

En 1920, l'Allemand **Hermann Staudinger** bouscule l'idée selon laquelle les molécules ont une taille limitée. Cette controverse pose les fondements de la science des polymères, des matériaux jusqu'au monde vivant.

Les molécules géantes du professeur Staudinger



Michel Mitov, physicien et directeur de recherche au CNRS, anime l'équipe Cristaux liquides du Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales de Toulouse. © D.R.

En 1920, Hermann Staudinger, professeur de chimie organique à l'école polytechnique fédérale de Zurich, en Suisse, publie « Sur la polymérisation », article qui expose ses idées révolutionnaires en science des polymères. Il y affirme qu'un polymère – du grec *polus*, « nombreux », et *meros*, « partie » – est fait de longues molécules ayant une masse beaucoup plus élevée que celles admises jusqu'alors. Un polymère résulterait de l'association irréversible, par de véritables liaisons chimiques – les mêmes que celles assurant la stabilité des molécules dites « simples » – d'une grande quantité de monomères, molécules beaucoup plus petites.

La publication crée un choc dans la communauté scientifique, car cette affirmation s'oppose à un paradigme de taille. La définition d'un polymère qui prévaut alors date de 1833 et provient du chimiste suédois Jöns Jacob Berzelius : toute substance dont la formule est un multiple entier d'une autre est un polymère. Par exemple, le benzène de formule C_6H_6 , où C et H représentent un atome de carbone et d'hydrogène, est un polymère de l'acétylène, de formule C_2H_2 . Une telle définition et les connaissances savantes de l'époque excluent des molécules de masse aussi élevée que les polymères de Staudinger.

Ensuite, depuis l'élucidation de la structure des cristaux par les rayons X, dans les années 1910, personne n'a trouvé de maille cristalline dont la taille dépasse le millier d'atomes (la maille est un groupe d'atomes qui, en se répétant par translation, forme le réseau cristallin). Or, les polymères tels que Staudinger les conçoit sont

faits d'un million d'atomes, voire beaucoup plus. Cette vision est donc plus que troublante pour les cristallographes de l'époque.

Macromolécules. Des objets pratiques fabriqués à partir de ce l'on appelle des polymères existent néanmoins depuis longtemps. En 1839, Charles Goodyear avait découvert inopinément le caoutchouc en stabilisant le latex coulant de l'hévéa avec une toute petite quantité de soufre. Et il avait pressenti dans le caoutchouc, qu'il qualifiait de « cuir végétal » et de « métal élastique », la malléabilité des plastiques à venir. Soixante-huit ans plus tard, en 1907, le chimiste Léo Baekeland mettait au point le premier plastique synthétique, la Bakélite. Mais la structure des molécules qui composent ces matériaux restait mystérieuse. L'application avait ici aussi précédé la connaissance fondamentale. En outre,

Pour le chimiste Hermann Staudinger, les polymères sont faits de millions d'atomes

lorsqu'un chimiste du XIX^e siècle synthétisait un polymère, sans le rechercher ni le savoir, il jetait cette substance, car elle ne fondait pas à une température bien déterminée, mais progressivement, sur une plage de température élargie. Pour ce chimiste, c'était un critère pour en déduire qu'il avait synthétisé un corps impur mal contrôlé,

un mélange de plusieurs composés. Il décidait donc de recommencer son expérience. Il passait alors à côté de la découverte des macromolécules.

Staudinger utilise pour la première fois ce terme de macromolécule dans un article de 1922. Il décrit cette molécule géante comme étant faite de la répétition de monomères s'édifiant en une chaîne flexible, tels des trombones assemblés. En toute rigueur, macromolécule désigne la molécule unique et polymère s'applique à la matière faite



Il faudra dix ans de travaux à Hermann Staudinger, ici dans son laboratoire, pour étayer son hypothèse. La chimie macromoléculaire est alors reconnue comme une nouvelle branche de la chimie organique.

de macromolécules mais, en pratique, polymère est employé avec les deux sens. Pour Staudinger, nul besoin de faire appel à de nouvelles théories pour comprendre le comportement des macromolécules, c'est leur taille qui confère au polymère ses propriétés inédites : une masse plus élevée, une viscosité plus grande, une température de fusion élargie, une malléabilité unique.

La théorie macromoléculaire est accueillie par un scepticisme général, bien que Staudinger soit un chimiste organicien reconnu. Une contre-hypothèse est avancée par ses pairs, tels Emil Fischer et Heinrich Wieland, respectivement Prix Nobel de chimie en 1902 et 1927 : la micellisation. Selon eux, les polymères de Staudinger seraient des agrégats de petites molécules, ce qui explique des masses moléculaires aussi élevées. La majorité des collègues du chimiste refuse l'idée que des petites molécules puissent se lier entre elles par une liaison forte, covalente, pour laquelle les atomes qui s'associent mettent en commun chacun un électron. Cette réaction de la communauté scientifique est en partie due à la connaissance incomplète que l'on a, au début des années 1920, de la nature de la liaison chimique dans une molécule.

Pour convaincre opposants et sceptiques, Staudinger mène une campagne d'expériences de grande ampleur sur des polymères naturels et synthétiques. L'une des plus déterminantes est entreprise en 1922 sur le caoutchouc naturel. Si les petites molécules d'isoprène — les molécules de base du caoutchouc — étaient agrégées, leur hydrogénation devrait casser les liaisons entre agrégats et mener à une substance volatile. Or ce n'est pas ce qui se produit.

Chimie du caoutchouc. En 1926, Staudinger est nommé à l'université Albert-Ludwig de Fribourg-en-Brisgau, en Allemagne, où il finira sa carrière. Il s'embarque dans la détermination systématique de la masse moléculaire du caoutchouc, de la cellulose et du polystyrène par toutes sortes de techniques complémentaires : analyses des groupes d'atomes situés en bout de chaîne de la macromolécule, mesures de viscosité, de volume, de concentration en solution. Des collègues compatissants l'encouragent pourtant à quitter ce domaine des composés ingrats et mal contrôlés, celui de la « chimie graisseuse ». Mais Staudinger persiste et réussit la synthèse de molécules avec des chaînes de plus >>>

Les molécules géantes du professeur Staudinger



© GRANGER, NYC - ULLSTEIN BILD

En 1940, cette usine de polymérisation produit un matériau qui imite le caoutchouc. L'utilisation industrielle de la théorie de Staudinger avait débuté bien avant son acceptation académique.

» en plus longues, en comprenant et en contrôlant de mieux en mieux leur façon de s'édifier. Il trouve la relation entre la viscosité et la masse moléculaire de solutions diluées de macromolécules. Qu'un polymère comporte un ensemble de macromolécules de tailles différentes lui a considérablement compliqué la tâche.

À la fin des années 1920, tous ses travaux ont confirmé les idées de Staudinger, et la chimie macromoléculaire est reconnue comme une nouvelle branche de la chimie organique. Les contestations s'éteignent progressivement. Bien plus tard, Staudinger confiera comprendre la réaction de ses opposants de jadis, tellement ce qu'il proposait était neuf et nécessitait de réviser avec beaucoup de soin de vieux concepts solidement établis.

L'un de ses opposants, le chimiste Fritz Haber, Prix Nobel 1918, participa toutefois à la controverse pour des raisons qui n'étaient pas que scientifiques. Pendant la Première Guerre mondiale, Staudinger s'était opposé à lui, critiquant sa participation à l'effort militaire, qui se traduisit en particulier par la mise au point des gaz de combat.

En 1917, Staudinger avait dressé le bilan des forces industrielles des puissances belligérantes dans un article intitulé « Technologie et guerre », et conclu que les ressources allemandes en charbon et en fer étaient très inférieures à celles des États-Unis. Il espérait démontrer pourquoi la guerre était définitivement perdue. Son engagement

pour la paix fut vécu comme un manque de patriotisme dans son entourage professionnel, et la presse le fustigea. Haber le désavoua : « Vous trahissez l'Allemagne dans ses moments de plus forte crise et de plus grande faiblesse. » Alors que les polymères n'étaient pas sa spécialité, le promoteur de l'arme chimique se joindra plus tard aux partisans de l'hypothèse adverse à la théorie macromoléculaire, celle des agrégats.

Cible des nazis. À partir de la fin des années 1920, l'âge du plastique se généralisa un peu partout dans le monde et consacra le polystyrène, le polyéthylène, le polyester ou le polyamide tel que le Nylon. Si l'industrie fit siennes les idées de Staudinger, sans attendre la validation du monde académique, le savant ne s'impliqua pas directement dans les applications pratiques. Il les suivait de loin mais avec bienveillance, surtout lorsque ses anciens étudiants étaient aux manettes.

Ses prises de position pendant la Première Guerre mondiale n'en furent pas pour autant oubliées. Quand Hitler arriva au pouvoir en 1933, Staudinger devint la cible des nazis qui se souvenaient des critiques publiques qu'il avait émises en 1917 sur la position de l'Allemagne et la poursuite de sa guerre technologique. Concrètement, le recteur de l'université de Fribourg-en-Brisgau, le philosophe Martin Heidegger, déclencha en 1934 une procédure de radiation de Staudinger qui valut à ce dernier d'être interrogé par la Gestapo.

Son départ de l'université fut annulé à condition qu'il s'engage à ne jamais remettre en question l'autorité nazie en public. Il s'y résigna mais fut quand même interdit, par mesure préventive, de participer à des congrès hors territoire, et il ne disposa que de très peu de moyens pour ses recherches. Staudinger fut ensuite moins exposé lors de la Seconde Guerre mondiale car le pouvoir nazi respectait le père des plastiques devenus importants dans la guerre et, si le chimiste n'était pas un sympathisant du régime, il n'était pas non plus un opposant.

Il s'assagit pour ne pas gêner ses collaborateurs, et, voulant retrouver le moyen de voyager, proposa même à l'université de représenter à l'étranger « les macromolécules allemandes ». Cette absence d'exposition à la vindicte des nazis permit à Staudinger de préserver ses conditions de travail et de créer, en 1940, le premier institut de chimie macromoléculaire, qui sera détruit lors des bombardements anglais de Fribourg-en-Brisgau en 1944, et, en 1943, le premier *Journal de chimie macromoléculaire*. L'ultime consécration viendra en 1953 avec le prix Nobel. ■

Pour en savoir plus

- M. Mitov, *Matière sensible*, Seuil, 2010.
- M. Mitov, *Sensitive Matter*, Harvard University Press, 2012.
- H. Ringsdorf, « Hermann Staudinger and the Future of Polymer Research Jubilees - Beloved Occasions for Cultural Piety », *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 1064, 2004.
- American Chemical Society, *The Foundation of Polymer Science by Hermann Staudinger (1881-1965)*, 1999.
- H. Staudinger, *From Organic Chemistry to Macromolecules: A Scientific Autobiography on my Original Papers*, Wiley, 1970.