de polymères poreux par séparation de phase**, à partir de solutions de polymères ou de solutions structurées ou de mélanges, est maintenant assez bien maîtrisée et est utilisée pour préparer la plupart des résines échangeuses d'ions et les matériaux destinés à des usages en chromatographie. **De nouvelles perspectives sont cependant apparues avec l'apparition des colonnes monolithes pour la chromatographie** qui sont réalisés par ce type de méthode mais en réalisant directement la mise en forme de la colonne de séparation. On contrôle plus aisément l'hydrodynamique des transferts et on obtient une bien meilleure résolution. Ces colonnes sont bien adaptées aux analyses rapides requises par le développement des

¹ GFP : Groupe Français d'Etude et d'Application des Polymères

² MPI : Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Postdam, Allemagne

méthodes de criblage rapide (approches combinatoires, massivement parallèles). La méthode de « séparation de phase » ne conduit pas à ce jour à des porosités de taille nanométrique car, par exemple, les phénomènes de coalescence sont souvent inévitables et contribuent à augmenter la taille de la phase dispersée donc des pores. Des pores méso et macro sont néanmoins accessibles.

- **Les techniques de polymérisation sur des « templates »** (gabarits) n'ont pas aujourd'hui donné lieu à des développements industriels aussi importants, malgré la grande diversité des gabarits envisagés. Cela tient certainement aux grandes difficultés rencontrées pour maîtriser les organisations. La polymérisation employée est pour l'instant uniquement radicalaire.

* Dans le cas de template moléculaire, donnant lieu à de vraies nano pores (micro selon IUPAC), le choix des gabarits a montré que des molécules multi fonctionnelles sont toujours nécessaires (3 sites de reconnaissance minimum) et que la matrice polymère doit présenter un taux de réticulation « suffisant », compromis entre rigidité (non effondrement des pores) et souplesse (interaction gabarit / matrice, extraction du gabarit). Cependant subsistent toujours des difficultés à maintenir les vides nanométriques dans une matrice organique à cause des relaxations (et des vibrations) du polymère.

* La polymérisation de styrène en présence de **micelles** inverses gorgées d'eau, est un exemple de technique de polymérisation sur template micellaire. Elle permet bien d'obtenir une structure poreuse de très grande surface (250m²/g) mais la taille des pores est de 25 nm au lieu des 3nm qui correspond à la taille des micelles. **Il est en fait très difficile d'empêcher le système de se réorganiser durant la polymérisation ; lors du passage du monomère au polymère le terme entropique diminue fortement et contribue à une augmentation de l'énergie libre de surface, d'où cette évolution.**

* La polymérisation sur des **microémulsions** se heurte au même problème : on obtient des structures macroporeuses bicontinues contenant jusqu'à 90% de vide, à l'échelle du micromètre, mais qui n'ont rien à voir avec l'organisation du système initial, avant la polymérisation.

* Il en est encore de même pour la polymérisation en présence de **mésophases cristaux liquides** : à un certain stade d'avancement de la polymérisation on observe une démixtion avec une phase riche en polymère et une autre phase riche en tensioactif. La phase polymère croît de manière orientée à l'intérieur de chaque domaine de la mésophase (qui est un polydomaine cristal liquide). On obtient une structure poreuse hiérarchisée intéressante, après extraction de la mésophase, mais dans laquelle on ne retrouve plus la structure initiale. Il n'a été cité qu'un cas particulier de polymérisation sur des gabarits constitués de copolymères à blocs pour lesquels l'organisation initiale a pu être conservée.

* Les émulsions inverses hautement concentrées (**HIPE's** : High Internal Phase Emulsions), constituent certainement des systèmes appelés à se développer pour produire des matériaux poreux à porosité hiérarchisée de très faible densité (plus de 90% de vide), mais la réalisation de ces émulsions fait encore appel à beaucoup d'empirisme et on n'en a donc pas un contrôle suffisant. Le contrôle est assuré par des essais de variation des vitesses d'agitation et d'ajouts du solvant (la phase interne).

* Comme l'a montré Christian Guizard de l'LEM³, les phénomènes de réorganisation sont beaucoup plus faciles à maîtriser lorsqu'on veut réaliser une matrice inorganique (de silice par exemple) à partir de systèmes hybrides organiques-inorganiques. La grande différence est que la

« polymérisation », à partir des précurseurs fait intervenir des réactions de polycondensation. Les synthèses sol-gel réalisées en présence de divers « templates » (latex, mésophases hexagonales ou cubiques de tensioactifs, molécules organiques) permettent d'élaborer des céramiques de structures. Des structures macro, méso et nanoporeuses très variées et assez bien contrôlées qui peuvent se présenter soit sous forme de billes, soit sous formes de couches empilables. La hiérarchisation des porosités est également plus aisée et elle permet de réaliser de véritables systèmes intégrés, optimisés pour une application particulière. Les applications des structures poreuses inorganiques sont les mêmes que celles visées pour les polymères (nano)poreux organiques (séparation de gaz, optique, diélectrique, capteur, microréacteur). Les progrès les plus récents réalisés dans l'élaboration des structures poreuses inorganiques sont dus à l'utilisation de précurseurs de type silsesquioxanes (cubanes), à 8 atomes de silicium. De nouvelles familles de mésoporeux, comparables aux aérogels mais obtenus sans faire appel au CO₂ supercritique, ont été obtenues par cette voie. Il a été noté une tendance actuelle à transposer les acquis de la chimie organique supramoléculaire et de l'autoassemblage à la chimie des hybrides organiques – inorganiques.

- **La technique des empreintes moléculaires (« impression moléculaire »)**, qui vise à générer des pores ayant à la fois la taille et la forme d'une molécule particulière a fait l'objet d'une présentation et d'une analyse plus détaillées par Monique Mauzac de IMRCP⁴ (cf. encadré).

Les « MIP's » permettent aujourd'hui d'élaborer des « pièges » à molécules de bonne *sélectivité*, bien supérieure à des chromatographies classiques, mais dont la *capacité* est jugée très insuffisante.

Pour essayer de résoudre ce problème, l'équipe de M. Mauzac à Toulouse a réalisé des matrices polymères capables de s'auto organiser en réseaux mésomorphes. A cet effet, des groupes thermotropes sont introduits sur les chaînes monomères. Dans le polymère, les groupes cristaux liquides s'opposent à la déformation de la matrice, tout comme les ponts dans un réseau réticulé chimiquement. On peut ainsi réaliser des matrices « indéformables » avec des taux d'agents réticulant beaucoup plus faibles, de 5 à 10% de groupe cristal liquide au lieu de 80% de ponts de réticulation chimiques dans le cas de MIPs classiques non mésogènes. De plus, ces interactions entre les groupes mésogènes sont modulables (par effet thermique, gonflement, déformation mécanique). Cela permet d'obtenir une rigidité modulable et de tripler ou quadrupler la capacité du matériau.

Quelques matériaux spectaculaires :

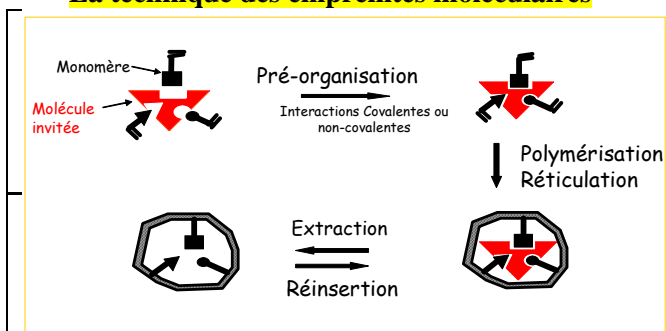
La présentation de M. Antonietti a été abondamment illustrée par des clichés microscopique issus des travaux de son équipe ou de la littérature. Certains, très spectaculaires, ont retenu particulièrement notre attention ; nous citerons :

- Le « nanocoating », illustré par la réplique de méso structures organiques par des oxydes métalliques (TiO₂), i.e. le revêtement de la surface de pores suivi de l'évacuation du polymère (→ *réalisation de billes d'oxyde de titane (1 micromètre) à 98% de porosité pour la photocatalyse (oxydation du chlorophénol)*)
- Le revêtement de membranes ou de structures papetières par nanoparticules de silice

³ IEM : Institut Européen des Membranes, Montpellier

⁴ IMRCP : Laboratoire d'Interaction Moléculaire et de Réactivité Chimique et Photochimique, Toulouse

La technique des empreintes moléculaires



L'objectif de cette technique, introduite par les travaux de Wulf (1972) et Mosbach (1980), est de générer au sein d'une matrice polymère des pores très sélectifs, capables de reconnaître la molécule autour de laquelle ils ont été imprimés. Des monomères fonctionnels, généralement vinyliques, sont positionnés autour d'une molécule préalablement sélectionnée (molécule invitée) avec laquelle ils établissent des liaisons de faible énergie (liaisons H). Après polymérisation des monomères et réticulation, la molécule en question doit être retirée pour laisser son « empreinte » dans le matériau. Cette étape est la plus délicate : pour éviter la relaxation des chaînes polymères lors de l'extraction et conserver intacte « l'empreinte » de la molécule, il est nécessaire de fortement réticuler le matériau. Mais la réticulation poussée rend aussi très difficile l'extraction de la molécule invitée par un solvant et la diffusion ultérieure dans cette matrice d'un mélange de petites molécules lorsque l'on voudra faire de la reconnaissance moléculaire et piéger toute molécule dont la taille et la forme correspondent à l'empreinte. La capacité du matériau est en générale très faible, de l'ordre de 0,1mg/g. et environ 10 % des molécules hôtes restent occluses dans les sites. [Par contre, ces matériaux de séparation ont une bonne stabilité chimique (aux solvants par exemple).] Améliorer l'accessibilité des molécules que l'on veut reconnaître est donc une difficulté qui doit encore être surmontée; pour ce faire, certains réalisent des MIPs sur une surface, sur des billes, dans des membranes macroporeuses, ce qui facilite beaucoup la circulation des fluides, l'accessibilité aux sites actifs et accélère les cinétiques d'échanges dans les applications potentielles.

Ces « MIP's » (Molécular Imprinted Polymers) ont été proposés essentiellement pour la chromatographie d'affinité, pour la préparation d'analogues d'anticorps ou d'enzymes, la catalyse stéréospécifique. De nombreux exemples dans la littérature illustrent de telles applications mais aucun développement industriel n'existe encore. D'autres exemples d'application dans les capteurs ont aussi été donnés, dans lesquels on réalise l'empreinte à la surface d'une électrode. Un signal est émis et amplifié lorsque la molécule hôte est détectée en se piégeant dans l'empreinte. La détection de molécules toxiques (gaz de combats) a été ainsi envisagée.

- la réalisation de « fils noués » d'oxyde de titane obtenus par nanodécoration d'un gel poreux de polymère puis calcination du polymère.
- la réalisation de gels hybrides super-paramagnétiques, capables de se rigidifier sous l'effet d'un champ magnétique (intérêt pour la confection de joints temporaires).

Les applications - Les perspectives de développement

Les applications relevant de la chromatographie n'ayant été que peu abordées par les intervenants, nous retiendrons plus particulièrement les conclusions qui concernent les empreintes moléculaires et les membranes séparatives, ainsi que les domaines d'activités concernés par leurs applications.

- Les polymères à empreinte moléculaire (MIP) dans les capteurs et la synthèse organique :

Les systèmes de capteur ou nez électroniques, dont a parlé Gilles Vériot du CEA de Saclay, sont des dispositifs

destinés à renseigner leur utilisateur sur la présence d'une ou plusieurs espèces chimiques dans leur environnement immédiat. La reconnaissance peut être basée sur la structure de la molécule cible et/ou sur sa réactivité. Différents systèmes ont d'ores et déjà été développés, et pour certains sont commercialement disponibles. Tous sont basés sur l'utilisation de matériaux sensibles à base d'oxydes semi-conducteurs (SnO₂) et dans une bien moindre mesure, de polymères conducteurs. Malgré de bonnes sensibilités, ces matériaux, inorganiques pour la plupart, ont un point faible majeur : leur non-spécificité. Ainsi, la discrimination des signaux obtenus nécessite des développements mathématiques complexes et souvent controversés afin de pouvoir aboutir à une interprétation pertinente des résultats. Dans ce contexte, les polymères à empreinte moléculaire apparaissent très séduisants. Ces matériaux présentent, en effet, des nanostructures chimiquement actives qui permettent la reconnaissance sélective d'une molécule cible donnée. D'autre part, ils présentent a priori les avantages d'être robustes (bonne stabilité thermique et chimique) et de pouvoir être synthétisés à partir de réactifs à bas coût.

Le domaine d'application des MIPs paraît très large car théoriquement les empreintes pouvant être obtenues englobent la plupart des composés organiques fonctionnels. D'excellentes performances ont pu être réalisées avec des MIPs synthétisés en masse pour des applications de séparation analytique. Bien que la démonstration de principe des potentialités de ces matériaux soit aujourd'hui acquise, le domaine de la détection chimique et des capteurs est globalement beaucoup moins ouvert. On peut noter, en effet, que les performances des capteurs MIP synthétisés en masse restent en deçà de celles des capteurs plus classiques en terme de sensibilité. Cela résulte principalement d'une mauvaise homogénéité des sites actifs de reconnaissance et de leur accessibilité. Afin de favoriser l'accès aux sites actifs et de permettre la mise en forme ultérieure du polymère, un broyage suivi d'un tamisage doit être réalisé après la synthèse en masse du polymère ; elle entraîne généralement une dégradation des sites de reconnaissance. La synthèse en masse des MIPs pour des applications dans les capteurs n'est donc que difficilement envisageable ; on prévoit des revêtements sensibles, la détection se faisant par exemple par ondes acoustiques de surface (SAW) ou par un dispositif de type microbalance à quartz. Pour toute application capteur, G Vériot souligne que l'approche système, allant jusqu'au démonstrateur, est nécessaire (il a présenté des exemples de capteurs intégrés complets avec leurs problèmes de transduction des signaux, ex. réseau de Bragg fonctionnalisé par un MIP). Concernant le matériau, les paramètres clés qui restent à optimiser sont l'homogénéité des sites, l'accessibilité, l'affinité et la stabilité. Les marchés visés sont pour le moment la sécurité civile et militaire (détection d'explosif, de drogue...) et l'environnement (détection des COV⁵). Aujourd'hui le développement de MIP pour les capteurs est un domaine de recherche très actif mais aucune réalisation industrielle n'est connue à ce jour. Si les marchés à court terme des capteurs à base de MIPs ne seront que des niches, il semble que des marchés de grands volumes envisageables à partir de 2010. Environ 18 sociétés sont recensées dans le monde en 2003. Dans le domaine de la catalyse enzymatique, des analogues d'enzymes constitués par des MIPs paraissent attractifs ; on leur voit des avantages en termes de stabilité chimique et thermique ; ils permettent en outre un fonctionnement en milieu solvant, mais les activités semblent plus faibles et on ne voit pas de réalisations

⁵ COV : composés organiques volatils

industrielles à court terme. Mais c'est cependant, avec le domaine des capteurs, le domaine de la catalyse énantiosélective qui semble aujourd'hui tirer le développement de MIP.

Une autre application potentielle des MIPs a été citée pour la confection d'éléments permettant une concentration sélective d'analytes dans des microsystèmes de type lab-on-chips.

- La nano filtration à partir de polymères poreux

La nano filtration, encore appelée « perfiltration » est une technique qui a été décrite vers 1980 et qui a maintenant trouvé de nombreuses utilisations dans l'industrie, soit en s'intégrant dans le cœur même des procédés (étape de concentration dans un bioprocédé, par exemple), dans le traitement d'effluents, ou encore pour la production d'eau potable. Les membranes, essentiellement organiques, ont une structure composite, constituée d'un support macroporeux, d'une (ou plusieurs) couche intermédiaire mésoporeuse et anisotrope de polymère, et enfin de la couche « active » dont la répartition de diamètres de pores est très étroite, autour du nanomètre, et l'épaisseur inférieure au micron, leur seuil de coupure est de 200 à 2000 D. La filtration est réalisée de manière tangentielle, avec des flux de 20 à 50 l/h/m². Valérie Thoraval de Rhodia Orélis⁶ a bien décrit les principes et les besoins dans ce domaine.

L'élaboration des polymères nanoporeux pour des applications de nano filtration conventionnelles est bien maîtrisée et répond aux besoins technico-économiques : Elles peuvent fonctionner à une température inférieure à 50°C, dans une large gamme de pH ; leur durée de vie est supérieure à 12 mois et leur coût de l'ordre de 50 € le m². En 2002, **la consommation a été estimée à 50 000 m², ce qui correspond à 2 tonnes de polymère seulement !**

Les membranes inorganiques ont un seuil de coupure de l'ordre de 1000 D. beaucoup plus chères, elles ne représentent que 5% du marché.

Les producteurs de membranes sont en grande majorité américains (Filmtec, Osmonics, Fluid system, Kiryat, Koch), il n'existe que quelques petites entreprises en Europe (Hoechst, PCI).

Il existe aujourd'hui un certain nombre de besoins clairement exprimés pour lesquels les membranes organiques actuelles ne peuvent convenir techniquement et où les membranes inorganiques sont considérées comme trop coûteuses. De nouvelles applications potentielles existent dans l'industrie papetière. Certaines papeteries, grandes consommatrices d'eau, commencent à s'équiper de membranes d'ultrafiltration pour traiter leurs effluents issus de traitements de blanchiment à l'oxygène. Dans le cas du blanchiment à l'eau oxygénée, il faut envisager la nanofiltration, mais les membranes sont rapidement détériorées par les effluents très agressifs. De même, depuis quelques années, on observe une forte demande pour des applications en micro filtration et nano filtration en milieu solvant, pour isoler des matières actives (des exemples existent en phytochimie), purifier des huiles végétales (industrie alimentaire) ou régénérer des solvants ; les membranes polymères actuelles ne sont pas adaptées pour fonctionner dans ces milieux organiques.

En conclusion, on peut dire qu'aujourd'hui la nanofiltration est une technologie industrielle assez bien maîtrisée en pleine phase de croissance. Les membranes polymères conviennent bien aux séparations en phase aqueuse, par contre les modules

commercialisés à grande échelle ne répondent pas entièrement aux exigences de nouvelles applications en cours de développement. Des améliorations restent à apporter au niveau de la stabilité chimique des membranes en milieux oxydant et de leur tenue en milieu solvant.

C'est là l'objectif de développement d'un certain nombre de petits producteurs de membranes européens qui travaillent sur ces questions.

- Les matériaux nano et méso poreux pour des applications en micro électronique et en optique

Une forte demande pour des matériaux de faible constante diélectrique est exprimée aujourd'hui dans des secteurs qui relèvent

- de l'industrie électronique et microélectronique, face aux soucis de miniaturisation et d'augmentation des fréquences
- et de l'optique qui recherche de nouvelles solutions pour élaborer des couches anti-reflet

Pierre Roy de Protavic⁷ a dressé les besoins futurs. La tendance actuelle, **en micro-électronique**, est de combiner des matériaux pour obtenir des systèmes complexes avec différentes couches remplissant chacune une fonction particulière (fonctions barrière, diélectrique...). Les couches isolantes qui séparent les circuits sont réalisées avec des matériaux faiblement polarisables de faible constante diélectrique. Des oxydes minéraux, des matériaux organiques (polyimide), des silicones et des composés fluorés sont utilisés à cet effet. Ils permettent actuellement d'atteindre des constantes diélectriques K de l'ordre de 2,5. Mais les perspectives associées à la diminution de la taille des composants électroniques impose de **disposer pour 2008-2011 de nouveaux matériaux de constante K inférieure à 2**. Les matériaux méso et nano poreux paraissent bien placés pour cette nouvelle génération et quelques sociétés japonaises (JSR, Asahi, Shipley) proposent déjà quelques produits de type mésoporeux, élaborés à partir de silicones et de dendrimères comme porogènes.

La constante diélectrique n'est pas le seul critère recherché pour ces nouveaux matériaux qui doivent s'intégrer dans des systèmes complexes et satisfaire des cahiers de charges exigeants en terme de propriétés mécaniques, thermiques, électriques et de compatibilité avec les autres matériaux et procédés utilisés. En terme de porosités, des taux de vide de 50% et des micropores de diamètre inférieur à 3 nm sont à privilégier.

Toujours en électronique, un besoin pour des produits poreux existe pour les matériaux utilisés dans le packaging comme support ou pour confectionner des barrières thermiques ou protectrices vis-à-vis de l'humidité et de la corrosion. Mais on n'a pas encore d'exemples de solutions utilisant cette voie.

Dans le domaine de l'optique, on voit apparaître en ophtalmologie des besoins pour des matériaux de très bas indice de réfraction pour pouvoir réaliser des couches anti-reflet sur les verres de haut indice qui se développent de plus en plus. Les systèmes microporeux peuvent constituer une solution.

L'attention a été attirée sur les travaux d'une équipe du MIT (Rubner *et al*, Nature Materials, Sept.2002) qui propose pour cette application des polyélectrolytes (hydrochlorure de poly(allylamine) / acide polyacrylique) dont la conformation dépend du pH. On peut ainsi en jouant sur le pH (entre 3,5 et 8,5) ouvrir ou fermer des pores dans la

⁶ Rhodia Orélis : Saint Maurice de Beynost (01)

⁷ Protavic : groupe Protex International (75)

matrice et figer le système par une réticulation à 60-90°C. De telles couches anti-reflet peuvent être déposées sur des surfaces complexes et permettent même de faire du « patterning » sur une surface de verre en pulvérisant localement des solutions de polyélectrolyte de pH variés. En conclusion, P Roy a souligné que, tout comme dans les applications diélectriques, dans le domaine de l'optique, les polymères organiques poreux (nano et méso) doivent être conçus en fonction du dispositif global et satisfaire à un cahier des charges assez lourd prenant en compte de multiples exigences (propriétés mécaniques, propriétés barrières, stabilité chimique, adhésion, processabilité).

Table Ronde et conclusions

La table ronde, animée par Clément Sanchez (Université Paris VI) et Jean-Claude Daniel (GFP), a fait intervenir Patrick Broyer (Biomérieux), Florence Fusalba (ST Microélectronique), Vincent Jousseau (CEA LETI) et Gérard Vigier (INSA) pour apporter quelques compléments aux informations données par les conférenciers et essayer de dégager quelques grandes conclusions.

G. Vigier a souligné l'intérêt de la « **tomographie X** » comme outil d'étude des matériaux polymères macroporeux (diamètre de pores supérieur au micron !). Dans le cadre du GDR « mousse solides », on a déjà montré que l'on peut avoir une vision 3D de la structure avec une résolution de l'ordre de 1 micromètre, insuffisante pour les matériaux méso et nanoporeux, mais un nouvel équipement de tomographie électronique permettra d'atteindre une résolution de l'ordre du nanomètre et sera donc bien adapté à ces matériaux. Le comportement mécanique de déformation de polymères nano poreux (nano mousses) est *a priori* régi par les mêmes paramètres que les macro mousses, c'est-à-dire l'homogénéité de la mousse et des cellules, les propriétés des parois et des interfaces (> flambage élastique, écrasement plastique). Par contre, dans le cas de pores nanométriques, la taille est trop petite devant le front de fissure lors d'un endommagement de sorte que le paramètre « taille » ne joue pas sur le comportement à rupture.

Selon P. Broyer, les matériaux méso et microporeux peuvent trouver à terme des **applications dans les microsystèmes** qui se développent pour le diagnostic *in vitro*. On peut les envisager pour réaliser des systèmes 3D, à la place des plaques 2D actuelles, dans lesquels on aurait un meilleur contact entre les réactifs ; dans cette optique, des polymères poreux fonctionnalisés avec des oligo-éléments seraient intéressants pour la capture d'ADN et d'ARN. Des matériaux poreux pourraient aussi permettre dans les « lab-on chip » de résoudre des problèmes de stockage de réactifs, de mélange de réactifs et de filtration des échantillons lysés. Des polymères à porosité « stimulable » par un champ électrique seraient très utiles pour élaborer des microvannes dans les circuits microfluidique. Enfin, il semblerait que des supports poreux (porosité de l'ordre du micron) aient un intérêt pour la culture de bactéries ; l'accélération de leur développement constaté sur de tels milieux permettrait de raccourcir les délais de réponse des analyses.

F. Fusalba et V. Jousseau ont fait ressortir que la microélectronique n'utilise actuellement que des systèmes inorganiques ; selon eux, des progrès sont nécessaires pour envisager l'intégration des polymères nano poreux dans les systèmes. Les difficultés rencontrées proviennent principalement du manque de dureté et de la présence de porosités interconnectées qui permettent aux gaz réactifs issus des traitements plasma de pénétrer dans le matériau

et de le dégrader. Les propriétés mécaniques, qui sont évaluées par nano indentation sur des films minces, sont insuffisantes pour satisfaire des cahiers de charges de plus en plus sévères sur ce plan.

C Sanchez a présenté des exemples de structures méso et nano poreuses issus de la chimie des hybrides et du sol-gel⁸. Il a encore souligné l'importance de la notion de hiérarchisation, de couplages de structures poreuses. Par exemple, on peut réaliser des pores par auto assemblage + séparation de phase, faire des fibres microniques + mésopores.

La fonctionnalisation de mésopores apparaît comme un axe de recherche à développer (ex. pour la capture d'ADN / ARN).

L'organisation, l'orientation de mésopores semble aussi un autre axe important (bio mimétisme).

Pour beaucoup d'applications potentielles, on doit prendre en compte deux types de problèmes :

* des problèmes « matériaux » tels que i) la stabilité et la capacité de pores de taille < 2 nm, les sortie et entrée de molécules dans des cages polymère + ou – déformables (ces problèmes se posent différemment selon que l'on travaille avec des matériaux organiques ou inorganiques ; et les structures hybrides apportent des solutions attrayantes) ; ii) la caractérisation des pores, d'ailleurs peu abordée lors de la journée.

* des problèmes « système » tels que i) la mise en œuvre de nano / méso poreux polymères sur des films, des membranes, des billes, en couches minces (techniques de nano micro lithographie), ii) la maîtrise de structures « hiérarchisées », iii) l'intégration dans un dispositif d'usage, la réalisation d'un démonstrateur.

Liste des Intervenants

* **Markus ANTONIETTI** – Max Planck Institute, Potsdam Allemagne : « Synthesis of porous polymers by template techniques, phase séparation, foaming, and some of the more exciting applications »

* **Monique MAUZAC** – IMRCP, CNRS Univ. P. Sabatier, Toulouse : « Polymères nanoporeux obtenus par la technique de l'empreinte moléculaire »

* **Gilles VERIOT** – CEA Saclay : « Ingénierie des MIPs.....vers des applications capteurs »

* **Christian GUIZARD** – Institut Européen des Membranes, Montpellier : « Nouveautés dans l'élaboration d'hybrides organiques/inorganiques nano et méso poreux, apport de l'inorganique, comparaison organique/inorganique »

* **Pierre ROY** – Groupe Protex, Protavic, Paris : « Matériaux nano et méso poreux pour diélectriques, micro électronique et optique »

* **Valérie THORAVAL** – Rhodia Orelis : « Nano filtration à partir de polymères poreux »

**Christelle Gallet (ARAMM Le Bourget du Lac),
Michel Dumon(LMM-INSA Lyon),
Jean-Claude Daniel (GFP)**

⁸ C Sanchez et al, C.R. Chimie 6, 1131-1151 (2203); G Soler Illia et al, Chem. Rev. 102, 4093-4138 (2002)