Lessive, peinture à l'huile, vitrimères : le feuilleton des savons métalliques

Ianis RETAILLEAU[1-2], Diego CIARDI[2], Jean-Baptiste CHARPENTIER[1] et François TOURNILHAC[2]

[1]Université Grenoble Alpes, CEA, Liten, Campus Ines, 73375 Le Bourget du Lac.
[2]Chimie Moléculaire, Macromoléculaire, Matériaux, ESPCI Paris, Université PSL, CNRS, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris.
✉ jean-baptiste.charpentier@cea.fr ; francois.tournilhac@espci.fr

Résumé Les carboxylates (ou « savons ») métalliques sont les protagonistes récurrents d'un feuilleton allant de la détergence en eau calcaire à la formulation de réseaux polymères dynamiques, en passant par la conservation d'objets du patrimoine. Dans ces trois domaines, ici illustrés, les carboxylates auront le bon ou le mauvais rôle et, en fonction de leur structure, un impact majeur sur les propriétés fonctionnelles : chimiques, mécaniques, optiques.

Mots-clés **Carboxylates métalliques, vitrimères, détergence, peinture, photovoltaïque.**

Abstract **Laundry, oil paint, vitrimers: the leitmotiv of metal soaps**
Metal carboxylates (or "soaps") are recurring protagonists in a *soap opera* ranging from detergency in hard water, conservation of heritage objects and formulation of dynamic polymer networks. In these three domains illustrated here, carboxylates will play either the hero or the villain, and depending on their structure have a major impact on functional properties: chemical, mechanical, optical.

Keywords **Metal carboxylates, vitrimers, detergency, paint, photovoltaics.**

https://doi.org/10.63133/scf.act-chim.2026.519.07

La chimie de formulation, comme le souligne un article la concernant [1], peut être définie de diverses manières, mais toujours comme une science tournée vers la fonction d'usage d'un système et la satisfaction d'un cahier des charges. En ce sens, elle apparaît comme la branche de la chimie la plus proche de l'expérimentation du quotidien. La différence fondamentale entre l'expérimentateur du quotidien et le physico-chimiste est que le premier perfectionne son résultat par essai et erreur, lorsque le second s'impose de formaliser les lois prédisant les conséquences de ses actions. Avec ce parallèle à l'esprit, il est moins surprenant de trouver une problématique scientifique commune entre la lessive, la palette de Salvador Dalí et un travail de thèse en physique et chimie des matériaux (*figure 1*). Souligner ce rapprochement nous permettra d'illustrer le caractère central d'un phénomène, tantôt recherché, tantôt redouté, en sciences de la matière molle : la séparation de phases.

Aux origines des « savons »

La fabrication du savon est déjà rapportée dans les écrits sumériens et babyloniens et, de fait, sa compréhension scientifique apparaît à l'aube de la chimie. En 1813, Eugène Chevreul décrit pour la première fois la structure des savons comme sels métalliques d'acides gras. En se plaçant à l'interface entre l'eau et la salissure grasse, le savon permet le décollement, puis la mise en suspension des impuretés [2] : c'est la détergence (*detergere*, « nettoyer en enlevant » [3]). En 1828, Gay-Lussac note dans son cours de chimie une distinction intéressante : la soude et la potasse (les carbonates de sodium



Figure 1 - Le lessiveur, le peintre et le chimiste de formulation rencontrent une même problématique : pourquoi ?

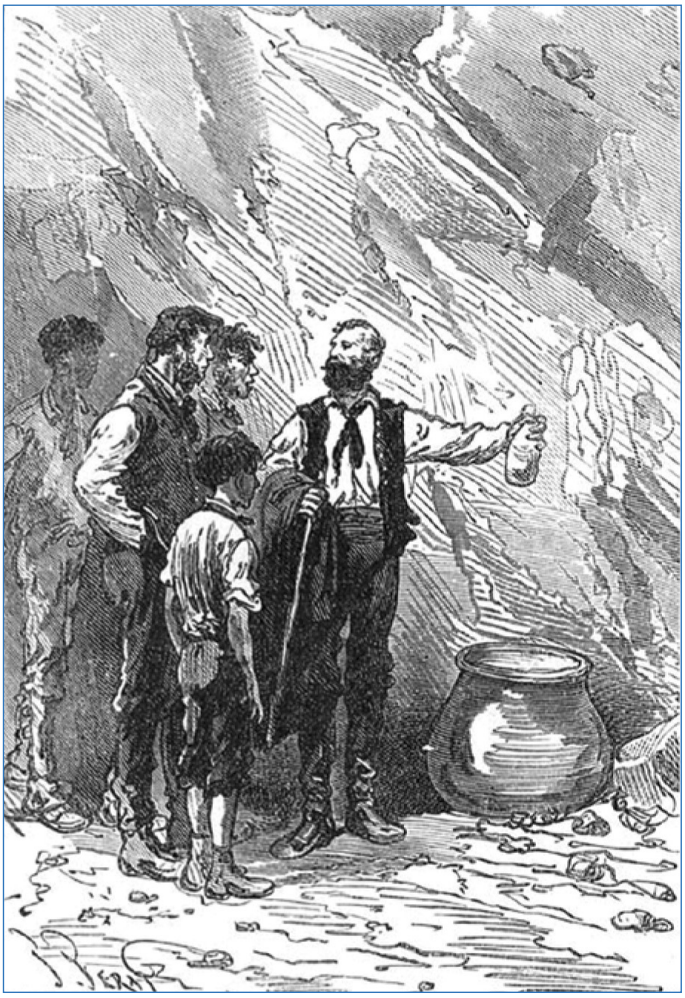


Figure 2 - Lors de ses expériences de formulation sur l'*Île Mystérieuse*, Cyrus Smith évoque de mystérieux « savons inutiles » car insolubles, préparés à base de chaux (illustration de Jules-Descartes Férat).

et de potassium sous leurs noms anciens[(a)]) forment avec les acides stéarique, margarique et oléique des sels « *qui se décomposent dans l'eau*. » En contraste, il note que « *les sels formés par ces acides avec la baryte, la strontiane, la chaux et tous les oxydes métalliques sont insolubles* » [4] (40 ans avant Mendeleïev, Gay-Lussac distingue parfaitement les alcalins, les alcalino-terreux et les éléments de transition !).

Jules Verne reprend cette distinction en 1875 comme élément d'intrigue dans l'*Île Mystérieuse*. L'ingénieur Cyrus Smith s'y emploie à recréer les produits de l'industrie de l'époque à partir des réactifs naturellement présents sur son île déserte (*figure 2*). Souhaitant fabriquer du savon pour les naufragés, il renonce à utiliser la chaux (oxyde de calcium), qui « *ne devait donner que des savons calcaires, insolubles et par conséquent inutiles*. » Il s'emploie alors à fabriquer de la soude par combustion de plantes marines, qui « *fournirait, au contraire, un savon soluble, qui trouverait son emploi dans les nettoyages domestiques* » [5].

Cette distinction entre savons *utiles* et *inutiles* est bien illustrée au quotidien lorsque la lessive est faite en eau dure – c'est-à-dire chargée en « calcaire », ou plus exactement en ions calcium. Le stéarate de sodium, principal carboxylate métallique composant le savon, subit un échange d'ions et devient stéarate de calcium, un des « sels insolubles » de Gay-Lussac. On détecte vite sa présence à la formation de résidus blancs sur les vêtements et dans la lessiveuse. Ces impuretés cristallines se glissent entre les mailles du linge, qui perd alors de sa souplesse et devient rêche et irritant pour la peau. Le désagrément ne s'arrête pas là puisque la lessive perd de son efficacité. En effet, les stéarates immobilisés dans le résidu cristallin ne sont plus disponibles pour jouer leur rôle de détergent. En français, le stéarate de calcium n'a pas de nom vernaculaire ; les anglophones le nomment « *soap scum* » – *scum* ayant l'à-propos de se traduire par « *écume* » ou par « *ordure* », ce qui illustre bien son caractère indésirable dans le linge.

Dans le premier épisode du *feuilleton des carboxylates* [6], apparaissent donc le « bon » et le « mauvais » savon, le premier indispensable à la détergence, le second ennemi ultime du linge. Reste la question : à quelle différence fondamentale tient cet écart de solubilité ? La réponse semble résider dans la nature de l'ion impliqué. En effet, on observe cette même différence de solubilité entre carboxylates d'alcalins (potassium) et carboxylates d'alcalino-terreux (magnésium). On peut penser à plusieurs effets, mais le plus évident est que les stéarates d'ions 2+ impliquent une double quantité d'acide gras pour être neutres. Ceci les rend plus hydrophobes et réduit donc leur solubilité dans l'eau (le bilan enthalpique et entropique exact est, au demeurant, très complexe).

Il est intéressant de noter que, contre intuitivement, le stéarate de sodium a un point de fusion plus élevé (278-290 °C) que le stéarate de calcium (140-160 °C) alors qu'il se dissout mieux. Un cristal de carboxylate gras est en effet à la fois un solide ionique (liaisons métal-ligand) et un solide moléculaire (liaisons de van der Waals entre chaînes alkyles). Dans le stéarate de sodium, les interactions ioniques dominent (la différence d'électronégativité entre les atomes d'oxygène du carboxylate et le métal est plus importante pour le sodium que pour le calcium), ce qui est favorable à la solubilité dans l'eau, mais donne au solide un point de fusion élevé, à l'image d'un sel (NaCl fond vers 800 °C).

Après avoir comparé les stéarates en fonction du métal qu'ils complexent, on peut s'interroger sur l'impact de la structure d'un acide carboxylique autre que l'acide stéarique. Un indice réside dans les remèdes trouvés au problème des *soap scums*. Les recettes de grand-mère telles que l'ajout de jus de citron (acide citrique), parfois accompagné de bicarbonate de soude, lors du rinçage visent à redissoudre le résidu après coup et non à en empêcher la formation. C'est dans les solutions industrielles qu'on trouve une idée inspirante : ajouter à la lessive un bon ligand de l'ion calcium, afin de l'investir à l'état de complexe monométallique et l'empêcher de former des structures insolubles. Les ligands en question sont souvent d'autres acides carboxyliques. Certains sont des petites molécules, comme l'acide édétique (éthylènediaminetétraacétique, EDTA), qui sous forme édétate crée six liaisons spécifiques avec Ca^{2+} et entoure complètement l'ion formant un complexe octaédrique ; d'autres sont des copolymères polycarboxyliques (maléique, acrylique), qui jouent le même rôle. On y ajoute des agents alcalinisants afin de favoriser la formation des carboxylates désirés. On trouve également dans les lessives industrielles des polyphosphates ou des zéolithes capables de séquestrer spécifiquement le calcium [2].

On le voit, il existe un arsenal de solutions, et on pourrait penser que le défi scientifique s'arrête là. Pourtant, une nouvelle saison du feuilleton s'ouvre, au début des années 2000, dans un domaine qui semble bien éloigné de la détergence : la conservation du patrimoine. D'abord, il nous faut revenir quelque cent ans en arrière pour retracer une autre histoire, celle des pigments blancs en peinture à l'huile.

Dans la peinture à l'huile, des savons à l'échelle du siècle

Dans ses *50 secrets magiques*, Salvador Dalí entend « *rendre translucides les plus obscurs secrets techniques* » [7]. Il disserte longuement sur les couleurs d'un point de vue esthétique, mais aussi sur les pigments sous l'angle scientifique. Il constate d'ailleurs : « *Si, étant peintre, vous êtes aussi grand chimiste, cela ne vous fera pas de mal.* » Parmi les couleurs, le blanc est au sommet de la hiérarchie dalinienne. Le plus élevé des pigments de la palette serait le blanc d'argent, « *Jupiter des couleurs* ». Ce nom désigne selon ses propres termes « *le carbonate de plomb pur, obtenu par procédé humide, en précipitant un sel de plomb dans de l'acide carbonique* » (Dalí parle sûrement du CO_2 aqueux). Également nommé céruse ou blanc de Saturne, c'est un pigment très ancien [8] et ce sera, selon Charles-Ernest Guignet, l'unique pigment blanc utilisé en peinture à l'huile jusqu'au XVIII^{e} siècle. En 1781, Courtois et Guyton de Morveau lui inventent un concurrent : le blanc de zinc (oxyde de zinc) [9].

La concurrence entre les deux blancs divise chimistes et artistes peintres. Guignet écrit en 1889 dans *Les Couleurs* : « *Le blanc de zinc est* […] *aussi blanc que la plus belle céruse ; de plus, il n'est pas vénéneux* » [10]. La toxicité du plomb est connue depuis l'Antiquité, mais il faudra attendre 1915 et que le saturnisme soit une maladie professionnelle répandue chez les ouvriers peintres pour voir, en France, son utilisation inderdite dans le bâtiment. Guignet poursuit : « *Quant à la peinture d'art, les artistes devraient renoncer complètement à la céruse et la remplacer par le blanc de zinc.* » Les artistes sont rarement de son avis ; Dalí utilise les deux pigments (*figure 3*), et note leurs différences : « *votre blanc d'argent est tiède et votre blanc de zinc glacial.* » Cette différence bien connue est due, non pas à une différence d'indice de réfraction comme on pourrait le penser ($n \approx 2{,}0 \pm 0{,}1$ dans les deux cas), mais à une différence de taille des particules : la préparation d'oxyde de zinc tend à former de petits cristaux facilement dispersibles dans l'huile, au point que certaines particules n'atteignent pas la taille nécessaire pour diffuser la lumière ; il existe même des « blancs » de zinc transparents. À l'inverse, la précipitation de carbonate de plomb forme de plus grosses particules, qui de plus tendent à s'agréger dans l'huile. Dalí tire parfois avantage de la couvrance du plomb et de la brillance du zinc en même temps : il recommande un glacis de blanc de zinc sur le blanc d'argent pour obtenir « *une pureté de ton absolue* ».

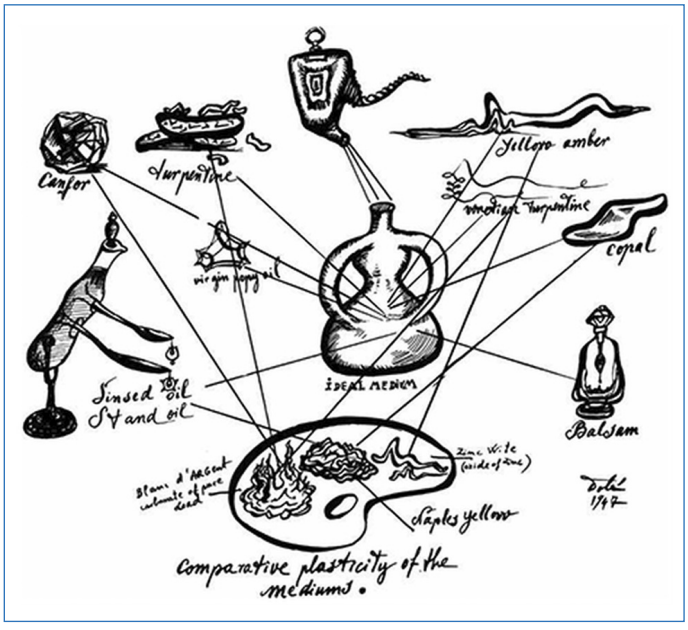


Figure 3 - « *Plasticité comparative des médiums* » : ce schéma surréaliste de Dalí montre le caractère central des blancs de plomb et de zinc sur sa palette (tiré de [5], © Salvador Dalí, Fundació Gala-Salvador Dalí / Adagp, Paris 2026).

Dans la peinture, l'interaction entre pigment et liant (en l'occurrence l'huile) impacte les propriétés de court terme de la peinture : texture, siccativité, propriétés mécaniques du film de peinture sec et, bien sûr, aspect visuel. Les interactions sur le temps long sont plus difficiles à prévoir. Cela ressort des écrits de Dalí qui commente la stabilité chimique du pigment lui-même – il note par exemple la résistance de l'oxyde de zinc qui « *ne noircit pas au contact des fumées de soufre* », contrairement au carbonate de plomb –, mais qui n'évoque pas la stabilité à long terme du pigment dans l'huile. Et pour cause, c'est seulement au début des années 2000, et dans tous les pays, que les conservateurs s'émeuvent d'une épidémie touchant les tableaux des grands maîtres des XIX^{e} et XX^{e} siècles : des savons de plomb et de zinc, qui détériorent gravement les œuvres [11]. Comment expliquer leur présence ?

Les huiles végétales, dites « siccatives », utilisées en peinture sont principalement composées de triglycérides, une molécule de glycérol dont les trois fonctions alcool sont estérifiées par des acides gras saturés (palmitique) et insaturés (oléique, linoléique et linolénique). La siccativation, réaction chimique de réticulation (c'est-à-dire de formation d'un réseau) de la peinture consiste en l'autoxydation des triglycérides : l'oxygène de l'air réagit avec les insaturations pour créer des groupes hydroperoxyde (-O-O-H), qui en libérant de l'eau forment des ponts éther-oxyde (*figure 4a*). Or, c'est précisément la famille des triglycérides qui fournit l'ingrédient de base de la fabrication des savons : les graisses sont dites « saponifiées » dès lors qu'on a hydrolysé leurs liaisons ester en milieu basique. Comment ce processus peut-il survenir dans un film de peinture solide ?

Il se produit en deux temps : une partie des liaisons ester du réseau s'hydrolyse spontanément, au contact de l'humidité ambiante ou de l'eau dégagée par l'autoxydation. Les esters branchés au réseau par un pont éther-oxyde (*figure 4b*, gauche) s'hydrolysent en acides eux aussi branchés au réseau polymère du liant. En revanche, les esters à longue chaîne saturée (palmitate), non oxydables, s'hydrolysent en acides gras déconnectés du réseau (*figure 4b*, droite) [11]. Ces acides migrent à travers la couche de peinture, et aboutissent préférentiellement en surface des pigments [12]. Les pigments, étant partiellement solubles dans le milieu, libèrent des ions métalliques, de plomb et zinc [11]. La rencontre avec les ligands carboxylates libres laisse prévoir la suite du feuilleton.

Pour commencer, ce carboxylate métallique libre (*figure 4b*, milieu) est un catalyseur d'hydrolyse : il accélère la réaction responsable de sa propre formation (on parle d'autocatalyse). Ensuite, puisqu'il est libre, il peut quitter le pigment et migrer jusqu'à l'intérieur du liant où il rencontrera les fonctions acide liées au réseau. Par échange de ligand, un réseau ionomère se forme (*figure 4c*, gauche) [13]. Cela ne se fait pas au détriment du film de peinture, mais tend au contraire à le stabiliser [14]. Cependant, lorsque le réseau est saturé en zinc, un autre phénomène prend place à l'échelle de plusieurs années : les carboxylates de zinc à chaîne saturée se concentrent dans leur lieu de formation où ils finissent par cristalliser (*figure 4c*, droite). Cette cristallisation (pour plusieurs raisons qu'il serait

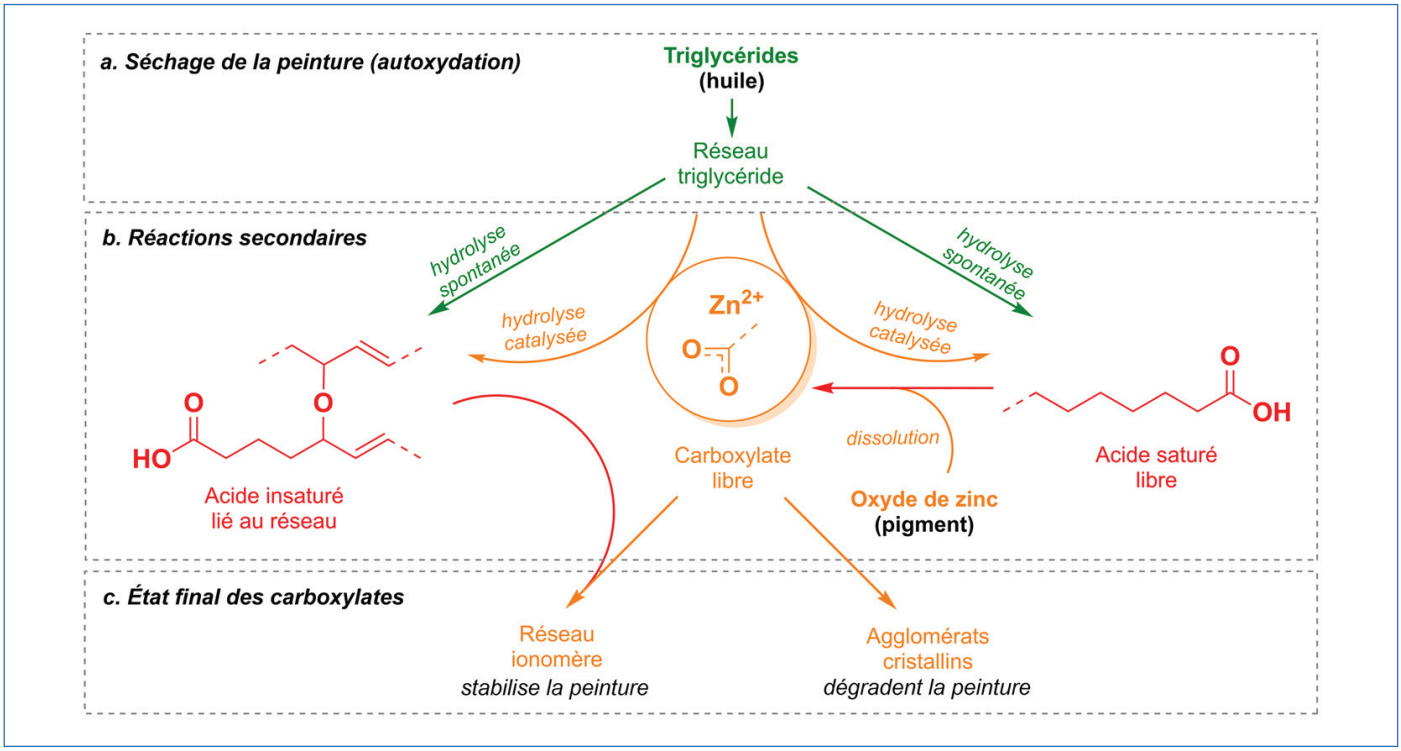


Figure 4 - (a) Après séchage de la peinture, une partie des esters du réseau est hydrolysée spontanément (flèches vertes). (b) La formation d'acides saturés libres (molécule rouge à droite) est critique car elle cause la formation d'un carboxylate libre qui devient catalyseur d'hydrolyse. (c) Ce carboxylate libre forme ou bien un réseau ionomère au contact d'acides insaturés liés au réseau, ou bien des agglomérats cristallins par accumulation.

long d'expliquer) est elle-même auto-catalysée – pas assez pour que Dalí ait eu le temps de s'en rendre compte, mais gravement à l'échelle du siècle.

Ces savons cristallins sont responsables de tous les maux envisageables dans la peinture blanche : formation d'efflorescences (protubérances visibles à l'œil nu), de zones rigides et cassantes qui favorisent l'apparition de fissures, perte d'adhérence entre les couches de peinture. Comble du désastre, la blancheur de la peinture est affectée : l'oxyde, qui s'est dissous, fait défaut, et les savons formés ont un indice de réfraction ($n \approx 1{,}5$) quasiment identique à celui des huiles siccatives ; ils apparaissent donc translucides. Une fois encore, on retrouve le « bon carboxylate », idéalement non cristallisable, agissant seulement comme catalyseur et stabilisant de réseau polymère, et le « mauvais carboxylate », agrégé, cristallin et disgracieux.

Quelle solution alors à cette dégradation ? D'une certaine manière, la solution inverse à notre premier épisode : changer le métal plutôt que l'acide. Aujourd'hui, le pigment blanc dominant est le blanc de titane. Dans l'oxyde de titane TiO_2, la liaison métal-oxygène Ti–O est beaucoup plus forte (et possède un caractère plus ionique) que les liaisons Zn–O et Pb–O, ce qui le rend quasiment insoluble dans le milieu. De plus, l'indice de réfraction de l'oxyde de titane ($n \approx 2{,}7$ sous la forme rutile) est bien éloigné de celui des huiles ($n \approx 1{,}5$), et ce contraste donne aux peintures à base de titane une blancheur inégalée. Charge aux artistes peintres d'aujourd'hui d'en évaluer l'intérêt esthétique, l'ouvrage de Dalí restant muet au sujet de ce pigment alors que l'artiste fut contemporain de son usage.

Il est intéressant de noter que la séparation de phase des savons métalliques est parfois un avantage, même dans l'industrie de la peinture : elle est exploitée pour son effet épaississant et émulsifiant. Même la cristallisation peut être recherchée : certains savons sont également utilisés comme agents matants, car ils forment lors du séchage un film cristallin irrégulier en surface, qui diffuse la lumière. Enfin, dans la conservation d'objets du patrimoine en métal, l'exploitation des propriétés hydrophobes (et donc anti-corrosion) des savons de plomb a été rapportée dans un autre article du journal : en faisant réagir la patine naturelle composée de carbonate à la surface d'objets en plomb avec une solution d'acides gras, on forme un film cristallin micrométrique de carboxylates de plomb qui isole la pièce sans modifier son aspect [15].

Ainsi, la physico-chimie des savons mobilise encore aujourd'hui conservateurs et restaurateurs. En parallèle, la troisième saison de notre saga débute avec une problématique encore bien différente.

Vitrimères : des savons pour le recyclage des composites ?

Lorsque le débat public aborde les problématiques liées au recyclage des polymères, il est souvent question du « plastique », c'est-à-dire des *thermoplastiques*, des matériaux dont les chaines polymères ne sont pas liées chimiquement entre elles. Cette absence de réticulation fait des thermoplastiques, du point de vue du physico-chimiste, des matériaux intrinsèquement « recyclables ». Il peuvent être dissous, fondus, remis en forme à volonté en gardant leurs propriétés initiales, ceci avec une difficulté majeure : ils doivent être purs. L'obstacle principal à la généralisation de leur recyclage, cependant, est économique : le prix de la matière première étant très bas, le recyclage est peu rentable.

C'est tout autre chose lorsqu'il est question des *thermodurcissables*, réseaux polymères réticulés chimiquement. Cette caractéristique rend leur structure tridimensionnelle permanente : ils gardent leur forme lorsqu'on les chauffe. Les thermodurdurcissables trouvent une application majeure dans

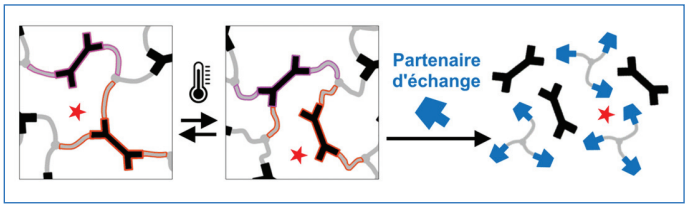


Figure 5 - Un vitrimère est capable de modifier sa topologie en température grâce aux réactions d'échanges prenant place entre les briques noires et grises du réseau, sous l'activation d'un catalyseur (étoile rouge). En présence d'une petite molécule partenaire d'échange (dit « solvant réactif », brique bleue), les réactions d'échange permettent de déconstruire le réseau.

la fabrication de composites qui tendent à remplacer le métal dans la conception d'éoliennes, de trains, de navires, d'avions, avec un objectif de gain de masse pour des propriétés mécaniques (module d'Young) identiques voire supérieures. Or, dans les composites à fibres continues, de carbone par exemple, la majorité de la valeur (60-90 %) est contenue dans le renfort, ce qui fait du recyclage des composites un enjeu à la fois écologique et économique.

Les vitrimères sont, comme les thermodurcissables, des réseaux polymères. Leur différence réside dans la capacité des points de réticulation à participer, au sein d'un matériau solide, à des réactions chimiques d'échange. Cette capacité cause une redistribution des nœuds du réseau sous l'action d'un stimulus (contrainte mécanique, température, rayonnement). Ceci leur confère diverses propriétés : remise en forme, auto-réparation, auto-adhésion, mais également solvolyse (*figure 5*), c'est-à-dire déconstruction du réseau en présence d'une petite molécule capable de prendre part à la réaction d'échange. Dans toutes ces propriétés, on perçoit un important potentiel d'application à la déconstruction d'objets composites, de l'échelle moléculaire à l'échelle système, et au recyclage éventuel de leurs constituants.

La réaction chimique exemplifiée dans les premiers vitrimères fut la transestérification [16]. Beaucoup de thermodurcissables de l'industrie des composites sont des vinyl esters ou des polyesters issus de réactions entre monomères époxy et comonomères anhydrides ou acides carboxyliques : ils sont donc théoriquement capables de réactions d'échange. En réalité, la réaction de transestérification est lente (sur la gamme de température accessible sans dégradation du matériau). La réaction étant largement étudiée pour d'autres usages, les catalyseurs ne manquent pas : organiques (guanidines, phosphines...), mais aussi métalliques, particulièrement par des composés à base de zinc qui sont robustes à température élevée [17]. Dans le cas des réseaux à base époxy, il a été montré que les durcisseurs acide carboxylique produisaient adéquatement des fonctions hydroxyle capables d'accélérer la réaction de transestérification en synergie avec le zinc [18]. D'autre part, contrairement à la réaction époxy + anhydride qui est autocatalysée, la réaction époxy + acide est beaucoup mieux contrôlée, ce qui en fait un choix possible pour certaines méthodes de mise en œuvre, notamment les préimprégnés [19].

Les carboxylates métalliques font donc leur retour. Lorsqu'il a fallu adapter des formulations vitrimères pour des préimprégnés, la question de la cristallinité des savons est survenue. En effet, les prototypes ayant servi à démontrer le concept vitrimère furent préparés à partir de diacides ramifiés non cristallisables (*figure 6a*). En présence d'un sel de zinc, ces acides forment des savons eux-mêmes amorphes ou de point de

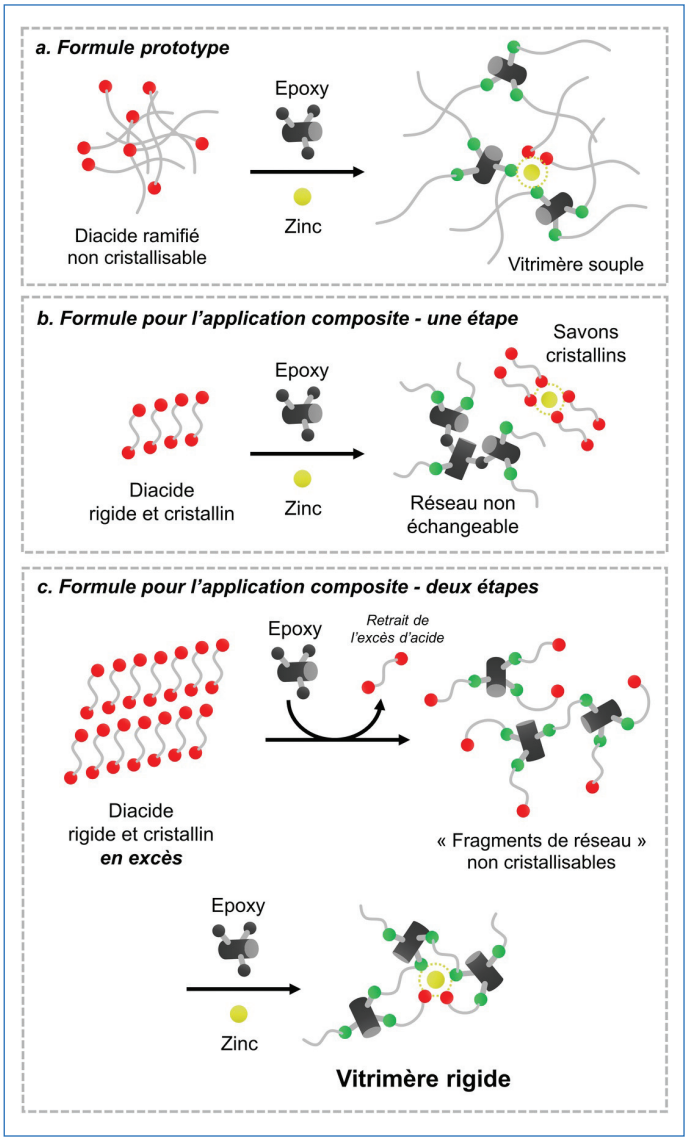


Figure 6 - (a) Un diacide ramifié et non cristallisable formulé en présence d'époxy et de zinc donne un réseau vitrimère souple à température ambiante, non adapté à la fabrication de composites. (b) En formulant de la même façon un diacide rigide et cristallin, on perd les propriétés vitrimères en raison de la précipitation du zinc. (c) Une formule en deux étapes permet d'obtenir cette fois-ci un vitrimère rigide.

fusion proche de l'ambiante. Ils étaient donc à l'état fondu aux températures typiques de réaction (120-180 °C). Malheureusement, avec une transition vitreuse proche de l'ambiante, ces prototypes sont à la fois trop rigides pour être des élastomères et trop souples pour faire des matrices de composites. Pour former des réseaux rigides adaptés à l'application composite, il a fallu se tourner vers des diacides à chaîne courte non ramifiée, qui ont tendance à cristalliser beaucoup plus que les précédents. En appliquant le même protocole de préparation que précédemment (*figure 6b*), la précipitation rapide de savons cristallins insolubles et à haut point de fusion (plus de 300 °C) est survenue, perturbant la stœchiométrie et rendant le zinc indisponible pour participer à la catalyse. Il se forme alors un réseau hétérogène et non-vitrimère.

On pourrait penser que c'est une fatalité au regard des réactifs. Pourtant, l'exemple de la peinture nous rappelle qu'il existe des savons de zinc non cristallisables à la condition que la fonction acyle soit portée par un squelette aléatoirement ramifié. Justement, même si les acides dicarboxyliques utilisés sont non ramifiés, le réseau polymère que l'on vise est par excellence un polymère ramifié. L'angle d'attaque que nous

Quelques techniques de caractérisation

- Relaxation des contraintes

On impose à un échantillon rectangulaire une torsion d'angle donné, à température contrôlée, ce qui correspond à une *déformation* constante. Le rhéomètre mesure alors la *contrainte*, c'est-à-dire la force exercée par l'échantillon en réponse à cette déformation. Dans le cas d'un thermodurcissable classique, cette contrainte demeure constante au cours du temps. Pour un vitrimère, les réactions d'échange dynamiques réorganisent progressivement la topologie du réseau afin de l'adapter à la déformation imposée : la contrainte décroît alors jusqu'à s'annuler, tandis que l'échantillon adopte une nouvelle forme d'équilibre.

- Analyse mécanique dynamique (DMA)

Un échantillon rectangulaire est soumis à une *sollicitation oscillatoire* – en contrainte ou en déformation – tout en appliquant une *rampe de température contrôlée*. Le rhéomètre mesure les modules viscoélastiques ainsi que le *facteur d'amortissement*, qui quantifie la capacité du matériau à dissiper l'énergie mécanique reçue. Pour un thermodurcissable comme pour un vitrimère, cette dissipation atteint un maximum au voisinage de la transition vitreuse (T_g), traduisant le passage de l'état vitreux rigide à l'état caoutchoutique plus mobile. Plus T_g est élevée, plus le matériau conserve ses propriétés mécaniques sur une large plage de températures d'utilisation, ce qui témoigne d'une meilleure stabilité thermique et dimensionnelle.

- Diffractométrie des rayons X (DRX) et diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

L'échantillon, préalablement réduit en poudre, est exposé à un *faisceau de rayons X*. Le rayonnement incident est diffusé, c'est-à-dire dévié dans différentes directions. *L'angle de diffusion* dépend de la taille des hétérogénéités structurales : plus les objets diffusants sont petits, plus la diffusion se produit à grands angles. Lorsque l'échantillon présente une structure cristalline, les plans du réseau cristallin diffractent le rayonnement à de grands angles. Les interférences constructives associées donnent lieu à des pics caractéristiques permettant d'identifier précisément la phase cristalline. Des objets de plus grande taille (10 à 100 nm) diffusent le rayonnement à plus petits angles (environ 0,001 à 0,1°) et se révèlent par la présence d'un épaulement ou d'un maximum large sur la courbe d'intensité, dont la position est directement liée à leur taille moyenne.

avons choisi est donc d'introduire les ramifications avant d'introduire le zinc [6].

Pour ceci, nous procédons en deux étapes : d'abord, faire réagir la résine époxy avec un excès d'acide dicarboxylique, excès suffisant pour éviter la réticulation prématurée et dont on se débarrasse après réaction (*figure 6c*). On obtient un prépolymère ramifié à terminaisons acide carboxylique. Ce prépolymère est structurellement formé de fragments du réseau cible mais encore largement déconnectés. Macroscopiquement, c'est encore un liquide visqueux. Lorsqu'on y ajoute le zinc, on constate aussitôt la présence de savons par spectroscopie infrarouge, mais sans qu'il y ait précipitation ! Le prépolymère réactif ainsi catalysé est prêt à réagir avec une deuxième ration de résine, rajoutée en quantité *ad hoc* pour rétablir la stœchiométrie.

Sur la *figure 7*, nous comparons les propriétés du réseau ainsi obtenu à un réseau de référence – de même formule brute –, mais obtenu sans prendre ces précautions. On y voit des mesures de relaxation de contrainte $\tau_t / \tau_{t=0}$ en fonction du temps ; la diminution de τ à déformation constante indique la capacité d'écoulement. Les deux réseaux testés

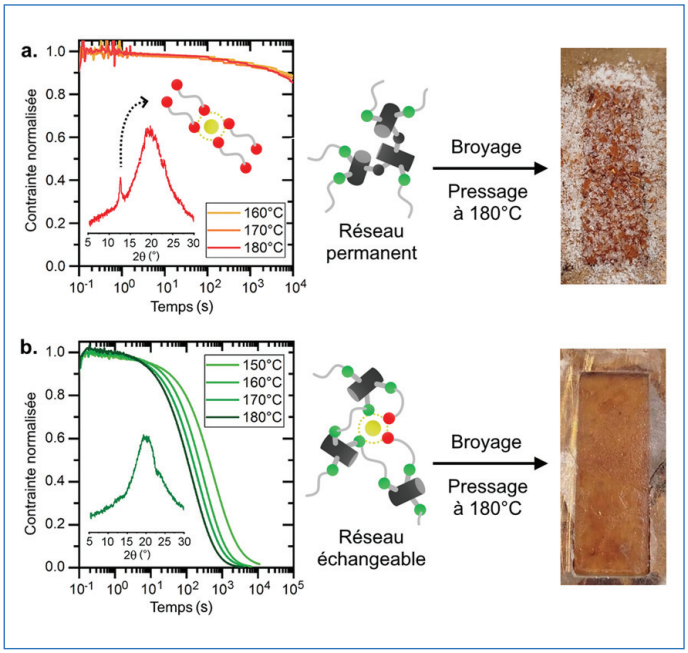


Figure 7 - (a) Le réseau formulé en une étape (*figure 6b*) analysé en DRX montre un pic correspondant aux savons de zinc cristallins. Leur présence est corrélée à l'absence de relaxation thermoactivée (la contrainte reste quasi-constante), ce qui pointe vers la formation d'un réseau permanent, impossible à remettre en forme par broyage/pressage. (b) Le réseau formulé en deux étapes ne présente qu'une large bande amorphe en DRX, et est capable de relaxation thermoactivée (la contrainte revient à zéro, d'autant plus rapidement que la température est élevée), caractéristique d'un vitrimère. Après broyage/pressage, le matériau retrouve sa forme d'origine.

sont chimiquement réticulés (on s'en est assuré par des tests d'insolubilité). Dans le réseau de référence (*figure 7a*), comme attendu pour un réseau chimiquement réticulé, la contrainte ne revient pas à zéro, preuve que les réactions d'échange sont inopérantes. La diffractométrie des rayons X (DRX) en insert montre que le zinc est piégé à l'état de savons cristallins. Sur la *figure 7b*, on constate au contraire, dans le réseau formé en deux étapes, l'absence de signaux cristallins et corrélativement l'effet catalytique du zinc : les contraintes ont tendance à s'annuler et ce, d'autant plus rapidement que la température est plus élevée, preuve de réactions d'échange thermoactivées. Les photos jointes montrent une conséquence pratique des réactions d'échange : il est possible de reformer un vitrimère à partir de fragments en exerçant une pression à température suffisamment élevée, alors que cela est impossible pour le réseau permanent.

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) sur la *figure 8a* permet d'accéder à la taille caractéristique des objets formés en présence de zinc. Le réseau permanent (courbe rouge) présente des agrégats de 160 Å environ, ce qui correspond à un agrégat cristallin portant plusieurs centaines d'atomes de zinc. C'est l'homologue de la protubérance dans la peinture blanche. Le vitrimère (courbe verte) présente un épaulement vers 20 Å, identifiable comme un complexe métallique portant seulement quelques atomes de zinc. On peut dire que le zinc est dispersé à l'échelle moléculaire, comme dans le réseau ionomère de la peinture blanche. L'analyse mécanique dynamique (DMA) du réseau en *figure 8b* montre l'impact des savons sur les propriétés mécaniques des réseaux formés. Le réseau permanent (courbe rouge) apparait inhomogène : les deux pics (vers 90 et 120 °C) correspondent à des zones structurellement différentes, et pour cause. La distribution hétérogène du diacide, dont une partie

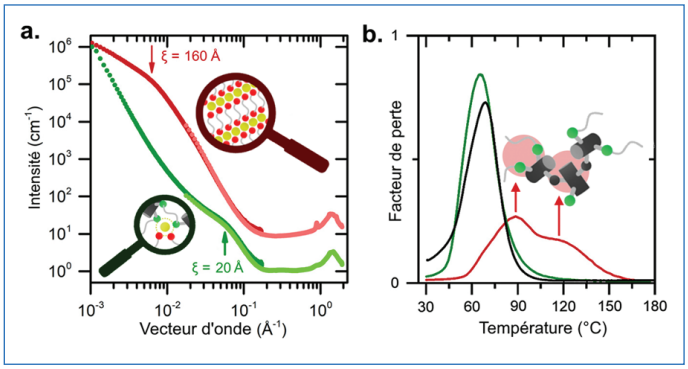


Figure 8 - (a) En SAXS, la position des épaulements sur les courbes du réseau permanent (rouge) et vitrimère (vert) est interprétée à l'aide d'un modèle mathématique comme la taille des agrégats de zinc présents dans le réseau. (b) Le réseau vitrimère (vert) a les mêmes propriétés mécaniques que le réseau en absence de zinc (noir), tandis que le réseau où le zinc est précipité (rouge) présente une séparation de phases plus souples et plus rigides, comme le montre l'apparition de deux bandes distinctes.

est piégée dans les savons cristallins, favorise tantôt des réactions d'homopolymérisation (l'époxy réagit avec lui-même), tantôt des réactions d'éthérification (l'époxy réagit avec des hydroxyles) dans certaines parties du réseau. De l'autre côté, le vitrimère formé en deux étapes (courbe verte) présente les mêmes propriétés mécaniques que le polyester non catalysé (courbe noire) et est clairement beaucoup plus homogène.

Ces trois saisons de notre feuilleton révèlent un parallèle entre la dégradation des propriétés de trois systèmes semblant ne rien avoir en commun. Propriétés chimiques d'une part : les carboxylates de calcium cristallins diminuent l'efficacité de la détergence dans la lessive ; les carboxylates de zinc, une fois cristallisés, perdent leurs propriétés catalytiques dans la peinture et dans les vitrimères. Propriétés mécaniques d'autre part : les *soap scums* rendent le linge rêche, fragilisent la peinture et introduisent des défauts rigides dans les vitrimères. La fin de cet article illustrera un autre parallèle en mentionnant le sujet de recherche qui nous préoccupe actuellement [22] et dont l'avancé a motivé cette excursion inattendue dans la physico-chimie des savons : des composites pour le photovoltaïque.

Composites vitrimères et photovoltaïque : des leçons du passé

Un coup d'œil sur les graphiques de RTE (mix énergétique en temps réel [20]) permet de constater que, même en hiver, le photovoltaïque (PV) atteint facilement 10 % de la production au milieu du premier pic de consommation diurne ; en été, il atteint 30 %. La synchronicité entre l'offre et la demande, bien qu'imparfaite, devrait convaincre d'étendre ce mode de production d'énergie renouvelable. Cependant, le gisement de surfaces disponibles pour l'intégration du PV souffre, d'une part, de l'usage concurrent des sols (avec l'usage agricole par exemple) et, d'autre part, de contraintes technologiques multiples, parmi lesquels le poids des modules. Remplacer, en face avant, le verre par des composites transparents permettrait de gagner grandement en légèreté (le verre représente environ 70 % de la masse d'un module [21]). Au regard de la recyclabilité, le physico-chimiste pourrait penser que substituer le verre par des polymères est un non-sens ; en réalité, tout dépend ce qu'on appelle recyclabilité. Si on raisonne non pas en poids mais en valeur, on s'aperçoit que le recyclage du silicium et de

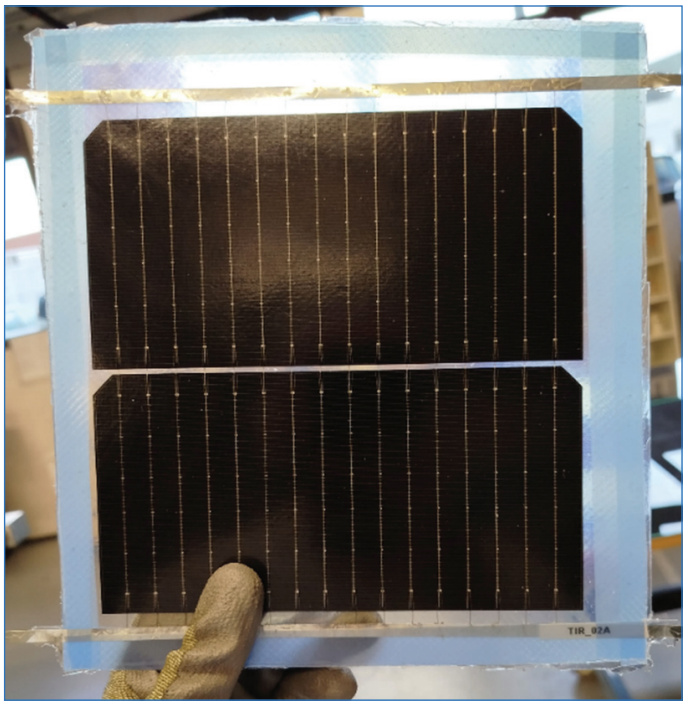


Figure 9 - Un panneau solaire léger et recyclable grâce aux savons !

l'argent restaurerait de 45 à 70 % de la valeur des matériaux employés. Dans ce contexte, le concept de face avant vitrimère apporte à la fois la légèreté et la facilité de déconstruction.
Notre objectif, dans le projet Smart4Module (qui s'inscrit dans le PEPR « Systèmes énergétiques et énergies renouvelables ») [22], est précisément de produire un tel matériau rigide, transparent et déconstructible. Pour ceci, un vitrimère seul n'a pas les propriétés mécaniques adéquates : il faut un composite. La question de l'aspect visuel, déjà rencontré dans les deux premières saisons de notre feuilleton, ressurgit sous le nom de « propriétés optiques ». Les savons cristallins qui formaient des tâches blanchâtres sur le linge et des efflorescences sur les œuvres de Salvador Dalí ne doivent pas ici entraver le passage de la lumière vers les cellules. Nos savons métalliques devront donc présenter deux caractéristiques :
- être suffisamment petits, pour ne pas dépasser la taille critique à laquelle ils diffuseraient la lumière ;
- et avoir un indice de réfraction suffisamment élevé, afin de ne pas trop diminuer l'indice de la matrice et donc affecter la cohérence entre fibre et matrice, garante de la transparence du composite.
La *figure 9* montre un prototype de module à face avant vitrimère utilisant la chimie époxy/acide présentée précédemment. Le matériau a été formulé uniquement à base de résines époxy utilisées dans l'industrie et d'acides largement disponibles commercialement, auxquels on a ajouté un catalyseur métallique. Son aspect sans défaut apparent permet de constater tout l'apport de l'étude et la compréhension des savons métalliques. Un tel module, après solvolyse, permettrait la récupération des matériaux composant les cellules, intacts et prêts à réintégrer la filière : le silicium (noir sur la photo) et ses métallisations en argent (fins fils gris verticaux et horizontaux).
Fort de deux siècles de compréhension et d'étude des savons, une nouvelle problématique scientifique est résolue. Une saison s'achève pour les savons métalliques, mais le feuilleton est sans doute loin d'être terminé, et qui sait dans quel autre domaine le prochain épisode s'ouvrira...

[a] Il est intéressant de noter que tous les composés minéraux décrits dans ce paragraphe sont non seulement toujours couramment désignés par ces noms, mais sont aussi à l'origine du nom scientifique des métaux qu'ils portent : la *soude* donne le sodium, la *potasse* le potassium, la *baryte* le baryum, la *strontiane* le strontium et la *chaux* le calcium.

[1] V. Antzoulatos, Comment enseigner la formulation ?, *L'Act. Chim.*, **2016**, *407*, p. 27-29, https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/comment-enseigner-la-formulation-p27-n407

[2] V. Nardello-Rataj, L. H. T. Taï, J.-M. Aubry, Les lessives en poudre : un siècle d'innovations pour éliminer les taches, *L'Act. Chim.*, **2003**, *262*, p. 3-10, https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/les-lessives-en-poudre-un-siecle-dinnovations-pour-eliminer-les-taches-p3-n264

[3] P. Avenas, À propos de savons, *L'Act. Chim.*, **2023**, *487*, p. 3, https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/a-propos-de-savons-p3-n487

[4] L.-J. Gay-Lussac, *Cours de chimie. Tome second, par M. Gay-Lussac, comprenant l'histoire des sels, la chimie végétale et animale*, Pichon et Didier, **1828**.

[5] J. Verne, *L'Île Mystérieuse*, Hetzel, **1875**.

[6] D. Ciardi, I. Retailleau, F. Tournilhac, The soap opera of metal catalysis in epoxy-acid vitrimers, *Macromolecules*, **2025**, *58*, p. 3377-85, https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c03067

[7] S. Dalí, *50 secrets magiques*, Edita, **1974**.

[8] V. Gonzalez, T. Calligaro, M. Cotte, D. Gourier, G. Wallez, Les composés au plomb des peintures historiques sous rayonnement synchrotron, *L'Act. Chim.*, **2025**, *506*, p. 23-28, https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/les-composes-au-plomb-des-peintures-historiques-sous-rayonnement-synchrotron-synthese-proprietes-optiques-et-reactivite-p23-n506

[9] B. Guineau, F. Delamare, *Les matériaux de la couleur*, Gallimard, **1999**.

[10] C.-E. Guignet, *Les Couleurs*, Hachette et Cie, **1889**.

[11] F. C. Izzo, M. Kratter, A. Nevin, E. Zendri, A critical review on the analysis of metal soaps in oil paintings, *ChemistryOpen*, **2021**, *10*, p. 904-21, https://doi.org/10.1002/open.202100166

[12] A. Artesani, Zinc oxide instability in drying oil paint, *Mater. Chem. Phys.*, **2020**, *255*, art. 123640, https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123640

[13] J. J. Hermans *et al.*, 2D-IR Spectroscopy for oil paint conservation: elucidating the water-sensitive structure of zinc carboxylate clusters in ionomers, *Sci. Adv.*, **2019**, *5*, https://doi.org/10.1126/sciadv.aaw3592

[14] M. Cotte *et al.*, Lead soaps in paintings: friends or foes?, *Stud. Conserv.*, **2017**, *62*, p. 2-23, https://doi.org/10.1080/00393630.2016.1232529

[15] E. Rocca, F. Mirambet, Des savons métalliques pour la protection du patrimoine, *L'Act. Chim.*, **2007**, *312-313*, p. 65-70, https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/des-savons-metalliques-pour-la-protection-du-patrimoine-p65-n312-313

[16] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, Silica-like malleable materials from permanent organic networks, *Science* **2011**, *334*, p. 965-68, https://doi.org/10.1126/science.1212648

[17] M. Capelot, M. M. Unterlass, F. Tournilhac, L. Leibler, Catalytic control of the vitrimer glass transition, *ACS Macro Lett.*, **2012**, *1*, p. 789-92, https://doi.org/10.1021/mz300239f

[18] S. Chappuis, P. Edera, M. Cloitre, F. Tournilhac, Enriching an exchangeable network with one of its components: the key to high-Tg epoxy vitrimers with accelerated relaxation, *Macromolecules* **2022**, *55*, p. 6982-91, https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c01005

[19] Q.-A. Poutrel, I. Retailleau, U. Lafont, O. Damiano, F. Tournilhac, Thermolatent heterogeneous epoxy–acid formulation for the manufacture of preimpregnated sheets and composites with vitrimer properties, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2023**, p. 6095-106, https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00778

[20] www.rte-france.com/donnees-publications/eco2mix-donnees-temps-reel/production-electricite-par-filiere (consulté le 17/09/26).

[21] International Energy Agency, Special Report on Solar PV Global Supply Chains, **2022**, https://doi.org/10.1787/9e8b0121-en

[22] www.pepr-tase.fr/projet/smart4module (consulté le 17/09/26).

