

# l'actualité chimique

L'instrumentation :  
passion ou cauchemar de l'analyste

•

Les alliages de polymères

•

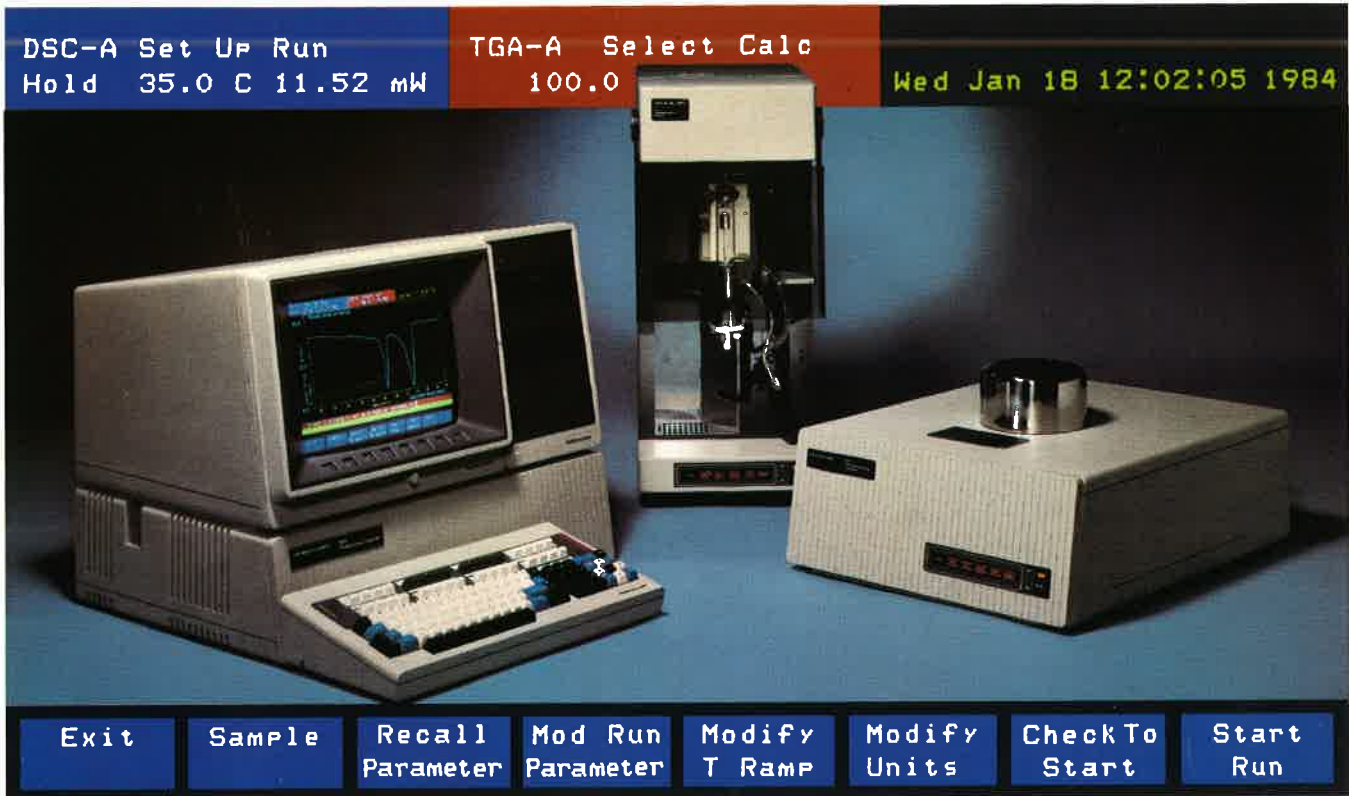
La toxicologie du formaldéhyde

•

Photochimie et polymères

•

1<sup>er</sup> Colloque « Biotechnologies » du CNRS



## Perkin-Elmer: Opérations simultanées et indépendantes de plusieurs instruments en analyse thermique.

### Introduction du système Analyse Thermique SERIE 7

Le système Analyse Thermique révolutionnaire de Perkin-Elmer SERIE 7 augmente considérablement la productivité de votre laboratoire. Il comprend : l'Ordinateur Professionnel PE 7500, le Calorimètre Différentiel DSC 7 et l'Analyseur Thermogravimétrique TGA 7.

#### Vitesse et efficacité du multi-tâche

Maintenant, vous pouvez travailler SIMULTANÉMENT et INDÉPENDEMMENT sur plusieurs modules d'analyse thermique et, en même temps, collecter, stocker et analyser des données. Ce système allie à la simplicité d'utilisation, les avantages du multi-tâche en temps réel.

#### Le PE 7500

Le PE 7500 utilise 8 touches interactives qui guident l'opérateur dans sa sélection des paramètres

opérateurs et dans les routines d'analyse.

De plus, son écran divisé en fenêtres vous permet de contrôler à tout instant les informations importantes et connaître l'état du système sans interrompre les travaux en cours.

Sur le PE 7500, ordinateur de laboratoire puissant, programmable par l'utilisateur et utilisable pour des applications générales, vous disposez d'une bibliothèque importante de logiciels analyse thermique.

#### Le DSC 7

L'étalonnage automatique du DSC 7 réduit le temps de mise en œuvre. De plus, son nouveau double four fournit une précision en température et énergie sans égale, et permet des temps d'analyse les plus courts.

#### Le TGA 7

Ce TGA de conception avancée possède une très grande sensibilité, une excellente stabilité et est très facile à utiliser. Il peut travailler sur une plage de température allant de l'ambient à 1500°C avec un four de faible masse qui réduit le temps d'analyse.

Le système Analyse Thermique SERIE 7 augmente la productivité et l'efficacité de votre laboratoire par sa simplicité d'utilisation, son système révolutionnaire multi-tâche et son mode multi-utilisateur.

Pour plus d'informations, appelez aujourd'hui :

Gérard GARRABÉ  
PERKIN-ELMER S.A.

Division Instruments  
1, rue Franklin - B.P. 67  
78391 BOIS D'ARCY CÉDEX  
Tél. (3) 460 61 62

# PERKIN-ELMER

<b>Éditorial</b> , de C. Fréjacques, Président de la S.F.C.	5
<b>Les activités de la Société Française de Chimie</b>	7
<b>Les activités de la Société de Chimie Industrielle</b>	15
<b>Informations techniques et économiques générales</b>	19
<b>Articles généraux</b>	
• L'instrumentation : passion ou cauchemar de l'analyste, J.-P. Billon et H. Depaire	27
• Nouvelle approche théorique des matériaux d'avenir : les alliages de polymères, C. Wippler	33
• Photochimie et polymères, A. Lablache-Combiér	39
• Chimie de coordination et métallothérapie antitumorale, D. Camboli et J. Besançon	61
• Appréciation du risque par une commission d'experts. Décision collective et notion d'interaction, M. Vaillant	69
• Les phénomènes de combustion en phase gazeuse : l'autoinflammation, S. Antonik	73
• Appareillage destiné à des études électrochimiques, géré par micro-ordinateur, P. Cassoux, R. Dartiguepeyron, P. L. Fabre et D. de Montauzon	79
<b>Pages d'histoire</b>	
La chimie montpelliéraine à travers ses rues, A. Fruchier, B. Liautard et V. Pellegrin	85
<b>Sécurité</b>	
• Le formaldéhyde, D. Le Botlan	89
• Bhopal : Fuite mortelle d'isocyanate de méthyle dans l'usine de pesticide d'Union Carbide, A. Picot	97

## Comité de rédaction

**Président : Marcel Bohy**  
assisté de **Thérèse Chaudron**

**Paul Arnaud**  
Université Grenoble I

**Roland Audebert**  
E.S.P.C.I. (Paris)

**Jean-Pierre Billon**  
Rhône-Poulenc (Paris La Défense)

**Marc Chérest**  
Délégué aux publications (S.F.C.)

**Alain Derôme**  
Union des Industries Chimiques

**Pierre Fillet**  
Secrétaire général de la S.F.C.

**Roland Gauguin**

**Michel Golfier**  
Université Paris-Sud

**Jean-Paul Guetté**  
C.N.A.M. (Paris)

**Robert Guillet**  
Délégué général de la S.C.I.

**Pierre Leprince**  
I.F.P. (Rueil-Malmaison)

**Georges Maire**

**Robert Mas**  
Administrateur S.C.I.

**Jacques Metzger**  
I.P.S.O.I. et Université Marseille

**André Picot**  
I.C.S.N. (Gif-sur-Yvette)

**Clément Troyanowsky**  
E.S.P.C.I. (Paris)

**Roger Viovy**  
E.N.S. (Saint-Cloud)

## Fabrication

**Marie-Noëlle de Stoëcklin**  
**Jacqueline Zundel**

## Relations extérieures et Promotion

**Gérard Perreau**

## Publicité

**Agnès Chodkiewicz**



Publication analysée par  
**Chemical Abstracts Service**

## Abonnements 1985

(10 numéros)  
**Membres de la S.F.C. et de la S.C.I.**  
Les membres des deux sociétés bénéficient  
d'un prix d'abonnement préférentiel de 350 F  
(T.T.C.) à cette revue.

### Non-membres

France ..... 670 F (T.T.C.)  
Europe, Afrique du Nord }  
Autres pays }  
(envoi par avion + 200 F) ..... 700 F  
**Chèques au nom de la S.F.C. C.C.P.**  
**7078-60 U Paris**

### Prix du numéro 70 F

En vente uniquement aux Sièges de la S.F.C.  
et de la S.C.I.

**Directeur de la publication**  
**Jacques Metzger**

## Enseignement

- Une expérience pédagogique d'ouverture sur le monde professionnel pour les étudiants scientifiques :  
les stages en entreprise,  
M. Scheidecker 99
- L'enseignement de l'enzymologie en deuxième cycle à l'Université Pierre et Marie Curie,  
A. Favre 104
- Cinétique et réacteurs chimiques. Cas des systèmes en phase homogène,  
J. Amouroux 105
- Cinétique rapide et relaxation,  
R. Schaal 106
- Les apports spécifiques de l'E.A.O. à l'enseignement de la cinétique chimique,  
D. Cabrol, C. Cachet et A. Perche 107

Appareils et produits 111

Les livres 114

• Manifestations diverses 118

Nouvelles du CNRS 124

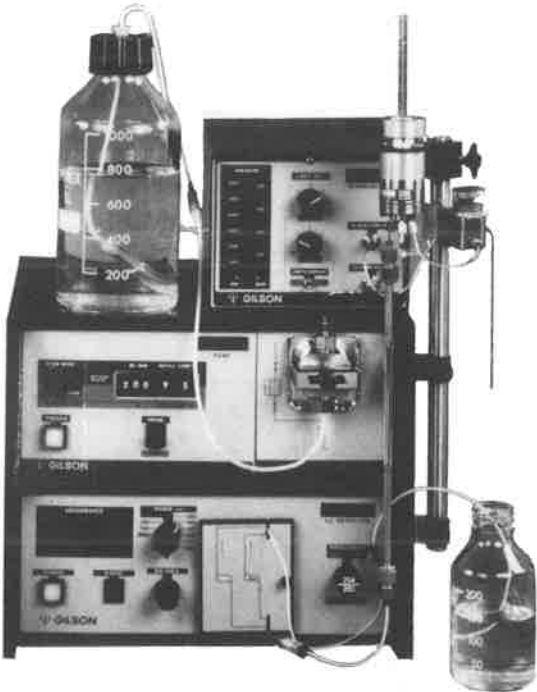
Fédération Française de Chimie


GAMS 129

Société de Chimie Biologique 130

Table des annonceurs 130

Petites annonces Couv. 3



**CLHP**   
**LE BON SENS GILSON**

- éléments modulaires
- systèmes évolutifs
- programmation aisée en mode conversationnel interactif.

**SYSTÈME ISOCRATIQUE ANALYTIQUE**

- Débit : à partir de 0,5  $\mu\text{l}/\text{min}$  pour la micro analyse
- Idéal pour le contrôle qualité et les travaux de routine simples
- Un système de base (évolutif) particulièrement compact

**GILSON** S.A. un constructeur français à votre service  
72, rue Gambetta 95400 VILLIERS LE BEL Tél. : (3) 990.54.41



## Éditorial

La catastrophe qui vient de se produire à Bhopal en Inde est la plus sévère de l'histoire de la chimie. Elle interpelle tous les chimistes, qu'ils soient scientifiques ou ingénieurs. Il est sans doute trop tôt, les procédures judiciaires étant en cours, pour connaître la part des erreurs de conception et des erreurs humaines et pour en tirer les conséquences sur le plan technique et social.

Si l'accident de Seveso, qui a eu finalement des conséquences limitées, a fait la « UNE » des médias pendant des mois, celui de Bhopal, infiniment plus grave, doit nous amener à nous poser des questions de fond et des questions de responsabilité vis-à-vis de la Société.

La sécurité des installations chimiques fait l'objet, en France, d'une réglementation et d'une organisation bien structurée. Elle a emprunté aux études de sécurité nucléaire, qui ont fait leurs preuves, une partie de sa méthodologie. Les risques d'un accident majeur sont certainement moindres dans notre pays que dans la majorité des pays développés, mais ceux-ci ne sont jamais nuls et nécessitent une sensibilisation de tous les acteurs.

Aucune activité humaine n'est sans risque; cela vaut aussi pour la chimie. La sécurité des installations ne doit jamais devenir une routine; elle est une composante essentielle du progrès technique et doit, à tous les niveaux, être une préoccupation majeure. Une politique rationnelle, suivie avec continuité et détermination, doit amener les probabilités d'accident à un niveau chaque année plus faible.

En ce qui concerne la Société Française de Chimie, nous sommes décidés à soutenir toutes les réflexions et les opérations de sensibilisation des chimistes sur ces problèmes de sécurité, qu'ils touchent les travailleurs des installations, ou les populations autour de celles-ci. C'est dans cet esprit qu'une des rubriques permanentes de *L'Actualité Chimique* est précisément consacrée aux divers aspects de la sécurité : toxicologie, méthodes permettant d'améliorer la sécurité des installations, etc.

C'est à l'évidence le rôle d'une Société comme la nôtre que de contribuer ainsi à une meilleure évaluation de la sécurité, à son progrès là où il sera nécessaire, à une meilleure information de tous sur des problèmes dont, en tant que professionnels, nous avons le devoir de chercher les solutions.

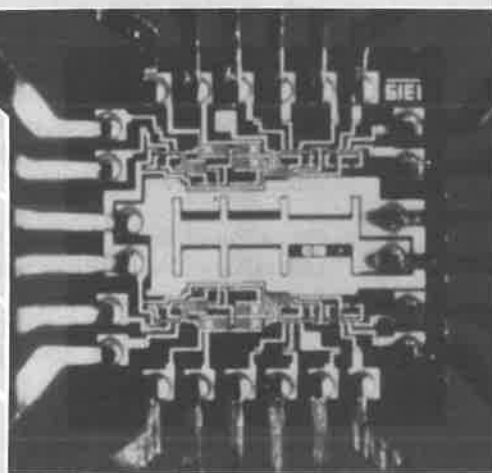
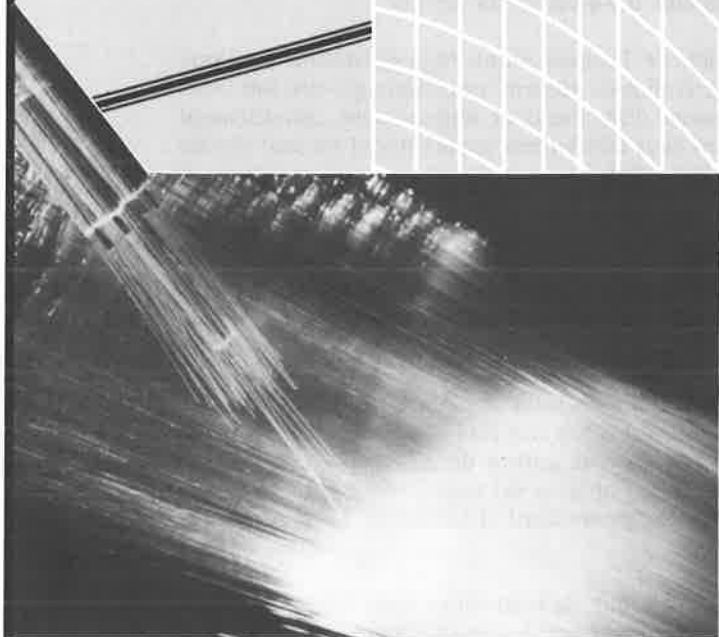
Les chimistes français, qui ont prouvé leurs capacités dans le passé, sont capables de relever le défi que leur posent les nouveaux développements tant scientifiques qu'industriels de leur discipline.

Claude FRÉJACQUES  
Président de la S.F.C.

# INOVA 85

*Technologies et formation pour  
l'industrie de demain*

**11-16 MARS 1985**



## **7<sup>e</sup> SEMAINE MONDIALE DE L'INNOVATION**

**ORGANISÉE PAR  
LE MINISTÈRE DU REDÉPLOIEMENT  
INDUSTRIEL ET DU COMMERCE  
EXTÉRIEUR ET  
LE MINISTÈRE  
DE LA RECHERCHE ET DE LA  
TECHNOLOGIE**

**CIP  
PORTE MAILLOT  
PARIS FRANCE**

### ORGANISATION

**TECHNOEXPO  
8 RUE DE LA MICHODIÈRE  
75002 PARIS / FRANCE  
TÉL. : (1) 742.92.56  
TÉLEX : 211897 F TECEXPO**

# Nouvelles de la Société Française de Chimie

## Division Chimie physique

### Approches récentes de la structure moléculaire. Influence de l'environnement

Les Journées de chimie physique 1985 sont organisées conjointement par les Divisions « Chimie physique » et « Chimie organique » de la Société Française de Chimie, les 20, 21 et 22 mai 1985 à l'E.N.S.C.P. (Paris).

Cette réunion a pour objet de rassembler les physico-chimistes français sur un sujet pluridisciplinaire, qui mettra l'accent sur de nombreux domaines d'intérêt communs aux physico-chimistes et aux organiciens.

#### Thèmes directeurs

#### 1. Nouveaux apports aux techniques de détermination structurale :

- spectrométrie de masse,
- R.M.N.,

- rayons X et neutronique,
- spectrométries de vibration (IRTF, Raman de résonance, neutrons),
- techniques d'observation d'espèces peu stables.

#### 2. Méthodes théoriques appliquées aux déterminations de structures et conformations moléculaires :

- méthodes quantiques, succès et limites,
- mécanique et graphisme moléculaires, relations structure-activité, méthodes de visualisation.

#### 3. Structure des molécules en phase organisée, relations avec la réactivité :

- micelles, microémulsions,
- cristaux liquides,



## Avec la seringue 10 AGT plus de tête penchée !

- Elle est étanche aux gaz et liquides.
- Son piston renforcé peut être changé aisément.
- Existe avec des longueurs d'aiguilles au choix et en versions HPLC.
- Peut être fournie en "SIXPAK".

C'est une des nombreuses solutions qu'apporte SGE à vos problèmes de Chromatographie (GC - HPLC).

Livraisons rapides sur stock. Documentations détaillées sur demande.



PUBLICITÉ J. DELAGE



SCIENTIFIC  
GLASS  
ENGINEERING

10, rue Henri-Janin  
94190 VILLENEUVE-SAINT-GEORGES

Tél. : (1) 382.29.43  
Télex : 201901 F.



- couches monomoléculaires,
- cristaux organiques, réactions en phase solide, topochimie.

Les conférences porteront sur les thèmes généraux ou spécifiques ci-dessus. Elles présenteront toutes un bilan, une évaluation, et une vue prospective du domaine traité.

Les communications seront présentées sous forme d'affiches, mises en place dès le début de la réunion, et auxquelles des tranches horaires importantes seront réservées. L'organisation des séances sera conçue de manière à réserver un maximum de temps pour les discussions, et à assurer les meilleurs contacts entre participants. La réunion ne fera pas l'objet d'une publication. Les participants recevront un fascicule de résumés de l'ensemble des conférences et communications.

#### Propositions de communications

Le titre et le résumé (200-350 mots) sont à soumettre, *avant le 1<sup>er</sup> mars 1985*, à M. Jean Bourdon, Centre de recherches Kodak-Pathé, B.P. 60 - 94302 Vincennes Cedex.

#### Renseignements

Auprès de J. Bourdon, à l'adresse ci-dessus, Tél. : (1) 347.75.47.

#### Comité d'organisation

P. Bothorel (Bordeaux), J. Bourdon (Vincennes) Secrétaire général, J. Corset (Thiais), J. J. Delpuech (Nancy) Président, M. Legrand (Romainville), Mme A. Marquet (Université Paris VI, Paris), A. Rassat (Grenoble).

## Chimie quantique : Le défi des métaux de transition et de la chimie de coordination

### 40<sup>e</sup> Réunion internationale de chimie physique Atelier OTAN de recherches avancées ARW 586.84

La 40<sup>e</sup> Réunion internationale de chimie physique se déroulera à Strasbourg du 16 au 20 septembre 1985.

(Toulouse), D. Mingos (Oxford), A. Sevin (Orsay), E. M. Shustorovitch (Rochester), P. Siegbahn (Stockholm), I. Tkatchenko (Toulouse).

#### Propositions de communications

Le titre et le résumé (200-350 mots) sont à soumettre, *avant le 1<sup>er</sup> mars 1985*, à M. A. Veillard, Chimie quantique, Institut Le Bel, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg.

#### Renseignements

Auprès de A. Veillard (88) 61.48.30 poste 294.

#### Logement, bourses.

Possibilités de séjour en pension complète (de l'ordre de 200 FF/jour) au Centre de conférences. Un certain nombre de bourses de séjour pourront être attribuées sur demande motivée reçue avant le 1<sup>er</sup> mars 1985.

#### Comité international

E. Baerends (Amsterdam), I. Hillier (Manchester), P. Hofmann (Munich), P. Siegbahn (Stockholm), A. Veillard (Strasbourg) Président.

#### Comité d'organisation

A. Dedieu (Strasbourg), O. Eisenstein (Orsay), J. P. Malrieu (Toulouse) Président, C. Minot (Orsay), M. Pelissier (Toulouse), C. Troyanowsky (Paris) Secrétaire, A. Veillard (Strasbourg).

L'étude des systèmes renfermant des éléments de transition constitue un des développements majeurs de la chimie quantique. Si les outils mathématiques disponibles sont satisfaisants pour les éléments des groupes principaux, des problèmes spécifiques apparaissent lorsque des éléments de transition sont en jeu. La diversité parfois contradictoire des modèles rendait opportune une rencontre des chimistes quanticiens qui traitent ces problèmes. Les principales applications à la chimie de coordination et à la catalyse homogène seront examinées. Le point de vue des expérimentateurs sera également exposé.

#### Thèmes directeurs

1. La description correcte de l'atome.
2. Liaisons chimiques des éléments de transition dans les diatomés et les petits agrégats.
3. Chimie de coordination : structures, propriétés spectroscopiques et magnétiques.
4. Réactivité chimique, catalyse homogène, modèles biologiques.

La réunion comportera des conférences, des communications orales et affichées et une table ronde. Elle sera intégralement publiée.

#### Conférenciers invités

E. Baerends (Amsterdam), A. Dedieu (Strasbourg), W. A. Goddard (Pasadena), M. B. Hall (Texas A and M), I. Hillier (Manchester), P. Hofmann (Munich), R. Hoffmann (Cornell), J. P. Malrieu

## Division Chimie organique

### Journée du 13 mars 1985

La Journée de la Division se tiendra dans l'amphithéâtre A de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue P.-et-M. Curie, 75005 Paris.

Le programme est le suivant :

9 h 15, présentation.

9 h 30-10 h 30, S.G. Davies, (Professeur à l'Université d'Oxford) : *Asymmetric carbon-carbon bond formation via iron-acyl complexes.*  
11 h-11 h 30, B. Meunier, (Maître de recherche au C.N.R.S. Laboratoire de chimie de coordination, Toulouse) : *L'hypochlorite de sodium, donneur d'oxygène dans l'oxydation catalytique des hydrocarbures.*  
11 h 30-12 h, Y. Vo Quang, (Chargé de recherche au C.N.R.S., E.N.S.C.P.) : *Acides  $\alpha$ -aminophosphoniques  $\beta$  fonctionnalisés, inhibiteurs des alanines racémases.*

14 h-15 h, J. C. Chottard (Professeur à l'Université Paris V) : *Complexes du platine avec des oligonucléotides. Modèles de l'interaction ADN-cis-Platine.*  
15 h 15-15 h 45, G. Massiot, (Maître de recherche au C.N.R.S., Faculté de Pharmacie, Reims) : *Synthèses totales en série indolique. Contrôle de configurations relatives et absolues.*  
16 h-17 h, L.A. Paquette (Professeur à Ohio State University) : *Strategy considerations and the total synthesis of medium-ring natural products.*

## ESOC IV - 4<sup>e</sup> Symposium Européen de Chimie Organique

Aix-en-Provence - 2-6 septembre 1985

Le quatrième Symposium Européen de Chimie Organique (ESOC IV) est organisé par la Division « Chimie organique » de la Société Française de Chimie. Il est parrainé par la Fédération Européenne des Sociétés Chimiques (FECS), dont il est la soixante-quinzième manifestation, ainsi que par le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS).

### Comité scientifique international

D. Arigoni, Zurich	J. Michalski, Lodz
T. J. de Boer, Amsterdam	G. Modena, Padoue
D. Ginsburg, Haïfa	J. Normant, Paris
R. F. Hudson, Canterbury	Y. A. Ovchinnikov, Moscou
A. Marquet, Paris	C. J. H. Stirling, Bangor
J. Metzger, Marseille (Président)	D. E. Sunko, Zagreb
	W. Walter, Hambourg

### Comité local d'organisation

J.-P. Aycard, A. Baretta, D. Bouin (Présidente), L. Bouscasse, J. de Caseneuve, H. Dou, A. Giorgi, J.-C. Poite, F. Rigaud.

### Programme scientifique

Le programme comportera cinq conférences plénières, neuf conférences plénières de section, deux fois trois sessions parallèles

de communications orales et deux sessions de communications par affiches. Les trois sections sont les suivantes :

- A. Théorique et structurale.
- B. Mécanismes et stéréochimie.
- C. Synthèse et biochimie.

### Conférences plénières

*Olefin alkylation*, Marc Julia, Paris.  
*Evolution of biological molecules in the test tube*, M. Eigen, Göttingen.  
*Organometallic catalysis in organic synthesis*, G. Wilke, Mülheim.  
*Polar effects in free radical substitutions. Synthetic and mechanistic aspects*, F. Minisci, Milan.  
*Biosynthesis of the pigments of life*, A. Battersby, Cambridge.

### Conférences plénières Section A

*A theoretical study of regioselectivity in radical additions*, N. T. Anh, Orsay.  
*Intermolecular interaction and molecular multipolarity*, J. Reisse, Bruxelles.  
*Of graphs and molecules*, A. T. Balaban, Bucarest.

### Conférences plénières Section B

*Catalysis of organic reactions by macrocyclic cobalt complexes, mechanistic and stereochemical aspects*, R. Scheffold, Berne.



## Seringues à piston guidé

SGE, spécialiste en accessoires pour Chromatographie a découvert la SERINGUE A PISTON GUIDÉ, souvent dénommée seringue à poignée.

Sa robustesse à toute épreuve et sa version "aiguille amovible" la rendent la plus fiable à long terme et la plus économique.

C'est une des nombreuses solutions apportées par SGE à vos problèmes de Chromatographie (GC - HPLC).

Livraisons rapides sur stock. Documentations détaillées sur demande.

SCIENTIFIC  
GLASS  
ENGINEERING

10, rue Henri-Janin  
94190 VILLENEUVE-SAINT-GEORGES

Tél. : (1) 382.29.43  
Télex : 201901 F.





ANROC - Mechanism versus cycloaddition in the ring transformation of heteroarenes, H. C. Van der Plas, Wageningen.  
*Studies of molecular conformations by a combination of DNMR and circular dichroism techniques*, J. Sandström, Lund.

#### Conférences plénières Section C

*Stereochemical and positional isotope exchange studies with enzymes using ATP*, G. Lowe, Oxford.

*New template synthesis of biomimetic macrocycles*, A. Shanzer, Rehovot.

*Synthesis of 12-and 14-macrolide antibiotics based on sugars*, A.-F. Sviridov, Moscou.

#### Communications

Elles pourront être faites soit sous forme de communications orales, soit sous forme de communications par affiches.

Le nombre total de communications orales sera de 90, celui des communications par affiches d'environ 300.

La durée des communications orales sera de 25 min, comprenant 5 min réservées à la discussion.

Les participants qui désirent présenter une communication doivent envoyer un résumé, en trois exemplaires, en utilisant le formulaire joint à la 2<sup>e</sup> circulaire, avant le 15 mars 1985.

Ils devront indiquer le nom de la section et préciser s'ils désirent faire une communication orale ou une communication par affiches. Le Comité de lecture tâchera, dans la mesure du possible, de donner satisfaction aux auteurs.

#### Adresse du secrétariat du Symposium :

ESOC IV, Faculté des Sciences de St-Jérôme, rue Henri-Poincaré, F-13397 Marseille Cedex 13, France. Tél. : (91) 58.22.30.

#### Correspondant scientifique :

Professeur J. Metzger (même adresse).

#### Adresse du Symposium

ESOC IV, Université de Droit, d'Économie et des Sciences, avenue Robert-Schuman, F-13621, Aix-en-Provence, France.

---

## Division Chimie du solide et métallurgie

La Division organise, le 25 avril 1985, à Montpellier (salle n° 1, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place E. Bataillon), une réunion scientifique consacrée aux combustibles nucléaires céramiques et aux matériaux (verres et conteneurs) pour le stockage des déchets nucléaires.

Le 26 avril 1985 les participants auront la possibilité de visiter l'atelier AVM de Marcoule et Eurodif Production. Le transport aller et retour depuis Montpellier sera assuré.

Rendez-vous à 8 h 30, devant la conciergerie de l'Université.

Le programme de la journée du 25 avril est le suivant :  
9 h 30, Conférence d'ouverture R. Guillaumont (IPN.-Orsay) : *Chimie du solide et cycle du combustible nucléaire*.

10 h 30, Deux ingénieurs C.E.A. de la Division Métallurgie et d'étude des combustibles nucléaires : *Élaboration et propriétés des combustibles nucléaires céramiques*, et : *Comportement sous irradiation des combustibles nucléaires céramiques*.

12 h 15, déjeuner.

14 h 30, MM. Antoine Jouan et Yves Hery (AVM, Marcoule) : *Conditionnement par fusion des déchets métalliques nucléaires de gainage*.

15 h 15, MM. Noël Jacquet-Francillon et Jean-Pierre Moncouyoux (AVM, Marcoule) : *Vitrification des solutions de produits de fission. Aspects technologiques et matériaux obtenus*.

16 h, MM. Jean-Luc Noguès et Étienne Vernaz (AVM, Marcoule) : *Altérabilité des verres nucléaires*.

16 h 45, M. Georges Plante (Centre d'Études Nucléaires, Fontenay-aux-Roses, SCECF/SECA) : *Problèmes de corrosion posés par les conteneurs métalliques destinés au stockage géologique des déchets radioactifs*.

La visite de l'Atelier de vitrification de Marcoule et celle de l'usine Eurodif du Tricastin, le 26 avril, sont soumises à certaines conditions. Pour être autorisé à pénétrer sur le site il faut impérativement nous retourner la fiche ci-après avant le 1<sup>er</sup> avril 1985.

---

## Colloque national sur le fluor et les matériaux fluorés

Le Colloque national sur le fluor et les matériaux fluorés, organisé sous l'égide de la Société Française de Chimie et de l'Université de Bordeaux I, s'est déroulé dans les locaux de l'Université, du 15 au 17 novembre 1984.

Les conférences et communications du Colloque englobent les branches variées et complémentaires de la chimie du fluor : synthèse, caractérisation et propriétés des nouveaux matériaux fluorés.

Les finalités prometteuses de ces nouveaux matériaux ont exalté le développement de la chimie fine du fluor attesté par la découverte de nombreuses réactions nouvelles applicables jusqu'aux domaines de biochimie et pharmacologie. L'action du fluor sur la carie dentaire a été aussi analysée. Les techniques avancées de chimie

physique qui ont grandement contribué à la caractérisation structurale de ces matériaux ont été présentées.

Les recherches en amont et en aval dans toutes ces branches sont intimement liées par la présence et les communications des chercheurs venant des universités françaises et étrangères (Berlin, Berkeley, Cincinnati), des Centres de recherches nationaux (C.N.R.S., C.E.N., CERCOA, IRCHA,...) mais aussi des industries d'horizons très divers telles que Rhône-Poulenc, Atochem, Merrell-Dow, Cogema, Comurex, Elf, SNEA P,...

Les Actes du Colloque sont imprimés en un fascicule spécial que l'on peut se procurer en s'adressant à l'organisateur du Colloque à, Pham V. Huong, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex.

# Division Chimie du solide et métallurgie

## Journées des 25 et 26 avril 1985 à Montpellier

### Fiche d'inscription

Nom : .....

Prénoms : .....

Adresse : .....

assistera à la réunion de Montpellier le 25 avril

souhaite visiter l'Atelier AVM de Marcoule le 26 avril

souhaite visiter Eurodif Productions le 26 avril

La visite d'Eurodif sera possible pour un groupe de 30 personnes le 26 au matin. La visite de l'AVM aura lieu par groupes de 20 personnes toute la journée. Indiquez si vous voulez visiter les deux installations.

Si l'on souhaite effectuer ces visites il faut fournir, en outre, les renseignements suivants :

Date et lieu de naissance : .....

Titre : .....

Numéro de carte d'identité : .....

Les frais d'inscription pour cette réunion se montent à 150 F.  
Prière de joindre votre chèque à cette fiche.

A retourner, avant le 1<sup>er</sup> avril 1985, au : Professeur M. Maurin, Laboratoire de chimie minérale C., Place E. Bataillon, 34060 Montpellier Cedex.



## Seringues à aiguille amovible !

SGE "pionnier" dans la fabrication des aiguilles amovibles, reste incontestablement le maître dans l'art de minimiser au maximum le volume mort permettant, ainsi, d'éviter toutes fuites (système breveté).

A votre disposition une GAMME COMPLÈTE de seringues à aiguilles amovibles ou fixes.

C'est une des nombreuses solutions apportées par SGE à vos problèmes de Chromatographie (GC - HPLC).

Livraisons rapides sur stock. Documentations détaillées sur demande.

SCIENTIFIC  
GLASS  
ENGINEERING

10, rue Henri-Janin  
94190 VILLENEUVE-SAINT-GEORGES

Tél. : (1) 382.29.43  
Télex : 201901 F.



Fabrication Australienne

Publicité J. DELAGE



# Communiqué

## Prix généraux et prix des Divisions 1985 de la Société Française de Chimie

### RAPPEL DU RÈGLEMENT :

#### ART. 8. — PRIX DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

L'Association décerne des prix dont la nature, le montant, la périodicité sont fixés par le Conseil d'administration.

#### *Nature des prix*

a) Les grands prix (en particulier le Prix Le Bel et le Prix Sue) sont attribués par le Conseil indépendamment de la nature des travaux présentés, sous réserve qu'ils s'inscrivent dans le cadre des activités de la S.F.C. Le montant de ces prix est prélevé sur le revenu net des biens constituant la dotation de l'association.

b) Les prix des Divisions : ceux-ci sont attribués par le Conseil d'administration à chacune des Divisions. Leur montant est prélevé sur le budget de fonctionnement général.

#### *Modalités d'attribution*

L'organe directeur de chaque Division constitue annuellement, avant le 1<sup>er</sup> février, une Commission des prix de six membres au moins, dans laquelle devront être représentés le Conseil d'administration, les membres extérieurs à la région parisienne et le secteur industriel. La liste des membres est communiquée au Président de l'Association. Toute liberté est laissée aux présidents de ces Commissions pour définir les modalités de constitution et d'examen des dossiers. Les délibérations des Commissions sont secrètes. Les décisions sont prises par vote secret, à la majorité.

#### *Dossiers de candidature*

Les demandes de renseignements et les dépôts de candidature sont à adresser aux Présidents des divisions concernées **avant le 15 mars 1985**.

#### *Présentation des conclusions, examen par le Conseil d'administration*

Pour délibérer valablement, le Conseil doit avoir reçu communication des listes nominatives des membres des Commissions, et des procès-verbaux de leurs délibérations. Si, pour l'attribution d'un prix, le nombre des candidatures proposé est inférieur ou égal à deux, il ne sera procédé qu'à un tour de scrutin. Le Conseil d'administration est souverain pour décider que tel ou tel prix ne peut être attribué.

#### *Grands prix*

Chaque Commission de Division peut présenter une candidature. Elle rédige un rapport (quatre pages au plus) sur la nature et les mérites des travaux examinés. Ce rapport doit parvenir aux membres du Conseil au moins quinze jours avant leur délibération. Les prix sont attribués sans discussion, au vote secret, à la majorité absolue des suffrages exprimés.

#### *Prix des Divisions*

Chaque président de Division présente oralement le choix de sa Commission. Le Conseil d'administration se prononce au vote secret, à la majorité absolue des suffrages exprimés.

#### *Communication des résultats*

Les récipiendaires sont informés par les soins du Président de l'Association.

### Montant des prix 1985 :

Prix généraux : 20 000 F.  
Prix des divisions : 5 000 F.

---

## Plis cachetés.

La S.F.C. a enregistré les plis cachetés suivants :

— Le 19 octobre 1984, de MM. G. Linstrumelle et V. Ratovelamana, sous le numéro 2002.

— Le 29 octobre 1984, de Rhône-Poulenc Systèmes, sous le numéro 2003.

— Le 14 novembre 1984, de Rhône-Poulenc ont été enregistrés comme suit :

• Rhône-Poulenc Spécialités chimiques sous le numéro 2004.

• Rhône-Poulenc Recherches, sous le numéro 2005.

— Le 20 décembre 1984, de Rhône-Poulenc ont été enregistrés

comme suit :

• Rhône-Poulenc Recherches, sous le numéro 2006.

• Rhône-Poulenc Spécialités chimiques, sous le numéro 2007.

• Rhône-Poulenc Chimie de base, sous le numéro 2008.

• Prolabo, sous le numéro 2009.

— Le 23 décembre 1984, de Rhône-Poulenc Systèmes, M. Cabvil, sous le numéro 2010.

— Le 7 janvier 1985, de M. J.-J. Brunet, sous le numéro 2011.

— Le 11 janvier 1985, de Rhône-Poulenc Films (MM. Grosjean et Eyraud) sous le numéro 2012.

La Division Enseignement annonce la tenue des

## Deuxièmes Journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en chimie

Les Deuxièmes Journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en chimie auront lieu les 24, 25 et 26 avril 1985, à Biviers, aux environs de Grenoble.

Les journées des 24 et 25 avril seront consacrées à des communications (orales ou par affiches) présentées par les participants, et à des échanges à propos des innovations, des expériences ou des recherches qu'ils ont réalisées sur l'enseignement de la chimie.

La journée du 25 avril aura pour thème « *Examen critique des différentes approches pédagogiques de la liaison chimique, du modèle de Lewis à la méthode des fragments* ». Elle sera préparée par un envoi de documents et comportera :

- des ateliers sur les possibilités et les limites de chacun des principaux modèles de la liaison chimique utilisables dans l'enseignement;
- une conférence sur la méthode des fragments;
- un débat.

Au cours des Journées un compte rendu sur le déroulement des Olympiades Nationales de la Chimie 1984-1985 sera présenté et discuté.

Le nombre de participants sera limité à 80. Les inscriptions seront reçues jusqu'au 15 mars 1985 (utiliser la fiche au verso de cette annonce).

- Droits d'inscription : 200 F.

# ANALUSIS

**Vous êtes chimiste, vous êtes analyste :**

Vous qui recherchez une documentation spécialisée,  
**une revue vous est destinée, il s'agit d'ANALUSIS**

Chaque année vous pourrez y consulter quelques 800 pages de mémoires scientifiques répartis en 10 numéros. C'est pour vous, la documentation sélectionnée indispensable à votre vie professionnelle.

Les adhérents de la Société Chimique de France, de la Société de Chimie Industrielle et du GAMS peuvent bénéficier de conditions particulières pour s'abonner à ce périodique.

*Tous renseignements chez l'Éditeur :*

**SOCIÉTÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE  
SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE  
250, rue Saint-Jacques, 75005 PARIS  
Tél. : 325.20.78**

## Deuxièmes Journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en chimie

### Fiche d'inscription

Nom : ..... Prénom : .....

Fonction : .....

Établissement : .....

Adresse : .....

..... Téléphone : .....

- participera aux Journées  • présentera une communication : orale   
(joindre un résumé de 25 à 30 lignes) par affiche

Fiche à retourner accompagnée des droits d'inscription (chèque de 200 F à l'ordre de la Société Française de Chimie), à P. Arnaud, UER Chimie, BP 68, 38402 Saint-Martin d'Hères Cedex.

Clôture des inscriptions : 15 mars 1985.

### *Parlez-vous correctement « chromatographie » ? Ce n'est pas certain ?*



Alors, achetez sans tarder...

### LE COMPENDIUM DE LA NOMENCLATURE EN CHIMIE ANALYTIQUE

Traduction française du « Compendium of analytical nomenclature » (règles définitives de 1977) publié, en 1978, par la Division de chimie analytique de l'IUPAC.

1 volume de 256 pages édité par la S.C.F.

- Prix pour France, Europe, Afrique du Nord : 300 F. T.T.C.
- Pour les autres pays : 330 F.

- Pour les Membres de la S.F.C. (1 exemplaire par personne physique ou morale) : 180 F. T.T.C.

Adresser les commandes à la Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, accompagnées du règlement par chèque bancaire ou chèque postal (7078-60 U Paris) à l'ordre de la Société Française de Chimie. Le livre est aussi en vente au siège de la Société.



# Nouvelles de la Société de Chimie Industrielle

## Groupe d'Ingénierie analytique

### Colloque européen sur l'analyse spectrométrique industrielle en ligne

19-21 juin 1985, Rouen

Le groupe d'Ingénierie analytique de la Société de Chimie Industrielle (S.C.I.), avec le concours de l'ANVAR, de l'EXERA, du GAMS, de l'Institut de Régulation d'Arles (IRA), du Ministère de la Recherche et de l'Industrie (Comité Capteurs) et de la Société Française de Chimie (Division Chimie analytique), organise à Rouen, du 19 au 21 juin 1985, le Colloque européen sur l'analyse spectrométrique industrielle en ligne (3<sup>e</sup> Congrès d'analyse industrielle), qui fait suite au Colloque européen sur l'analyse électrochimique industrielle en ligne (Villeurbanne, décembre 1982).

Cette manifestation est placée sous le haut patronage de Mme Édith Cresson, Ministre du Redéploiement industriel et du Commerce extérieur.

#### Programme

##### Mercredi 19 juin 1985

8 h 15, transfert par cars des hôtels et gare SNCF vers l'Université de Rouen.

9 h, accueil des congressistes. Remise des dossiers.

10 h, allocutions d'ouverture.

10 h 20, conférence plénière :

*Remote analysis by fluorescence, Raman and absorption measurements using optical fibers*, par le Dr Tomas Hirschfeld (U.S.A.).

11 h 10, pause.

11 h 25, conférence plénière :

*Perspectives des mesures spectrométriques pour l'analyse en ligne industrielle et le contrôle des eaux*, par J. J. Perez (C.E.A.).

12 h 15, *An infrared fibre optic gas detection system*, par S. Stueflotten (Elektrisk Bureau, Norvège).

12 h 35, *Chemically sensitive fibre optic probes*, par I. Clegg (UMIST, Grande-Bretagne).

12 h 55, repas.

##### *Fibres optiques en analyse industrielle*

15 h, *Contrôle photométrique non destructif à l'aide de fibres optiques : applications au procédé Chemex*, par R. M. Costes, G. Boisde, P. Devy, C. Bonnejean, A. Travert, M. Girard (C.E.A.).

15 h 20, *Applications industrielles du spectromètre multicanal à fibre optique*, par E. da Silva (Dilor).

15 h 40, *Spectrophotométrie en ligne par fibre optique : application à la séparation uranium-plutonium en usine de retraitement des combustibles irradiés*, par G. Boisde, G. Mus, A. Dersite, M. Tachon (C.E.A.).

16 h, pause.

16 h 15, *Nouveau spectrophotomètre à fibres optiques pour acquisition automatique de spectres dans l'industrie*, par B. Touzet (Instruments S.A., Jobin-Yvon).

16 h 35, *Colorimètre pour produits pétroliers*, par A. Janest (Bertin et Cie).

16 h 55, *Utilisation d'un photomètre industriel pour le contrôle de la régénération des amines sur les unités de désacidification du gaz naturel à Lacq*, par J. Prabis (SNEA P).

17 h 15, ouverture de l'exposition de matériel.

18 h, départ des cars vers les hôtels et ramassage à partir de 19 h dans les différents hôtels.

19 h 30, réception des congressistes au Conseil régional.

##### Jeudi 20 juin 1985

8 h 15, transfert en cars des hôtels vers l'Université.

9 h, conférence plénière :

*On-line colour measurement for process control in US food industries*, par le professeur F. J. Francis (Univ. Massachusetts U.S.A.).

##### *Traitement du signal*

9 h 50, *Spectrophotomètre à barrette de photodiodes*, par G. Leroy (INSERM).

10 h 10, *Modélisation des spectres d'absorption de l'uranium VI en milieu nitrate en vue d'un contrôle en ligne non destructif des procédés*, par J. P. Corriou, G. Boisde (C.E.A.).

10 h 30, pause,

visite de l'exposition de matériel,

buffet campagnard sur le lieu de l'exposition.

14 h 50, conférence plénière :

*Apport de la spectrométrie interférentielle à la détection de gaz*, par G. Fortunato (Elf).

##### *Analyse de gaz*

15 h 40, *Spectrométrie interférentielle à modulation sélective*, par B. Boeuf (SERES).

16 h, *Process stream analysis for hydrogen sulfide by ultraviolet*

*absorption techniques*, par N. S. Saltzmann (E.I. Du Pont de Nemours, U.S.A.).

16 h 20, pause.

16 h 35, conférence plénière :

*On-line analytical microwave spectrometry*, par J. F. Alder (UMIST, Grande-Bretagne).

17 h 25, remise du **Prix de Chimie analytique 1984** de la Société de Chimie Industrielle à MM. Charpenet, Charpentier, Fondanèche pour leurs travaux publiés dans *Analisis* en 1983,

et présentation de :

*La mesure des oxydes d'azote. Description d'un analyseur à chimiluminescence à une ou deux voies de mesures indépendantes.*

18 h, transfert par cars vers les hôtels,

18 h 45, ramassage des congressistes dans les hôtels,

19 h 30, réception à l'Hôtel de Ville de Rouen,

20 h 30, banquet à la Halle aux Toiles.

#### Vendredi 21 juin 1985

8 h 30, transfert des hôtels vers l'Université.

9 h 30, conférence plénière :

*Recent developments in infrared on-line analysis of liquid process streams in the U.S.A.*, par P. Wilks (General Analysis Corporation, U.S.A.).

#### Analyse de gaz

10 h 20, *Analyse en continu de l'iode dans les effluents gazeux des usines de retraitement par spectroscopie laser*, par T. Berthoud (C.E.A.).

10 h 40, *An in-situ infrared detector continuously monitors sulphur dioxide in flue gas*, par S. Grant, D. Coe (Codel, Grande-Bretagne).

11 h, pause.

11 h 15, conférence plénière :

*Mesures colorimétriques et turbidimétriques en ligne pour le contrôle des procédés*, par Dr Sigrist (Sigrist-Photometer AG, Suisse).

#### Fluorescence X

12 h 05, *Contrôle et fabrication automatique d'échantillons sous forme de perles au lithium*, par A. Naudi (Philips Science et Industrie).

12 h 25, *Laboratory analysis automation using XRF spectrometers*, par B. J Price (Applied Research Labor. S.A., Suisse).

12 h 45, repas.

14 h 30, conférence plénière et hommage au professeur G. Kirkbright :

*Spectrophotocoustics methods*, par Dr Miller (UMIST, Grande-Bretagne).

15 h 20, *L'analyse automatique industrielle en ligne par plasma inductif*, par J. D. Steiner, D. Rupp (Applied Research Laboratories S.A., Suisse).

15 h 40, *Analyse automatique de dosage en ligne de l'uranium par mesure neutronique*, par P. Guazzoni (C.E.A.).

16 h, *Mobile spectrum analyser for the monitoring of environment*, par N. Popov (Tambov Inst. Chem. Engin., U.R.S.S.).

16 h 20, *Process production control of azopigments by the spectro-colorimetric methods*, par V. Bodrov (Tambov Inst. Chem. Engin. U.R.S.S.).

16 h 40, clôture du Colloque.

17 h, transfert vers les hôtels et la gare SNCF.

## **Renseignements et inscriptions**

Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : (1) 555.69.46.

#### Droits d'inscription

. 1 600 F (dont 250,93 F de T.V.A.) avant le 1<sup>er</sup> avril 1985.

. 1 800 F (dont 282,30 F de T.V.A.) après le 1<sup>er</sup> avril 1985.

Ils comprennent :

— l'accès à la salle de conférences et à l'exposition,

— les repas et buffet campagnard,

— les pauses-café.

Inscription au banquet du 20 juin 1985 : 150 F.

#### Annulation

— avant le 25 mai 1985 : remboursement de 50 % du prix de l'inscription,

— après le 25 mai 1985 : pas de remboursement.

Cependant, dans les 2 cas, les personnes contraintes d'annuler leur inscription recevront le recueil des communications.

---

## **Communiqué**

### **Voyages groupés à l'ACHEMA de Francfort**

Provaleur organise des voyages spéciaux, par avion, pour l'ACHEMA 85 qui se tiendra à Francfort, du dimanche 9 au samedi 14 juin 1985.

Tous les jours de la durée de l'Exposition et du Congrès, des départs, pour 1, 2 et 3 jours, avec possibilité de prolongement, auront lieu

de Paris, Mulhouse. Le logement est assuré en hôtel à Francfort, Bad Nauheim et Wiesbaden.

Pour recevoir la brochure contenant les renseignements et le bulletin d'inscription, s'adresser à la Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : (1) 555.69.46.

---

## **Fédération Européenne du Génie Chimique**

### **PSE 85 : Utilisation des ordinateurs en génie chimique**

31 mars-4 avril 1985, Cambridge (G.B.)

PSE 85 (Process Systems Engineering), la 313<sup>e</sup> manifestation de la Fédération Européenne du Génie Chimique, qui est organisée par l'Institution of Chemical Engineers en collaboration avec l'Inter

American Federation of Chemical Engineering et l'Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering, fait suite aux symposiums de Montreux (1979), Heviz (1980), Vienne (1981), Anvers (1982) et Paris (1983).

La manifestation a pour thème : utilisation des ordinateurs en génie chimique. Elle se déroulera, du 31 mars au 4 avril 1985, à Cambridge.

Renseignements : Miss Julie Wearne, The Institution of Chemical Engineers, 165-171 Railway Terrace, Rugby, CV21 3HQ, Grande-Bretagne.

## Electrostatics 1985

3-5 juin 1985, Uppsala (Suède)

Organisée par l'Académie Royale Suédoise des Sciences techniques, cette 5<sup>e</sup> Conférence internationale d'électrostatique, placée sous le patronage de la Fédération Européenne du Génie Chimique, aura lieu du 3 au 5 juin 1985 à l'Université suédoise d'Uppsala. Elle couvrira tous les aspects de l'électricité statique : production, décharge, méthodes de localisation et d'élimination dans l'industrie chimique et autres industries, effets nuisibles en électronique, les applications, les revêtements de surface, etc.

Renseignements : Electrostatics 1985, The Institute of High Voltage Research, S-755 90 Uppsala, Suède.

## 4<sup>e</sup> Congrès mondial de la filtration

22-25 avril 1986, Ostende (Belgique)

Ce 4<sup>e</sup> Congrès, qui fait suite à ceux de Paris (1974), Londres (1979) et Downington, U.S.A. (1982), est organisé à Ostende (Belgique), du 22 au 25 avril 1986, par le Groupe de travail « Séparation mécanique » de la Société Royale des Ingénieurs Flamands (KVIV) et la Section flamande (Belgique) de la Société de Filtration de Londres.

Il est placé sous le patronage de la Fédération Européenne du Génie Chimique.

Langue du Congrès : anglais.

Renseignements : KVIV-Technologisch Instituut Jan van Rijswijck-laan 58, B-2018 Anvers (Belgique).

- Recueil des communications (en anglais) orales et par affiches :

### 3<sup>e</sup> Congrès international Informatique et génie chimique,

19-21 avril 1983, Paris,

Prix des recueils (deux vol.) : 600 F, t.t.c.

- Recueils des communications :

### 13<sup>e</sup> Conférence internationale des Arts Chimiques

Colloque 1 : Les aciers spéciaux dans le transport et le stockage des produits chimiques et pétroliers,  
Colloque 2 : Nouvelles techniques de fractionnement des mélanges. Le développement des procédés en 1983.

Colloque 3 : Problèmes actuels dans les techniques de fermentation,

Prix des recueils (1, 2 et 3) : 200 F t.t.c. chacun.

S'adresser à la Société de Chimie Industrielle,  
28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris  
Tél. : (1) 555.69.46.

+ frais de port (par avion pour les pays non européens).

## Sommaire de la revue *Analisis*

Vol. 12, n° 10, décembre 1984

*La chimométrie, pourquoi ?* par M. Feinberg, Ch. Ducauze.  
Éditorial

*Modelling data tables by principal components and PLS : class patterns and quantitative predictive relations*, par S. Wold, C. Albano, W. J. Dunn III, K. Esbensen, S. Hellberg, E. Johansson, W. Lindberg, M. Sjöström.

Les composantes principales et la régression partielle : la construction des modèles de classification ou d'étalonnage prédictif sur des tableaux de données.

*Clustering applied to an organic air pollutants data set*, par J. Smeyers-Verbeke, J. C. den Hartog, W. H. Dekker, D. L. Massart.

Une méthode de classification non hiérarchique est appliquée afin d'étudier les relations entre 26 composants organiques mesurés dans une station de contrôle.

*Aperçu des méthodes d'optimisation en chimie analytique*, par M. Feinberg, P. Wirth.

Deux techniques mathématiques classiques sont présentées pour explorer les surfaces de réponse empirique : la méthode itérative du simplex et la méthode des plans d'expériences.

*Computer-aided decision making in laboratory management*, par B. Vandeginste.

Les différentes étapes du processus de modélisation sont évoquées et illustrées à l'aide d'exemples.

*L'analyse élémentaire dans le domaine des traces et des ultra-traces. II. Quelques risques d'erreurs en analyse par activation*, par G. Revel. Ces erreurs peuvent surgir à chacune des étapes de l'analyse : préparation de l'échantillon et de l'étalon, irradiation, traitement de l'échantillon après irradiation, et mesure des radioactivités, identification des radioisotopes, calcul des concentrations.

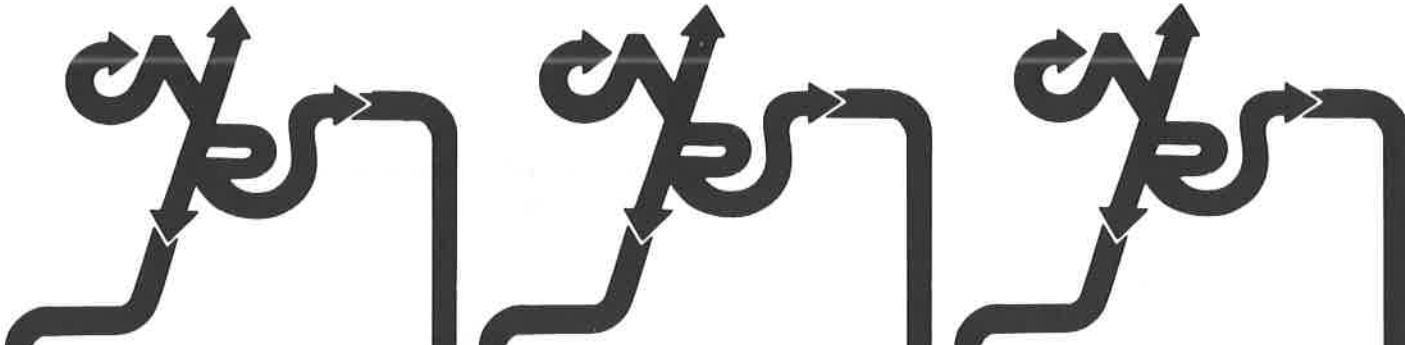
*Analyse qualitative et quantitative des mélanges solides calcite-aragonite par spectrophotométrie d'absorption infrarouge*, par J. P. Labbé, B. Bédiang, J. Lédion.

Diverses possibilités de mesure pour les mélanges ont été étudiées dans le domaine infrarouge compris entre 2 000 et 200 cm<sup>-1</sup>.

*Analyse de polyphénols dans les tabacs par chromatographie en phase liquide*, par S. Nisseron, C. Chauvette, J. C. Battard, M. Porthault. La méthode développée est une séparation en régime isocratique et en gradient d'élution permettant la séparation de dérivés polyphénoliques répartis dans une gamme de polarité assez diversifiée.

*Phases stationnaires mixtes pour la chromatographie en couche mince bidimensionnelle.*

Lettre à la rédaction.



**MINES, CARRIÈRES  
ET MÉTALLURGIE  
DANS LA FRANCE  
MÉDIÉVALE**

Actes du colloque de Paris,  
juin 1980

Responsables : Paul Benoît, Philippe Braunstein

- à partir de sources documentaires variées et des données archéologiques pour l'étude des sites et l'utilisation de la pierre et métal : les techniques et leur évolution, les hommes et leurs travaux, le rôle des puissants • en conclusion une chronologie plus haute et plus nuancée de l'évolution des techniques minières

(16 communications, résumés en anglais)

21 × 29,7; 416 p.; dos collé  
7 fig.; 15 tabl.; 8 cart.; 10 phot.;  
38 pl. fig. phot.  
ISBN 2-222-03057-9; 240 F

**LES DESSEINS  
D'ARC-EN-CIEL :  
ÉPOPEE ET PENSÉE  
CHEZ LES LUBA DU ZAÏRE**

John D. Studstill

- par l'analyse structurale des mythes épiques, connaissance approfondie de la pensée religieuse et philosophique de cette ethnie • étude de la littérature orale, des rituels et de la cosmogonie • textes luba reproduits

16 × 24; 176 p.; broché  
2 cart.; 5 pl. phot. h.t.  
ISBN 2-222-03480-9; 95 F

Documentation gratuite sur demande

**Editions du CNRS**  
15 quai Anatole France 75700 Paris

**Cahiers de paléontologie  
LES POISSONS PLACODERMES  
DU SPITSBERG**

Arthrodires Dolicho-thoraci  
de la formation de Wood Bay  
(dévonien inférieur)

Daniel Goujet

- étude approfondie sur la structure et la phylogénie des Arthrodires Dolicho-thoraci • analyse cladistique • analyse paléoécologique des Vieux Grès Rouges du Spitsberg • révision critique du cadre stratigraphique

21 × 27; 316 p.; broché  
114 fig.; 30 pl. phot. h.t.  
ISBN 2-222-03342-X; 300 F

**CAHIERS DU SÉMINAIRE  
D'ÉCONOMÉTRIE N° 26**  
Équilibres macro-économiques.  
Robustesse des procédures  
économétriques

- ces 5 articles caractéristiques des recherches actuelles, tantôt théoriques tantôt économétriques, notamment en vue d'approfondir les fondements des divers modes de raisonnement macro-économique et de mieux assurer l'efficacité des procédures économétriques d'estimation ou de test

16 × 24; 112 p.; broché  
3 fig.  
ISBN 2-222-03412-4; 100 F

Documentation gratuite sur demande

**Editions du CNRS**  
15 quai Anatole France 75700 Paris

**L'ÂGE DU CUIVRE EUROPÉEN**  
Civilisation

à vases campaniformes  
Direction : Jean Guilaine

- les groupes à vases campaniformes constituent une composante essentielle autant qu'originale de l'âge du cuivre en Europe occidentale et dans une partie de l'Europe centrale • l'accent est mis sur l'évolution de ces cultures dans chaque aire considérée; permet d'établir un certain parallélisme général

(15 articles dont 7 en anglais, 3 en allemand, 1 en italien).

21 × 29,7; 256 p.; broché  
1 fig.; 7 tabl.; 14 cart.; 69 pl. fig.  
ou phot.  
ISBN 2-222-03502-3; 180 F

**CATALYSE PAR LES MÉTAUX**  
Resp. : Boris Imelik, Guy-Antonin  
Martin, Albert-Jean Renoupre

- à partir des documents présentés à l'École des Houches de mars 1983 • en plus de la théorie et des aspects fondamentaux, place importante faite à la catalyse dans l'industrie, en pétrochimie et en chimie fine

(19 articles dont 7 en anglais).

17 × 25; 472 p.; dos collé  
166 fig.; 87 tabl.; 5 phot.; 45 pl.  
fig.  
ISBN 2-222-03528-7; 250 F

Documentation gratuite sur demande

**Editions du CNRS**  
15 quai Anatole France 75700 Paris

# Informations

## techniques et économiques générales

### Le budget 1985 du Groupe C.N.R.S.

Pour 1985, le budget du C.N.R.S. s'élève à 8 300 millions de francs, contre 7 700 millions de francs au budget primitif 1984, soit une progression de 8,2 %. Ces ressources budgétaires s'analysent comme suit.

La subvention d'État, soit 8 300 millions de francs, se répartit à raison de :

— 6 200 millions de francs de dépenses ordinaires du titre III (+ 8,3 %), c'est-à-dire principalement la masse salariale.

— 2 100 millions de francs d'autorisations de programme du titre VI (+ 7,9 %), c'est-à-dire les crédits de soutien aux laboratoires, crédits incitatifs, etc. (comprenant également des investissements pour des équipements scientifiques, des opérations immobilières, des équipements mi-lourds représentant probablement la moitié du montant des autorisations de programme du titre VI).

Au regard des autorisations de programme, 1 700 millions de francs de crédits de paiement sont ouverts au C.N.R.S. pour 1985 (+ 3,8 %).

Les mesures nouvelles prévues au budget de 1985 en crédits de personnel sont destinées à un ensemble de créations et de transformations d'emplois ainsi qu'à la mise en œuvre de la réforme des statuts de personnel.

Pour les chercheurs, la création de 298 emplois nouveaux permettra, en utilisant également les postes libérés par départ, de réaliser un recrutement correspondant aux besoins de l'organisme (tableau).

177 transformations d'emplois vont permettre des promotions dans les corps de chercheurs, principalement, au passage CR1-DR2 (ex. CR-MR), ce qui était depuis de nombreuses années source de préoccupation pour la Direction du C.N.R.S.

Il en va de même pour les ITA (Ingénieurs, Techniciens, Administratifs) où sont prévues au budgets 220 transformations d'emplois qui, avec les reclassements accompagnant pour certaines catégories le passage dans les nouveaux corps, va permettre là aussi une campagne de promotion.

En revanche le budget 1985 ne comporte

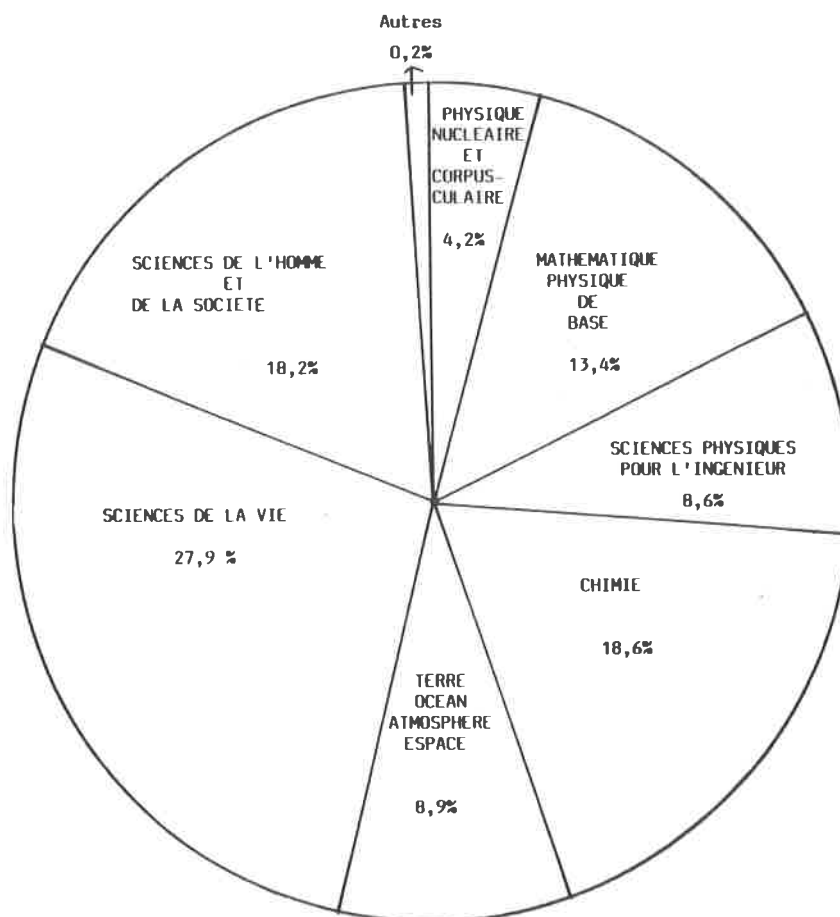
qu'un faible nombre de créations de postes d'ITA : 18 dont 6 intégrations d'agents rémunérés sur contrats d'étude de la DRET. Enfin le budget 1985 comporte 40 créations de bourses de doctorat pour ingénieurs (BDI) afin de consolider l'augmentation de flux annuel intervenue en 1984. Le montant des allocations est d'autre part revalorisé de 4,5 %.

La troisième section représente la majeure partie des autorisations de programme : 2 milliards de francs, en croissance de 8,5 %.

Par catégorie budgétaire, la répartition du

budget fait apparaître une croissance supérieure à la moyenne pour le soutien de base des laboratoires (+ 9,4 %), les actions incitatives (+ 13,9 %) et les opérations immobilières (+ 32,5 %). Inversement les engagements internationaux et le gros équipement sont en croissance faible (+ 3,5 %) et les actions d'intervention sur programme connaissent une légère réduction (— 1,4 %).

Mais il est plus significatif d'analyser les orientations du budget par mode d'action d'une part, par secteur et programme d'autre part.



Répartition par destination des chercheurs. Total effectif des chercheurs : 10 176.



## Répartition par mode d'action des actions scientifiques

Cette présentation, qui correspond au mode de gestion scientifique du C.N.R.S., distingue six sous-ensembles.

1. *Le soutien de base des unités de recherche* (non compris le fonctionnement des grands instruments), soit 1 026 millions de francs. La croissance de 6,1 % prévue pour ce poste correspond globalement à un maintien en volume avec une amélioration des moyens pour les secteurs prioritaires.

2. *Les grands équipements scientifiques et informatiques*, soit 440 millions de francs. Outre les opérations en cours comme Super Aco, citons le démarrage de la construction, à Strasbourg, du Vivitron, accélérateur électrostatique d'un type nouveau qui pourra, ultérieurement, donner lieu à des opérations de valorisation.

La poursuite du schéma-directeur informatique 1984-1988 se traduit comme au précédent budget par une forte croissance des crédits (+ 37,4 % hors opérations immobilières). Les principales opérations nouvelles en 1985 concernent l'acquisition d'un processeur vectoriel au CIRCE et le démarrage des opérations de réseau et de messagerie.

3. *Le programme d'opérations immobilières* pour 1985, 96,2 millions de francs, traduit les engagements régionaux du C.N.R.S. : 85 % d'opérations, hors région parisienne, dont une majorité sont inscrits dans des Contrats de Plan État-Région. Les principales opérations concernent la construction du Laboratoire de biologie moléculaire et végétale à Strasbourg pour 27 millions de francs, le début de réalisation d'un Institut des matériaux à Nantes, des crédits d'étude

## Créations d'emplois (chercheurs).

	CHERCHEURS		
	1984	Créations	1985
Physique nucléaire.....	422	9	431
Mathématiques, physique de base.....	1 319,5	40	1 359,5
Sciences physiques pour l'ingénieur.....	822	54	876
Chimie.....	1 855	38	1 893
Terre, océan, atmosphère, espace.....	886	22	908
Sciences de la vie.....	2 758,5	82	2 840,5
Sciences de l'homme et de la société.....	1 798	53	1 851
<i>Total départements.....</i>	<i>9 861</i>	<i>298</i>	<i>10 159</i>
Valorisation.....	9		9
Affaires régionales.....	5		5
<i>Total autres actions.....</i>	<i>14</i>		<i>14</i>
Administration.....	3		3
<i>Total général.....</i>	<i>9 878</i>	<i>298</i>	<i>10 176</i>

pour le transfert à Nancy du Centre de documentation scientifique et technique. En région parisienne, outre les crédits pour l'achèvement de l'aménagement de l'Institut d'étude des sociétés contemporaines, sont prévues deux opérations : une provision pour l'acquisition de terrains à Marne-la-Vallée en vue de la réalisation d'un ensemble pluridisciplinaire axé sur les sciences de la communication, l'urbanisme et la géographie ; l'aménagement de locaux pour le Laboratoire de micro-électronique de Bagnex (Opération C.N.R.S.-CNET).

4. *Équipements mi-lourds*, 87 millions de francs : crédits en réduction.

5. *Actions d'interventions sur programme*

(ATP, groupements scientifiques, GRE-CO...), 161 millions de francs : crédits en légère réduction.

6. *Le budget des trois directions horizontales (valorisation, information scientifique et technique, relations et coopération internationales)*, 148 millions de francs, est en croissance de 11,4 %. La priorité a été donnée à la valorisation dont le budget progresse de 25,6 %. En matière de coopération internationale, les actions européennes reçoivent une attention particulière avec le lancement d'actions incitatives spécifiques avec l'Allemagne fédérale, la Grande-Bretagne et l'Espagne.

## La recherche biotechnologique au C.N.R.S.

Le 19 novembre 1984, le C.N.R.S. avait organisé, dans les locaux du Ministère de la Recherche, un Colloque sur les Recherches fondamentales en amont des biotechnologies.

Le but de cette réunion, première du genre dans notre pays, était d'informer les industriels sur l'état actuel des recherches entreprises par le C.N.R.S. dans ce domaine et de mettre ceux-ci en contact direct avec les chercheurs.

La matinée fut consacrée à des exposés techniques, complétés par une importante présentation de communications par affiches.

L'après-midi, une table ronde était axée sur la valorisation des biotechnologies. Une fois de plus, on doit regretter que les intervenants de cette table ronde, trop nombreux, s'en soient tenus à des affirmations générales naturellement très optimistes quant à la qualité des relations industrie-chercheurs déjà établies où aux vastes perspectives qu'offrent les biotechnologies.

En fait, un des thèmes prévus explicitement par cette journée : « La production de molécules par les cellules eucaryotes » n'a pas été abordée. Si le C.N.R.S. veut que son action dans ce domaine soit valable à long terme, il serait bon qu'il aborde franchement avec ses partenaires la discussion des problèmes réels qui apparaissent dans le cours du développement industriel des biotechnologies.

Ceci n'est pas un reproche concernant la première initiative d'un Colloque qui, au demeurant, s'intitulait « Recherches fondamentales en amont des biotechnologies ». Cependant, selon l'O.C.D.E., les biotechnologies se définissent comme « l'application des principes de la science de l'ingénierie du traitement des matières premières par des agents biologiques pour la production de biens et de services ».

Le C.N.R.S. devra donc bien un jour, conformément à son objectif de transfert et de valorisation des résultats de la recherche, aborder au fond cet aspect du problème, un peu trop occulté jusqu'ici par

la description exaltante des perspectives de « l'engineering génétique ».

Les participants du Colloque ont reçu un document qui présentait le résumé des travaux exposés sur affiches. Dans sa préface, Maurice Hofnung, qui assure la coordination du programme intégré biotechnologies du C.N.R.S., rappelle que ce programme a deux objectifs : d'une part marquer une priorité pour les recherches fondamentales qui conditionnent le développement des biotechnologies, ce sont les « recherches fondamentales en amont des biotechnologies » ; d'autre part, faciliter le développement et le transfert des applications vers l'industrie. Le Programme Intégré, piloté par le Département des Sciences de la vie, est mis en œuvre par le « Comité des biotechnologies » qui regroupe des représentants des quatre principaux départements concernés : Sciences de la vie, Chimie, Sciences physiques pour l'ingénieur et le Département de la Valorisation et des applications de la recherche. Ce comité

comprend en particulier des spécialistes de chacune des principales disciplines en amont des biotechnologies.

M. Hofnung souligne à cette occasion l'interdépendance étroite entre recherche et application pour les biotechnologies et ajoute :

« ... Dans ce domaine, le temps qui s'écoule entre une découverte tout à fait fondamentale et son utilisation industrielle peut être extrêmement réduit. Ainsi seulement quelques années se sont écoulées entre la découverte des enzymes de restriction (faite à la fin des années 1960) et de leur étonnante spécificité et la naissance d'une véritable chirurgie génétique aux applications multiples. Le génie génétique industriel en est issu presque instantanément. Combien de temps va s'écouler entre la découverte des « antimessagers » chez les bactéries (faite en 1983) et la confection d'antimessagers artificiels pour des applications médicales et industrielles ? On peut rêver devant la perspective ouverte maintenant d'inactiver de façon spécifique et à volonté l'expression d'un gène dans une cellule donnée. L'avenir immédiat nous dira si ce rêve passe dans la réalité. Ce ne sont là que deux exemples, le premier du passé récent; le second sans doute de l'avenir proche. Il est intéressant de remarquer que ces deux découvertes, inattendues comme la plupart des grandes découvertes, ont été faites en étudiant, « pour le plaisir » et sans motivation initiale pour des applications, deux propriétés remarquables de la bactérie d'*Escherichia coli*. D'une part sa capacité à reconnaître et détruire un acide désoxyribonucléique

étranger, d'autre part son aptitude à réguler de façon subtile et coordonnée le taux de synthèse de deux protéines membranaires. Ces deux propriétés, qui *a priori* semblaient n'être que des curiosités, traduisent des priorités générales des macromolécules qui se retrouvent dans les cellules de tous les organismes.

D'autres surprises du même ordre nous attendent à condition que nous puissions soutenir et développer encore nos efforts de recherche fondamentale. C'est le rôle principal du C.N.R.S. que d'assurer ce développement. Quant aux applications, un certain nombre s'imposent presque d'elles mêmes, à condition d'avoir l'esprit ouvert et d'accepter de les envisager. Les chercheurs du C.N.R.S. montrent de plus en plus que cet état d'esprit peut être le leur surtout dès lors qu'ils ont des garanties, que cette attitude non seulement ne nuira pas au soutien et à la progression de leurs recherches fondamentales mais au contraire pourra les favoriser.

Avoir un esprit ouvert ne suffit cependant plus à notre époque où les bio-industries sont en plein essor et alors que cet essor est étroitement dépendant des résultats de la recherche fondamentale. Il importe que les chercheurs soient un minimum au courant des besoins de ces industries et surtout que les industriels soient rapidement au fait, non seulement des travaux en cours mais encore des laboratoires qui y sont engagés.... »

L'effort de recherche (fondamentale et appliquée) du C.N.R.S. dans le domaine des biotechnologies est important : il atteignait déjà 300 millions de francs en 1983 et a

progressé en volume l'an dernier.

600 chercheurs du C.N.R.S. (et autant d'associés) participent à ce domaine qui, pour la période triennale 1983-1986, a été axé sur 4 thèmes principaux :

- microbiologie,
  - biologie moléculaire végétale,
  - enzymologie,
  - ingénierie des procédés,
- et 2 thèmes annexes :
- photosynthèse,
  - synthèse d'oligonucléotides et de peptides, microséquençage.

Les deux ATP lancées par le C.N.R.S., en 1983, dans le cadre du programme « Essor des biotechnologies » du MRT avaient pour thème :

— Recherches de base sur les micro-organismes d'intérêt industriel (40 contrats).

— Organisation et expression du génome dans les cellules eucaryotes (28 contrats). L'état des travaux de tous ces contrats est résumé de manière fort claire et accessible dans le document que nous avons cité, sous forme de courtes monographies comprenant :

- thème, titre, auteurs, laboratoires concernés,
- objectifs du travail,
- résultats obtenus,
- perspectives,
- bibliographie récente et sommaire (5 références).

Sans être, il faut le souligner, exhaustif de ce qui se fait en France en biotechnologie, ce document répond en tout cas de façon excellente à l'objectif d'information annoncé par le C.N.R.S.

## Une première : l'École de Pharmaco-chimie; une formation à l'interface chimie-biologie

Les « Médicaments du futur » devront de plus en plus être efficaces, sélectifs et surtout avoir le moins possible d'effets secondaires. Ceci nécessite, pour leur mise au point, des chercheurs formés à des recherches pluridisciplinaires associant la chimie, la biologie, la pharmacologie, la toxicologie et la clinique.

Afin de dynamiser le domaine de la recherche sur le médicament et les domaines connexes tels que la recherche agronomique (phytopharmacie), le C.N.R.S. (fort de l'expérience du PIRMED\*), l'INRA et l'INSERM viennent d'organiser avec l'Enseignement Supérieur et l'industrie pharmaceutique la première École de formation en pharmaco-chimie pour les jeunes chercheurs. Cette École de formation, sous la direction d'André Picot (C.N.R.S.), a été co-organisée par

MM. Pierre Potier et André Picot de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette et M. André Rouquié du Laboratoire de Pharmacologie et de Toxicologie Fondamentales de Toulouse. Aujourd'hui l'interpénétration des disciplines scientifiques majeures (mathématiques/physique, physique/chimie) est devenue quasiment indispensable. Or, en France, le domaine qui se situe à la frontière de la chimie et de la biologie est encore trop négligé, ce qui n'est pas sans conséquences négatives, en particulier pour notre industrie.

Le développement de la recherche thérapeutique nécessite, entre autres choses, une excellente symbiose entre disciplines physico-chimiques et disciplines biologiques. Beaucoup de chimistes sont engagés dans la recherche thérapeutique et sont intéressés aux implications biologiques éventuelles des produits qu'ils préparent. De plus, la conception de molécules à visée thérapeutique nécessite la connaissance de

plus en plus précise des cibles biologiques sur lesquelles vont éventuellement agir ces produits. Actuellement, la seule formation de chimiste ne suffit pas pour prendre une part active et dynamique à la recherche thérapeutique : il faut y ajouter de sérieuses notions de biochimie et de biologie en particulier dans les domaines de la pharmacologie et de la toxicologie.

Afin de faciliter cette symbiose et d'établir le dialogue entre ceux qui préparent (les chimistes) et ceux qui recherchent une activité biologique et/ou pharmacologique de ces produits (les pharmacologues) ou des propriétés toxiques (les toxicologues), il a été proposé, dans une première étape, de mieux faire connaître aux chimistes et aux biochimistes les bases fondamentales de la pharmacologie et les grandes orientations de la pharmacologie moléculaire.

C'était le but de l'École de formation en pharmaco-chimie qui s'est déroulée, du 26 juin au 6 juillet 1984, dans l'agréable cadre méditerranéen du Centre d'Enseigne-

\* PIRMED : Programme Interdisciplinaire de Recherches sur les bases scientifiques du Médicament.

ment des Télécommunications d'Agelonde à La Londe-les-Maures (Var).

Cette École de formation a réuni 45 personnes (chercheurs, ingénieurs de recherche, enseignants-chercheurs) travaillant pour la majorité d'entre eux en chimie organique ou en biochimie aussi bien dans le milieu de la recherche publique (C.N.R.S., INSERM, INRA, Enseignement Supérieur) que dans le secteur industriel (Rhône-Poulenc, Sanofi, Roussel, Servier, Delagrangé, etc.).

Cette École a fait suite aux trois journées d'étude qui s'étaient déroulées, au C.N.R.S. de Gif-sur-Yvette, du 25 au 27 mai 1983. Trois thèmes avaient été retenus après discussions :

— la *neuropharmacologie* (généralités sur le système nerveux central, interactions ligand-récepteurs, récepteurs dopaminergiques, récepteurs des benzodiazépines, approche génétique du SNC, etc.);

— la *cancérologie* (pharmacologie des antitumoraux, sélectivité des antitumoraux, réparation des lésions de l'A.D.N.,

mutagénèse, oncogènes, etc.);

— les *bases moléculaires de la toxicologie* et du métabolisme des substances exogènes (cinétique, principales voies de métabolisation immunoallergie, auto-immunité, allergie de contact, etc.).

Une journée a été entièrement consacrée aux problèmes spécifiques de la recherche thérapeutique dans le secteur industriel (pluridisciplinarité de cette recherche, le dossier toxicologique, les relations structure-activité).

On peut maintenant s'attendre que les chimistes et les biochimistes, mieux informés des problèmes posés en pharmacologie et en toxicologie moléculaires, puissent définir eux-mêmes leur apport ou la contribution de la chimie et de la biochimie à la recherche thérapeutique.

Un autre objectif de cette École de formation, fort important, serait d'assurer à un certain nombre de participants, la possibilité d'obtenir une bourse de formation pour d'éventuels stages dans divers

laboratoires sélectionnés pour la qualité de leurs recherches. Ainsi, ces chercheurs pourraient, par la suite, s'intégrer au sein d'une équipe de biologistes avec lesquels ils pourraient assurer une synergie réelle.

Beaucoup reste à faire pour former les spécialistes à l'interface de la chimie et de la biologie que recherchent les industries pharmaceutiques et agro-alimentaires.

Cette École de pharmaco-chimie, de par son originalité (interdisciplinaire et interorganismes), n'est que le premier jalon d'une opération de formation beaucoup plus ambitieuse destinée à fournir à la recherche thérapeutique de demain les spécialistes dont elle a un besoin urgent permettant à notre pays, non seulement de conserver mais, si possible, d'améliorer encore la place qui est la sienne dans ce domaine de la recherche internationale.

Marie-José Archieri  
(C.D.S.T.-C.N.R.S., Paris)

## Cinquantenaire de la Maison de la Chimie

Au cours d'une cérémonie placée sous la présidence de M. Hubert Curien, Ministre de la Recherche et de la Technologie, a été célébré, le 16 novembre dernier, le Cinquantenaire de la naissance de la Maison de la Chimie.

C'est à l'occasion du Centenaire de la naissance de Marcelin Berthelot qu'une Fondation à laquelle allaient souscrire 64 pays fut lancée en 1927. Celle-ci allait conduire à l'édification de la Maison de la Chimie qui fut inaugurée en 1934. Cette Fondation a pour objet de contribuer à l'avancement de la science chimique dans toute l'étendue de son domaine ainsi qu'au développement de ses applications, en facilitant les échanges entre savants, techniciens et industriels de tous pays.

L'Hôtel de La Rochefoucauld-d'Estissac, acquis à cette occasion, allait être transformé en un premier Palais des congrès moderne et devenir le lieu des multiples rencontres scientifiques internationales. Certains se souviennent peut-être que, peu après son inauguration, la Maison de la Chimie accueillait une foule de visiteurs venus admirer un des premiers postes de télévision en fonctionnement dans notre pays, qui recevait les émissions de la tour Eiffel !

## Phirama 84 en quelques chiffres

En 1984, l'exposition Phirama avait de nouveau inscrit à son catalogue une

section concernant les produits et appareillages de laboratoire.

Cette année, le pourcentage des fournisseurs de matériels de laboratoire représentait environ 40 % de l'ensemble des secteurs représentés à Phirama, pour un total de 165 exposants. Il est toutefois regrettable que ce Salon très régional qui, en 1984, a bénéficié d'une très nette amélioration au niveau de son organisation matérielle, ne rencontre pas le succès escompté auprès des milieux scientifiques de la région Provence-Côte d'Azur. Les visiteurs sont trop peu nombreux et l'on rencontre parmi ces derniers beaucoup trop de non-professionnels. Une des raisons, à notre avis, des difficultés rencontrées par les organisateurs pour développer l'audience de Phirama tient à son manque d'homogénéité dans les domaines inscrits à l'exposition d'une année sur l'autre. Le choix fait par ses organisateurs depuis plusieurs années de « coller » à l'actualité scientifique ne semble pas avoir apporté les résultats escomptés mais au contraire avoir nui à l'image de Phirama en tant qu'exposition technique. Il est à souhaiter que le nouveau Comité d'organisation tienne compte de cette réalité et sache mieux définir les créneaux que Phirama souhaite inscrire de façon permanente à son catalogue. Diverses manifestations se sont déroulées dans le cadre de Phirama et, notamment, les réunions des jurys pour décerner le Prix Phirama et le Prix du Jeune chercheur créé par l'Association des anciens élèves de l'IPSOI.

Le Prix Phirama 84 a été décerné à la Société Inter-informatique dont l'activité récente s'exerce dans le domaine de la reconnaissance de formes et d'analyses de la lumière. Le Principe de cette innovation mise au point grâce à une aide de L'ANVAR est fondée sur l'analyse d'images en temps

réel appliquée au « screening » et au comptage bactériologique et sanguin. Cet appareil dénommé Microcompta permet, entre autres, d'identifier instantanément le parasite responsable du paludisme ainsi que les germes nocifs pour la bonne maturité des fromages. Quant au Prix du Jeune chercheur, destiné soit à une personne physique soit à des associations de jeunes qui ont œuvré dans la création et l'enseignement scientifique, c'est l'Association « Jeune Science Provence » qui en a été le lauréat.

## La Chine adhère à la Convention internationale des brevets

Les autorités chinoises ont annoncé l'adhésion de leur pays à la Convention internationale des brevets. Le non-respect des droits de propriétés industrielle et commerciale décourageait jusqu'ici certaines firmes d'investir en Chine. Cette décision, qui va dans le sens de l'ouverture de la Chine aux investissements étrangers, devrait être effective le 19 mars 1985.

## Le marché mondial des techniques d'analyse de physique

Le tableau ci-après donne, en millions de francs, l'importance du marché mondial, pour l'année 1982, des techniques d'analyse de physique :

— analyse élémentaire (fluorescence X, diffraction X, émission);

	U.S.A.	Europe	Japon	Reste du monde	Total	Croissance moyenne
Analyse élémentaire. .	550	630	345	425	1 950	6 %
Analyse moléculaire. .	2 410	2 120	910	1 245	6 685	6,5 %
Optique électronique. .	490	384	300	300	1 474	5,5 %
Total. ....	3 450	3 134	1 555	1 970	10 109	

Source : Philips.

— analyse moléculaire (spectroscopie UV, Vis, IR, absorption atomique, chromatographies liquide et gazeuse);  
— analyse de structure par la microscopie électronique.

Cette dernière technique se situe en 3<sup>e</sup> position sur le plan du chiffre d'affaires et parfois de peu après l'analyse élémentaire. On notera l'importance équivalente de la microscopie électronique et de l'analyse élémentaire au Japon.

### Éthylène : Shell entretient son outil de production européen

Le groupe anglo-néerlandais Royal Dutch-Shell a décidé d'investir 300 millions de francs dans la modernisation de son usine de 500 000 t/an d'éthylène située sur le site de Moerdijk (Pays-Bas). Shell, présent en Arabie Saoudite, maintient quand même ses outils européens les plus performants. L'unité de Moerdijk avait été mise en route juste au moment du 1<sup>er</sup> choc pétrolier. Les investissements porteront sur la construction de 2 fours à éthylène supplémentaires et d'un four à coke. Les travaux, qui doivent être achevés en 1986, permettront d'accroître la souplesse d'approvisionnement en matières premières et d'économiser sur la consommation d'énergie et sur les charges d'entretien. Ils n'entraîneront pas de variation significative de la capacité du site en ce qui concerne l'éthylène.

### Atochem envisage de convertir son électrolyse à diaphragme de Lavera à la technologie à membrane

Des appels d'offres dans ce sens ont été lancés à l'Italien De Nora et au Britannique ICI. Atochem produit 280 000 t/an de chlore à Lavera (la moitié par procédé au mercure, la moitié par procédé à diaphragme); la reconversion toucherait seulement la partie diaphragme. Elle représente un coût de l'ordre de 350 millions de francs.

### La gazéification du charbon à Mazingarbe

Les Charbonnages de France ont été autorisés par le FDES (Fonds de Développement Économique et Social) à commencer la construction de l'usine pilote de gazéification du charbon sur la plate-forme de Mazingarbe. Le coût global du projet s'élève à environ 400 millions de francs, dont 40 % seront financés par la Communauté européenne.

### ICI rachète les activités chimiques du Groupe américain Beatrice

Depuis la prise de contrôle d'Atlas Chemicals en 1971, ICI a multiplié par 6 son chiffre d'affaires sur le marché américain, celui-ci atteint actuellement 1,5 milliard de dollars. ICI va de nouveau développer ses activités aux U.S.A. avec le rachat des activités chimiques du groupe américain Beatrice.

### Rhône-Poulenc augmente sa capacité de production d'acétate de vinyle

Rhône-Poulenc va augmenter de 20 000 t/an la capacité de son unité d'acétate de vinyle de Pardies (Pyrénées Atlantiques) pour la porter à plus de 150 000 t/an en 1985. Cette extension consolide l'activité du Groupe dans le Sud-Ouest de la France et permettra de réduire les importations de la Communauté Européenne en provenance des États-Unis. L'acétate de vinyle est fabriqué à partir d'acétylène et d'acide acétique, lui-même produit à partir de méthanol, par le procédé Monsanto, dans une unité mise en service en 1980 sur le même site. Des améliorations apportées depuis à cette unité d'acide acétique ont permis d'augmenter sensiblement sa capacité. Celle-ci atteindra

300 000 t/an en 1985, ce qui en fait de loin la plus importante d'Europe. L'acétylène est produit sur le complexe de Pardies par une unité importante, ancienne et cependant toujours compétitive, d'oxydation partielle de CH<sub>4</sub> par procédé BASF. C'est un gouffre énergétique (60 kthermies à la tonne de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) qui n'est industriellement acceptable que parce que les quantités considérables de gaz résiduaire produites sont bien valorisées sur le complexe : le CO à la carbonylation du méthanol, l'hydrogène à la synthèse de NH<sub>3</sub>.

### Production record de matières plastiques aux États-Unis en 1984

Selon la Society of Plastics Industry, la production de matières plastiques devrait atteindre 20,75 millions de t aux États-Unis en 1984, ce qui représente une augmentation de 7 % sur 1983 : + 26 % pour les plastiques techniques, qui réaliseront la progression la plus spectaculaire, + 3,2 % pour le PEbd (à 3,77 millions de t), + 7,2 % pour le PVC (à 2,95 millions de t), + 7,2 % pour le PEhd (à 2,77 millions de t), + 10,5 % pour le polypropylène (à 2,22 millions de t), + 7,9 % pour le polystyrène (à 1,75 million de t). La production américaine de l'ensemble des matières plastiques devrait encore augmenter de 6 % en 1985.

### BASF augmente ses capacités de production de butanediol

BASF va augmenter sensiblement ses capacités de production de butanediol en R.F.A. et aux États-Unis : à Ludwigshafen, la capacité de production de butanediol passera de 90 000 t/an actuellement à 110 000 t/an en 1986 et, par ailleurs, BASF Wyandotte construira aux États-Unis une unité de 40 000 t/an qui devrait être opérationnelle en 1985. Ce butanediol est destiné essentiellement aux plastiques cellulaires et au polyester thermoplastique PBT destiné à la fabrication des bouteilles pour boissons gazeuses.

### BP Chemicals envisage de construire une nouvelle unité de PEbdl en Grande-Bretagne

Cette nouvelle unité de 120 000 t/an de PEbd linéaire remplacerait une ancienne unité de 80 000 t/an de PEbd sur le site de Grangemouth. Elle pourrait être opération-



nelle en 1988-1989, si le Conseil d'administration donne son feu vert. BP Chemicals deviendrait alors l'un des premiers producteurs européens de PEbd linéaire avec une capacité de 225 000 t/an en 1990. La firme britannique estime que le marché ouest-européen devrait représenter 1 million de tonnes en 1990 (dont 20 % couverts par des importations). Avec sa technologie basée sur l'emploi de méthyl-4 pentène-1, elle ne se sent pas concernée par l'arrivée de produit saoudien fondé sur le butène. Elle envisage l'éventualité de construire une unité de production de méthyl-4 pentène-1, car sa demande pour ce produit pourrait atteindre 15 000 t/an en 1990. Le seul producteur mondial de 4MP-1 est actuellement Mitsui, qui travaille d'ailleurs sous licence BP.

### S.S.P.T. augmente sa capacité de production d'attapulгите

Rhône-Poulenc et l'État sénégalais, associés dans la Société Sénégalaise des Phosphates de Thiès (S.S.P.T.) ont décidé de porter la capacité de production d'attapulгите de 100 à 300 mille t/an dans le courant de l'année 1985.

L'attapulгите est une argile naturelle, utilisée dans les marchés des absorbants industriels et domestiques.

La S.S.P.T. fournit déjà une partie importante du marché européen et pourra ainsi conforter sa position.

Cet investissement de 2 milliards de francs CFA permettra à la société d'améliorer les capacités d'extraction et de calibrage, les traitements thermiques et l'optimisation des moyens de transport.

### Rhône-Poulenc accroît sa capacité de production de gomme xanthane

Rhône-Poulenc décide d'accroître à nouveau sa production de gomme xanthane. Cet investissement, d'un montant supérieur à 100 millions de francs, sera réalisé dans l'usine de Melle (Deux-Sèvres). Il fait suite à une première extension, réalisée en 1984 sur le même site, qui a permis d'atteindre une capacité de plus de 3 000 t/an et s'inscrit dans le cadre d'un nouveau programme de doublement de capacité.

Cette nouvelle étape d'investissement confirme la position mondiale de Rhône-Poulenc avec Kelco (filiale de Merck U.S.A.) dans les trois domaines d'applications de la gomme xanthane : alimentaire, industriel et pétrolier.

Rappelons que la gomme xanthane est un polysaccharide de haut poids moléculaire obtenu par fermentation, utilisé en particulier pour ses propriétés viscosifiantes et stabilisatrices.

### Mitsui Toatsu démarre une unité d'hydantoïnes

Anticipant l'accroissement de la demande en L-phénylalanine, Mitsui Toatsu vient de démarrer une nouvelle unité de 2 000 t/an d'hydantoïnes. Cette unité, située à Chiba (Japon), est la plus importante de ce type dans le monde. Elle utilise une nouvelle technologie développée par la firme japonaise et part de formol et d'acide cyanhydrique. L'hydantoïne peut être transformée en L-phénylalanine par voie enzymatique, mais d'autres débouchés sont à prévoir en pharmacie et en agrochimie. Elle est déjà fabriquée par un autre producteur japonais, Showa Denko. Selon le consultant Eldib, l'hydantoïne présenterait des avantages économiques sur l'acide cinnamique, son rival dans la fabrication de la L-phénylalanine. Eldib prévoit que la demande en L-phénylalanine pourrait atteindre 7 000 t/an à la fin de la décennie.

### Total majoritaire dans Cofaz

Les actionnaires de Cofaz viennent de procéder à un nouvel apport de fonds propres. A cette occasion, Total Chimie est devenue majoritaire dans le capital de l'entreprise avec 54,9 %. Le solde est détenu par Paribas (34 %) et par Rhône-Poulenc (11,1 %). Ces opérations entrent dans le cadre de la restructuration du secteur des engrais.

### Esso Chemie vend ses installations hollandaises d'engrais à Kemira Oy

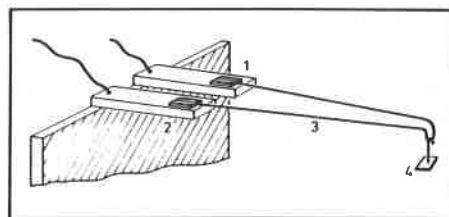
Un désengagement qui aura été long à se réaliser : celui d'Esso dans la chimie de l'azote en Hollande. Le groupe finlandais Kemira Oy a racheté les installations d'Esso Chemie situées à Rozenburg, près de Rotterdam. Ces installations produisent 530 000 t/an d'ammoniac à partir de gaz naturel et des engrais. La société finlandaise a annoncé son intention d'utiliser quelque 150 000 t/an de la production d'ammoniac de Rozenburg pour satisfaire ses propres besoins en Finlande. Elle importe en effet actuellement 80 % de ses besoins en ammoniac pour ses fabrications d'engrais.

### Une microbalance simple à épingle vibrante

Une microbalance très précise et très sensible, tout en étant simple et robuste, a

été conçue par Philips à Eindhoven (Pays-Bas). Les variations de masse sont mesurées à l'aide de la variation de la fréquence de résonance d'un fil de quartz en forme d'épingle à cheveux auquel l'objet à peser est suspendu. Cette épingle est mise en vibration à une fréquence variable par un élément piézo-électrique. A l'aide d'un second élément piézo-électrique, on détecte l'amplitude de ces vibrations. On peut ainsi enregistrer des variations de masse aussi faibles que un cent-millième de milligramme sur un échantillon de cinq milligrammes. Une application typique est la mesure de l'adsorption de l'eau par le verre ou les matières plastiques.

Le principe de cette balance, conçue par B. J. Mulder, est présenté schématiquement sur la figure.



Lorsque l'élément piézo-électrique 1 (qui est un élément de tête de lecture d'électrophone) est excité par une tension alternative, il se met à vibrer. Ses vibrations sont transmises à un fil de quartz en forme d'épingle à cheveux 3, qui, à son tour, fait vibrer un second élément piézo-électrique 2, aux bornes duquel est alors engendrée une tension alternative. Les dimensions de ce fil de quartz sont d'environ 2 x 20 mm. On fait varier la tension alternative appliquée en 1 à une fréquence voisine de la fréquence de résonance de l'épingle et on mesure la tension produite en 2. La réponse est maximale à la fréquence de résonance de l'épingle en quartz, de même que la tension produite en 2. Connaissant l'évolution de cette tension 2 en fonction de la fréquence de la tension alternative appliquée en 1, on peut déterminer avec une très grande précision la fréquence de résonance de l'épingle qui est fonction de la charge de celle-ci, ce qui permet de déterminer avec précision les variations de masse 4.

L'appareil, conçu par Mulder, est couplé à un microprocesseur qui calcule rapidement la tension maximale à partir des valeurs mesurées et indique la variation de masse à l'aide d'une courbe d'étalonnage. La balance peut fonctionner dans des gaz de types très divers, sous des pressions et à des températures très différentes, à condition que l'on ne dépasse pas la température maximale d'utilisation des éléments piézo-électriques (environ 180 °C, la température de Curie du matériau piézo-électrique).

Cette communication concerne des résultats de recherches en laboratoire et ne préjuge pas d'une production industrielle ou d'une commercialisation, du moins dans l'immédiat.



## Publications

### Recommandations de l'IUPAC concernant le potentiel d'électrode absolu

La Commission I.3 d'électrochimie de l'IUPAC a préparé un document qui commence par l'illustration de l'interprétation erronée la plus largement répandue dans la littérature, à savoir la signification physique du potentiel d'électrode absolu. L'expression correcte pour cette quantité est basée sur une analyse thermodynamique des composantes de la force électromotrice d'une cellule électrochimique. En principe, trois niveaux de référence peuvent être choisis pour mesurer une valeur absolue du potentiel d'électrode.

Il est montré que, seulement, l'un d'entre eux possède les exigences permettant une comparaison significative fondée, sur une échelle commune énergétique entre les paramètres électrochimiques et physiques. Une telle comparaison est le principal problème préalable à résoudre pour l'adoption d'une échelle correcte de potentiels d'électrodes absolus.

Le document se termine avec la recommandation de valeurs discutées de façon critique du potentiel absolu de l'électrode standard à l'hydrogène dans l'eau et dans quelques autres solvants pratiques.

Le document complet peut être demandé au Professeur Chemla, Laboratoire d'électrochimie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05.

Tout commentaire sera le bienvenu, il doit être envoyé avant août 1985 au Président de la Commission IUPAC d'électrochimie Professeur S. Trasatti, Dipartimento di Chimica Fisica ed Elettrochimica, via Venezian 21, I-20133 Milano (Italie).

### Bases réglementaires et glossaire pour l'utilisation des plastiques

La Commission Technique du G.I.E. Infoplast, en liaison avec le Syndicat Professionnel des Producteurs des Matières Plastiques, a décidé la réédition de cette brochure, de 67 pages, qui traite essentiellement de la réglementation relative à l'emploi des plastiques :

- au contact des denrées alimentaires,
- dans le conditionnement des médicaments,
- dans les applications médico-chirurgicales.

Les textes eux-mêmes ne sont pas donnés, seulement le titre (objet) et leur référence. De plus, cette publication rassemble, dans un glossaire, les expressions et termes les plus fréquemment employés, propose un lexique trilingue de quelques mots courants et regroupe des références bibliographiques et adresses utiles.

Prix : 80 F T.T.C.

Pour tous renseignements, s'adresser à : Infoplast, Commission Technique, 65, rue

de Prony, 75017 Paris. Tél. : (1) 763.12.59 (Mlle Darraud, poste 261).

## Dans les sociétés

### Inauguration à Labège du Centre Elf-Bio-Recherche

MM. Pecqueur et Sautier, respectivement présidents d'Elf-Aquitaine et de la Sanofi, ont inauguré, le 10 janvier dernier, un nouveau centre de recherche en biotechnologie à Labège, près de Toulouse. Cette opération, qui se faisait en présence de M. Hubert Curien, ministre de la Recherche

et de la Technologie, intervient au moment où Elf regroupe l'ensemble de ses activités dans ce secteur, sous l'égide de la Sanofi, sa filiale pharmaceutique (cf. *L'Actualité Chimique*, décembre 1984, p. 104).

Opérationnel depuis avril 1984, le Centre de Labège regroupe, pour l'instant, une centaine de personnes et représente un investissement d'une centaine de millions de francs.

### Ultrasons-Annemasse, une filiale de Rhône-Poulenc, reprise par un de ses cadres

Dans le cadre du concours que Rhône-Poulenc apporte au développement des PMI, le Groupe a favorisé la reprise de sa filiale Ultrasons-Annemasse (Haute-Savoie)

## Erratum

### Les organomanganeux : Utilisations en synthèse organique

Un certain nombre d'erreurs ont entaché la publication de cet article de M.G. Cahiez, paru dans *L'Actualité Chimique* de septembre 1984, p. 24-28. Nos lecteurs voudront bien nous en excuser et trouveront, ci-après, les points qu'il était important de rectifier pour la bonne compréhension de ce texte.

p. 25 : au lieu de :

« la nature du ou des groupes organiques liés au manganèse peut être extrêmement variée (fig. 1) et aucune limitation n'est actuellement connue, contrairement à de nombreux organométalliques dérivés de métaux de transition dont la préparation requiert de basses températures en raison de leur faible stabilité. La plupart des organomanganeux sont préparés et utilisés entre 0 °C et la température ambiante, ce qui rend leur manipulation aisée (tableau 2). »

il fallait lire :

« La nature du ou des groupes organiques liés au manganèse peut être extrêmement variée (fig. 1) et aucune limitation n'est actuellement connue. Contrairement à de nombreux organométalliques dérivés de métaux de transition dont la préparation requiert de basses températures en raison de leur faible stabilité, la plupart des organomanganeux sont préparés et utilisés entre 0 °C et la température ambiante, ce qui rend leur manipulation aisée (tableau 2). »

Au tableau 2, de la page 26 :

La température limite d'utilisation des organomanganeux  $RMnI$ , pour  $R : M_2C = CH-$ ,  $Ph-$ ,  $BuC \equiv C-$ , est bien évidemment de + 35 °C comme le précise clairement le paragraphe ci-dessus.

p. 27, au lieu de :

« La sélectivité des organomanganeux permet d'effectuer cette réaction sans en modifier le rendement et dans de nombreux solvants, dont certains sont souvent inutilisables avec d'autres organométalliques. »

il fallait lire :

« La sélectivité des organomanganeux permet d'effectuer cette réaction sans en modifier le rendement, dans de nombreux solvants dont certains sont souvent inutilisables avec d'autres organométalliques. »

p. 27 encore, le lecteur aura compris que :

« La carbonatation des manganèses allyliques est « régiospécifique », s'effectuant sur le carbone le plus substitué, alors que celle des alcényl manganates est stéréospécifique. »

Enfin, dans la bibliographie, la référence (4) doit se lire :

« (4) G. Friour, A. Alexakis, G. Cahiez et J.-F. Normant : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, II, 1979, 515. ».

par un des cadres dirigeants de cette société.

Rhône-Poulenc a consolidé la structure financière d'Ultrasons-Annemasse et a octroyé un prêt participatif permettant à la société de devenir complètement autonome. Ultrasons-Annemasse est spécialisé dans la fabrication de machines de nettoyage aux solvants.

#### Rachat de la société ARL par son exécutif

Applied Research Laboratoires (ARL), société spécialisée dans la création d'équipements spectrométriques, a été rachetée par sa direction à sa société mère, Bausch et Lomb. Cette dernière conserve cependant des intérêts dans la société ARL mais se consacre, plus spécialement, au secteur des lentilles de contact.

ARL dispose d'unités de production aux États-Unis, en Suisse et en Grande-Bretagne.

#### Les médailles 1984 du C.N.R.S.

Nous relevons les noms des lauréats suivants parmi ceux qui ont été distingués par le C.N.R.S. en 1984 :

— M. Jean Brossel, Membre de l'Institut, Professeur à l'Université de Paris VI, Directeur du Laboratoire de physique de l'École Normale Supérieure, Directeur du Laboratoire associé au C.N.R.S. « Spectroscopie hertzienne » (LA 18) : médaille d'or.

— M. Jean-Claude Mathieu, Directeur de recherche du Centre de thermodynamique et de microcalorimétrie de Marseille : médaille d'argent.

— M. Jean-Yves Lallemand, Maître de recherche à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles : médaille d'argent.

— M. Jacques Prost, Maître de recherche au Centre de recherche Paul Pascal : médaille d'argent.

— M. Daniel Tondeur, Maître de recherche au Laboratoire des sciences du génie chimique de Nancy : médaille d'argent.

— Mlle Angela Marinetti (Laboratoire mixte C.N.R.S./S.N.P.E. à Thiais) : médaille de bronze.

— M. Martin-Luc Rosinberg : médaille de bronze.

— M. Jean-Marie Dubois (Laboratoire de métallurgie de Nancy) : médaille de bronze.

— M. Jean-Pierre Després (Grenoble) : médaille de bronze.

— M. Frédéric Tangy (Centre d'études et de recherches de chimie organique appliquée à Thiais) : médaille de bronze.

— M. Daniel Maynau (Université Paul-Sabatier de Toulouse) : médaille de bronze.

#### Nominations

M. Raymond Bloch succèdera, à partir du 1<sup>er</sup> mars prochain, à M. Pierre Pinart comme Directeur général de BP Chimie, filiale commune de la Société Française des

Pétroles BP et de BP Chemicals International Ltd.

M. Pierre Pinart a été coopté administrateur et nommé Vice-Président de la société Gerland, lors de son conseil du 29 novembre.

M. Raymond Bloch est, depuis mars 1983, Directeur à BP Chemicals International Ltd chargé des Spécialités chimiques.

M. Pierre Durand a été nommé le 1<sup>er</sup> décembre 1984 au poste de Secrétaire général de CdF Chimie, en remplacement de Jacques Geoffroy, dorénavant Président-Directeur général de la société Cofidep née de la fusion de Ripolin et de Duco. M. Durand était directeur à la Direction technique, où il avait notamment dirigé les activités Procédés et Valorisation des Techniques.

Le Conseil d'administration de l'A.N.R.T. (Association Nationale de la Recherche Technique), réuni le 26 octobre 1984, a élu M. Gérard Worms Président de l'A.N.R.T. Il succède à M. Guy Denielou, dont le mandat prendra fin en janvier 1985.

M. Gérard Worms a été Directeur général de Rhône-Poulenc. Depuis 1983, il est Directeur adjoint de la Compagnie Financière de Suez et Délégué général aux Affaires Industrielles.

M. Jacques Marchand, Directeur général de Rousselot S.A., a été nommé Président Directeur général de la Société lors de l'Assemblée générale extraordinaire du 28 décembre 1984.



SOCIÉTÉ SUISSE  
DE CHIMIE

Verlag Helvetica Chimica Acta  
Boîte postale, CH-4002 Bâle

## HELVETICA CHIMICA ACTA

Souscription

Vol. 68, 1985

En stock

Réimpressions

Vols 1-27 (1918-1944)

Vol. 28 (1945) épuisé

Frs.s. 495. + frais de port  
25 (Europe)

Frs.s. 495. + frais de port  
35. (Outre-mer)

Vol. originaux

Vols 29-67 (1946-1984)

Veuillez demander la liste des prix-courants

J.-P. Billon  
H. Depaire

## L'instrumentation : passion ou cauchemar de l'analyste

La chimie et ses applications ont largement profité des progrès réalisés en chimie analytique, cette « Science servante » pour reprendre l'expression de G. Ourisson.

En terme de bilan sur ces dernières décennies, on retiendra d'abord une accélération des tâches et de la résolution des problèmes.

Il a fallu trois ans à Paul et Tchelitcheff dans les années 60 (1) pour établir la structure de la spiramycine. Depaire et coll. et Prange et coll. (2, 3) ont établi celle de Nosiheptide en quelques semaines (figure 1).

L'utilisation de nouveaux outils comme le laser a permis l'étude des phénomènes rapides par la possibilité d'échantillonner toutes les picosecondes !

Une autre caractéristique de cette période est la course à la réduction des prises d'essai ( $10^{-9}$  g en spectrométrie de masse;

$10^{-12}$  en radioimmunologie). Elle est la conséquence de l'abaissement des seuils de détection.

Pourtant dans son essence la chimie analytique n'a pas varié. Il s'agit toujours d'une science de transfert qui emprunte à différentes disciplines scientifiques les bases des méthodes permettant d'appréhender la composition de la matière. Aujourd'hui, comme hier, il faut utiliser les propriétés de la matière, c'est-à-dire recourir à la physique pour saisir sa composition qualitative, quantitative et structurale.

De l'avis de tous les historiens de la science, la chimie moderne est née le jour où Lavoisier s'est servi d'une balance.

C'est précisément l'instrumentation qui a rendu possible cette formidable évolution.

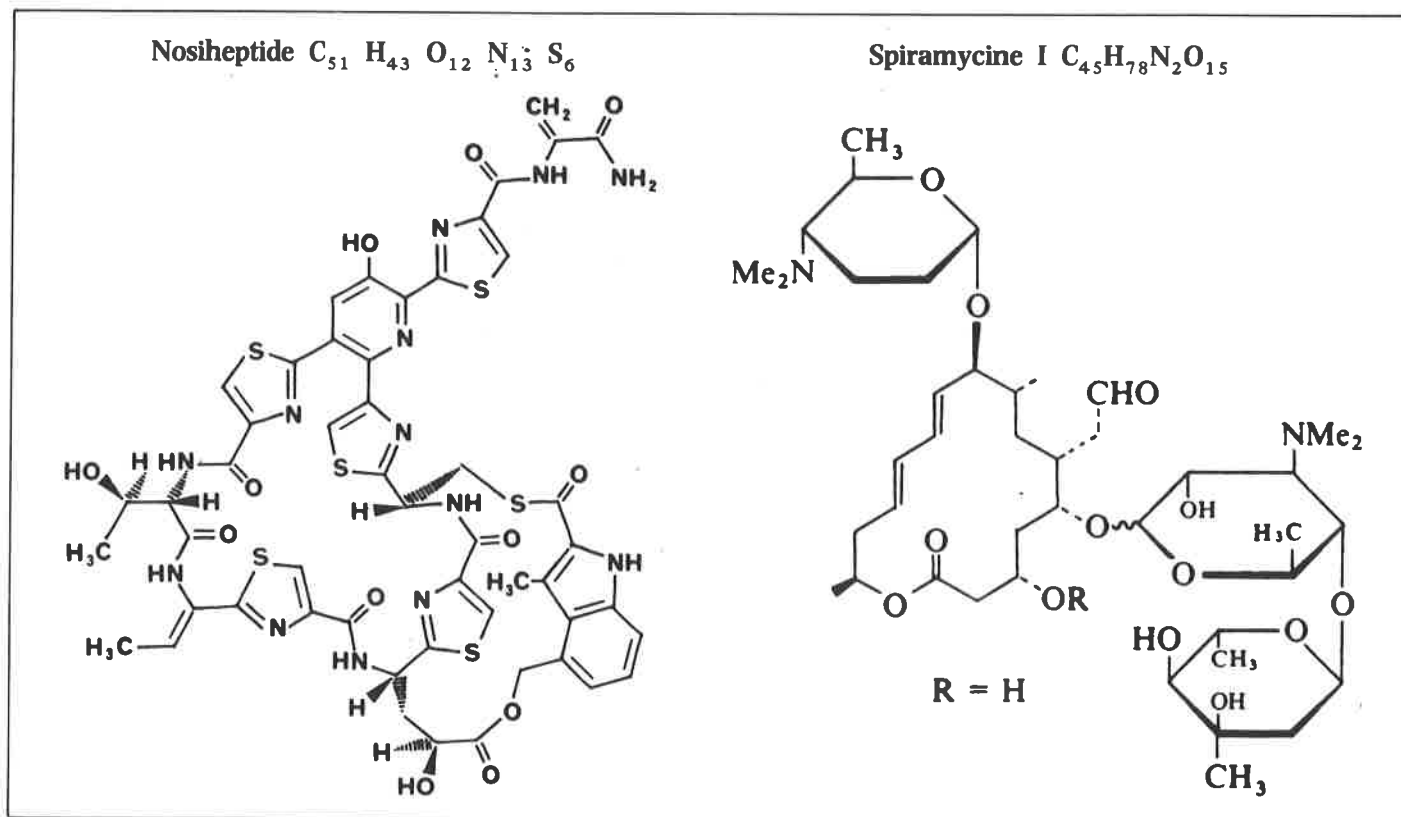


Figure 1.

Depuis la Seconde guerre mondiale, l'instrumentation a progressé par bonds successifs essentiellement liés aux progrès majeurs de l'électronique :

- électronique à lampes;
- transistors,
- circuits imprimés.

L'analyse dispose, désormais, de moyens de plus en plus efficaces mais de plus en plus coûteux. Nous sommes loin de l'époque où le chimiste demandait à son garçon de laboratoire de surveiller accessoirement une grille de combustion tout en faisant la vaisselle. Aujourd'hui, les prestations analytiques n'échappent pas aux contraintes économiques. Il faut être en mesure de les maîtriser, cela fait partie des responsabilités d'un analyste.

## I. Performance économique d'une analyse

La démarche analytique est assimilable à l'obtention d'une information. On se trouve donc amené, soit à comparer la qualité des informations fournies par différents systèmes (méthodes d'analyse, équipements, etc.), soit à comparer les coûts (investissement et fonctionnement) de systèmes différents donnant la même information.

Dans la plupart des cas, le niveau de qualité de l'information attendue est imposé d'avance par l'objectif visé. Dès lors, on se trouve dans la deuxième situation. C'est-à-dire que l'on a à comparer entre eux des systèmes analytiques conduisant à la même qualité d'information.

Pour cela nous pouvons définir la performance  $P$  d'un système :

$$P = f(c^{-1}, d^{-1}) \quad (I)$$

$c$  étant le coût de l'analyse (coût de l'opérateur + coût d'utilisation de l'appareillage, amortissements compris + coût des charges de structure) et  $d$  le délai qui s'écoule entre le moment où l'analyse est décidée et celui où le résultat parvient au demandeur.

Le coût d'une analyse dépend d'un certain nombre de facteurs que nous examinerons tour à tour en les prenant dans l'ordre habituel des opérations.

### I.1 Préparation des échantillons

C'est une phase laborieuse et, par conséquent, coûteuse de l'analyse. Elle nécessite souvent une main-d'œuvre importante (échantillonnage, pesée, traitements mécaniques, traitements chimiques comme par exemple : mises en solution, extraction, purification, fractionnement, transformations diverses, etc.).

Des solutions satisfaisantes ont été apportées depuis deux décennies dans le cas des analyses strictement répétitives en utilisant des méthodes séquentielles automatisées (chaînes Technicon, par exemple). Toutefois, ces techniques valables en analyse clinique, ne sont pas toujours applicables dans les laboratoires industriels où les analyses, pour la recherche et même pour le contrôle des fabrications, ne sont pas strictement répétitives. En effet, même lorsque plusieurs produits différents sont justiciables des mêmes méthodes d'analyse, les modes opératoires doivent néanmoins être adaptés à chacun d'eux. Ce fait constituait jusqu'ici un obstacle sérieux à l'automatisation des techniques de préparation des échantillons. Les progrès récents de la micro-informatique ont transformé la situation car ils permettent le développement de systèmes capables de réaliser « à la carte » des opérations variées. Il suffit pour cela de sélectionner les instructions correspondant aux différentes opérations élémentaires auxquelles on veut soumettre chacun des échantillons. Le système Zymark (figure 2) offre un bon exemple de cette nouvelle génération de robots de laboratoire, c'est-à-dire de ces automates capables de reproduire tous les gestes d'un manipulateur et aptes à fonctionner sans effort vingt-quatre heures sur vingt-quatre pour un investissement de l'ordre de 0,2 à 0,4 MF.

D'après R. Dessy (4), le coût total d'installation (achat et mise en

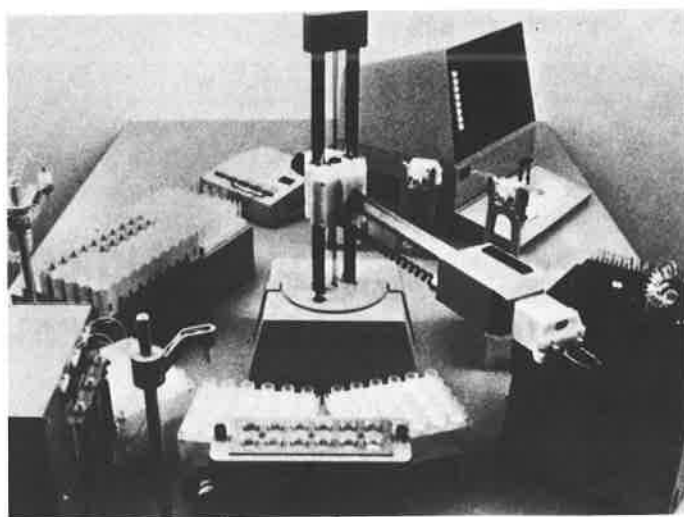


Figure 2.

route) d'un robot de 20 000 \$ est le double de son prix d'achat. Si la période de « pay back » est de 2 ans pour 8 heures par jour d'utilisation, elle n'est que de 1 an pour 16 heures par jour. Quant à sa durée de vie elle est de 6 à 8 ans. Mais, si le coût horaire d'un opérateur est d'environ 20 \$, celui du robot n'est que de 5 \$.

Une autre voie permettant d'alléger les phases de préparation des échantillons consiste à rechercher des méthodes d'analyse « directes ». Dans ce sens la spectrophotométrie de réflexion dans le proche infrarouge offre de nouvelles possibilités. Elle permet de déterminer rapidement la composition de mélanges ou d'identifier un produit au sein d'une collection. Rien ne laissait supposer qu'on pourrait utiliser, à cette fin, un domaine spectral bien peu sélectif. En fait, cette méthode qui exige des calculs statistiques volumineux pour corréliser données spectrales et compositions n'a pu se développer efficacement qu'à la faveur des progrès de la micro-informatique. Les appareils type « Infralyser » de Technicon, conçus selon ce principe, sont déjà largement utilisés en contrôles de routine dans le domaine agro-alimentaire mais nous avons la preuve que l'application de cette méthode s'étendra rapidement à d'autres secteurs et notamment au contrôle des médicaments.

Dans ce cas, pour un investissement compris entre 0,3 et 1 MF, on peut obtenir, en moins d'une minute, des résultats qui exigent, en général, plusieurs heures de travail avec les méthodes actuellement utilisées. Cependant, la méthode nécessite une mise au point lourde et, dans le coût réel de toute analyse, on doit tenir compte de l'investissement correspondant à celle-ci.

On notera à ce propos une tendance générale vers l'allègement des tâches d'analyses répétitives et l'accroissement du travail de mise au point des méthodes. Elle a pour conséquence une nécessaire adaptation du personnel. Le profil des analystes devra être en rapport avec les nouvelles activités du laboratoire.

### I.2 Mesures instrumentales; acquisition des données

Le pilotage automatique des instruments de mesure, en particulier l'optimisation des paramètres de réglage des systèmes complexes et l'acquisition automatique des données, constitue l'un des progrès les plus spectaculaires de ces dernières années.

Des mesures autrefois laborieuses sont maintenant si aisées et si rapides qu'elles peuvent être effectuées par les cadres eux-mêmes, sans perte de temps. On assiste, de ce fait, au retour du cadre à la paillasse.

La rançon de ce progrès est le coût des investissements en matériel scientifique. Des burettes à 200 F ont été progressivement remplacées par des systèmes chromatographiques pouvant valoir 200 kF..., le multiplicateur est 1 000 !

On peut schématiquement classer les appareils en deux groupes :

- ceux qui correspondent aux équipements de base de tous les laboratoires d'analyse. Ils coûtent entre 50 et 300 kF. Les divers chromatographes entrent dans cette catégorie. Ils représentent des parcs de matériel importants par leur nombre;
- ceux qui correspondent à des équipements spécialisés (spectromètres de masse; RMN; microscopes électroniques; ESCA; IR à transformée de Fourier; spectromètres d'émission et d'absorption atomique; diffraction X; fluorescence X, etc.). Il s'agit d'appareils d'un coût généralement compris entre 300 et 3 000 kF.

D'après nos évaluations, l'appareillage compte pour environ 17 % du coût des analyses, par le jeu des amortissements, mais ce chiffre a fortement tendance à s'accroître. A qualité d'information égale le coût de l'analyse diminue mais, dans son prix, la part due à l'instrument augmente constamment. Dans certains laboratoires américains elle atteint 25 % comme nous le verrons plus loin.

Bien que la durée de vie des appareils dépende de leur nature, on constate qu'elle est en moyenne de 8 ans pour la partie physique et la partie informatique intégrée (microprocesseurs incorporés); c'est-à-dire celle qui permet l'optimisation des réglages et l'acquisition des données, encore que l'obsolescence soit de l'ordre de 5 à 6 ans en raison des progrès constants.

Quant à la partie informatique de traitement des données (mini-ordinateurs 16 à 32 bits), elle a une durée de vie qui n'excède guère 4 à 5 ans, tout comme les logiciels correspondants. En effet, les sociétés d'informatique qui fabriquent les mini-ordinateurs associés aux appareils assurent difficilement la maintenance d'un modèle de calculateur au-delà de 5 ans. Il y a donc intérêt à acquérir des appareils où les deux fonctions acquisition et traitement des données sont dissociées.

G. Pimentel, Professeur de chimie à l'Université de Berkeley, communiquait, en mars 1984, à la conférence de Pittsburgh les conclusions d'une enquête sur les besoins en équipements des départements de chimie des universités américaines (5).

D'après cette enquête il ressort que :

- le cycle d'obsolescence des instruments est de 5 à 6 ans;
- le poids de l'instrumentation par rapport au budget de fonctionnement est passé de 8 % en 1970 à 25 % en 1983;
- le parc des instruments essentiels pour un Département de recherches chimiques est aujourd'hui de l'ordre de 3 millions de dollars;
- le coût de maintenance et de fonctionnement (hors amortissements) est de l'ordre de 20 % du prix d'achat par an.

Si on prend l'exemple d'un appareil de RMN de 2 MF, en tablant sur une durée de vie de 6 ans (soit 1 200 journées de travail) et en réalisant 20 analyses par journées de 8 h, en tenant compte de l'amortissement et de la maintenance (voir plus loin), on arrive à un coût machine par mesure voisin de 250 F.

Il convient donc d'augmenter les durées journalières d'utilisation de ces machines, par exemple en développant les systèmes automatiques d'échantillonnage. Quand on y parvient, ils permettent en général de doubler le temps d'utilisation, pour un supplément d'investissement de l'appareillage de base de 15 à 30 %. Toutefois, ils imposent un accroissement simultané des moyens de traitement des données expérimentales car un résultat non interprété est de peu de valeur !

### 1.3 Interprétation des données expérimentales

On admet, en général, que la durée d'interprétation des données acquises au cours d'une analyse compte pour 30 à 60 % de la durée totale d'analyse (elle est évidemment beaucoup plus courte en analyse de routine, notamment pour les contrôles de production). Cette phase qui consomme essentiellement de la matière grise est coûteuse mais, d'ores et déjà, elle bénéficie des progrès de l'informatique.

Ainsi, depuis quelques années, se développent ce que l'on appelle des « logiciels-experts ». Ils jouent un rôle d'assistance dans

l'interprétation des données. Faciles à utiliser, ils permettent de diviser par deux les temps d'interprétation dans des domaines où nous les avons expérimentés comme la chromatographie ou la spectroscopie I.R., par exemple.

### 1.4 Le délai d'analyse

Dans la formule (I) la durée de l'analyse intervient explicitement sous la forme du facteur  $d$  et implicitement sous la forme du facteur  $c$  (temps d'utilisation des appareils et heures de personnel). Le facteur délai  $d$  devient essentiel quand la durée de l'analyse est proche du temps au-delà duquel le résultat n'a plus d'intérêt ( $d_{\max}$ ). Si le résultat d'un dosage d'urée dans le sang arrive après le décès du malade, il est difficile au médecin de prescrire utilement !

Cette notion prend toute sa valeur quand on contrôle la marche d'une unité de production au moyen d'analyseurs en ligne. On admet dans ce cas que  $d_{\max}$  doit être inférieur à la plus petite demi-période du processus à contrôler (théorème de Shannon), faute de quoi la régulation est impossible.

La nécessité d'obtenir dans certains cas des temps de réponse très courts (inférieurs à 30 sec) a suscité le développement de nouvelles techniques comme, par exemple, l'injection de micro-échantillons dans un flux continu de réactifs (Flow Injection Analysis).

Pour en revenir aux processus discontinus qui représentent encore la majorité des analyses, le temps de réponse minimum  $d_0$  ne peut être inférieur à la durée de mise en route de la technique (préparation des réactifs, étalonnage de l'appareil, etc.). On comprend alors tout l'intérêt de grouper les échantillons en files d'attente homogènes. La longueur de ces files d'attente doit être optimisée et, à coup sûr, limitée par le délai  $d_{\max}$  acceptable par le commettant.

La performance  $P = f(c^{-1}, d^{-1})$  est donc une fonction qui n'est définie qu'entre les valeurs  $d_0$  et  $d_{\max}$ .

### 1.5 Une stratégie d'équipement et de maintenance

La notion de performance telle que définie permet de comparer entre elles des stratégies analytiques. Elle permet également de décider du remplacement d'une méthode ou d'un appareillage par un autre en évaluant le « pay back » de l'opération.

Si maintenant, contrairement à l'attitude adoptée jusqu'ici dans notre exposé, on vise l'amélioration de la qualité d'informations analytiques (sensibilité, précision, domaine d'application, etc.), l'analyste a le choix entre de nombreuses techniques.

De la complexométrie à la colorimétrie, de l'absorption atomique à l'activation neutronique, nos possibilités d'analyse d'éléments à l'état de traces s'accroissent, mais il en va de même pour les investissements. Le choix de la technique est lié à un calcul de coûts faisant intervenir, entre autres facteurs, le nombre d'échantillons à traiter [voir D. L. Massart (6)].

Quoi qu'il en soit, il arrive un moment où tout progrès devient très coûteux, c'est généralement quand les besoins essentiels sont satisfaits (loi d'utilité marginale décroissante). Toutefois, en recherche, la redondance des techniques est une règle qui permet seule la validation des informations.

### 1.6 Le coût d'un appareil

Prenons l'exemple d'un chromatographe bas de gamme acheté 100 kF. Sa vie moyenne, en utilisation intensive, est de 6 ans. En raisonnant en francs constants et pour un loyer de l'argent de 12 %, il aura coûté 197,5 kF à échéance des 6 ans.

A cela, il faut ajouter un coût de maintenance évalué à 5 % par an pour ce type de matériel, soit 30 kF.

Au total, cela fait 227,5 kF en 6 ans soit 38 kF par an.

On remarquera qu'au lieu d'acheter l'appareil, on peut envisager



de le louer. C'est à cette somme qu'il faut alors comparer les annuités de location. On s'aperçoit souvent qu'il n'est pas tellement plus coûteux de louer le service d'un appareil plutôt que de se l'approprier. On y gagne en tranquillité, en souplesse d'évolution, toutes choses qui justifient une différence de coût.

Si on est animé par un indispensable souci d'autofinancement, on doit prévoir le remplacement de l'appareil à échéance des 6 ans. Il faut pour cela reconstituer, en 6 ans, un capital de 100 kF en investissant 12,3 kF par an (si on suppose le taux de placement à 12 %).

Dans ces conditions, un appareil de 100 kF coûte donc :

$$38 + 12,3 = 50,3 \text{ kF par an.}$$

Le taux de maintenance que nous avons compté à 5 % peut facilement atteindre 10 et même 12 % dans certaines techniques de pointe : spectrométrie de masse, par exemple, ou maintenance des logiciels en informatique.

## I.7 Maintenance

Quand on pense maintenance, on doit d'abord se soucier de la compétence des équipes qui ont la charge d'un appareillage et veiller à leur formation.

Toutefois, nous limitons ici notre propos à la maintenance des équipements.

La panne d'appareillage est la hantise de l'analyste. Elle signifie des mesures à refaire, des files d'attente qui s'allongent, des expériences perdues, le grippage de la machine de recherche ou de l'outil de production, des retards pouvant devenir rédhibitoires pour la prise de brevets. Jamais, on ne s'est trouvé aussi dépendant du fonctionnement des outils. Malheureusement les deux lois suivantes se vérifient tous les jours :

- « If anything can go wrong, it will » ! (loi de Lord Murphy);
- « Murphy is an optimist » (loi de Lord Paddy).

En ce qui concerne le dépannage, il n'y a pas de solution universelle. Il faut tenir compte :

- de la durée d'immobilisation maximale tolérable;
- de la proximité des équipes d'intervention;
- de la taille du laboratoire;
- de l'environnement.

Dans un centre de recherches de taille suffisante, on doit pouvoir disposer d'une équipe d'intervention pour réparer les petites pannes et assurer l'entretien courant des machines (prévention des pannes). Pour les pannes plus sérieuses, ces équipes peuvent généralement poser un diagnostic, facilitant ainsi la tâche des équipes de dépannage envoyées par les constructeurs.

Des laboratoires plus modestes sont en général entièrement tributaires des constructeurs pour assurer l'entretien de leur matériel.

Il peut être intéressant de se regrouper, soit au sein d'une même société, soit entre laboratoires situés dans une même région afin, par exemple, de profiter d'un stock commun de pièces détachées. Cela conduit à pratiquer une politique d'équipement qui tend à homogénéiser les gammes d'appareils et à sélectionner les constructeurs, mais ceci est souvent perçu comme une contrainte par l'analyste.

Quoi qu'il en soit, le dépannage restera toujours coûteux pour les raisons qui ont été exposées par J. Delille (7) :

- faible population d'un modèle d'appareil entraînant de longs déplacements pour les spécialistes du dépannage;
- disproportion entre la durée de formation d'un spécialiste et la durée de vie d'un modèle d'appareil;
- disponibilité des équipes de dépannage impliquant qu'elles soient peu chargées;

- coût des stocks de pièces détachées à obsolescence rapide et à faible rotation (4 mois au mieux) entraînant des frais financiers de l'ordre de 25 %.

Une première solution consiste à faire de l'entretien préventif. Les études montrent que les contrats d'entretien préventifs coûtent moins cher que les réparations, surtout si l'on tient compte des durées d'immobilisation. C'est une façon de maintenir le matériel dans ses performances nominales et de garantir la qualité des résultats conformément aux « bonnes pratiques de laboratoire (G.L.P.) ».

Il existe, depuis quelques années, des programmes tests permettant à un utilisateur de localiser les pannes d'un appareil de conception modulaire et, dernièrement, on a vu apparaître des programmes de routine contrôlant toutes les fonctions d'un appareil avant sa mise en service (C.L.H.P. Waters : infraalyzer Technicon...).

Sur certains calculateurs, des organes de contrôle sont capables d'éliminer automatiquement les circuits défaillants. Cela conduit à un fonctionnement continu à performances moindres mais correctes (contrôleurs de disques Winchester; biprocesseurs à mémoires entrelacées...).

Enfin, pour diminuer les frais de maintenance et améliorer leurs services, les grandes compagnies d'ordinateurs ont mis au point des services de télédagnostics consistant à connecter périodiquement ou à la demande, le calculateur à un ordinateur de contrôle via le réseau Transpac P.T.T.

## I.8 Impact social des nouvelles techniques

Le développement des techniques instrumentales conduit à une évolution des tâches au sein des laboratoires d'analyse. Lorsque les équipements sont performants, ils permettent une productivité accrue et donc une diminution relative des effectifs à condition d'accroître fortement le rapport :

$$\frac{\text{ingénieurs + techniciens supérieurs}}{\text{personnel technique de laboratoire}}$$

En contrepartie le personnel technique trouve de plus en plus sa place dans les services de maintenance et dans les services technico-commerciaux des constructeurs. En somme, il y a une sorte de déplacement des compétences.

## II. L'instrumentation scientifique doit-elle être française ?

En 1981, le Conseil Économique et Social a eu le mérite de se préoccuper du problème de l'équipement scientifique et, en particulier, de l'industrie de l'appareillage scientifique. Cela nous a valu une étude sérieuse encore qu'il nous semble que des réserves soient à faire sur certaines conclusions.

S'il est tout à fait exact que l'équipement scientifique a une importance stratégique en recherche et dans l'industrie, pourtant en ce domaine, comme dans bien d'autres d'ailleurs, l'idée d'une indépendance nationale est anachronique.

La question est bien plutôt de savoir si la production d'instruments scientifiques peut être pour notre pays une source de richesse génératrice d'emplois et comment nos industries doivent s'équiper pour soutenir la compétition internationale dans leur propre secteur.

A ce propos, un certain nombre de faits sont à rappeler : D'abord l'instrumentation scientifique est un secteur très fragile. Elle est longue la liste des sociétés d'instrumentation françaises, américaines, allemandes, suisses..., qui après avoir vécu des heures de gloire se sont effondrées.

Celles qui résistent appartiennent en général à des groupes qui possèdent d'autres activités comme l'instrumentation militaire (Ex. : Perkin-Elmer) ou l'informatique (Ex. : Hewlett-Packard). Il



faut des assises stables pour compenser les aléas d'un métier incertain.

Ensuite, le marché français est étroit. Il représente à peu près le 1/5<sup>e</sup> du marché de l'Europe de l'Ouest, le 1/9<sup>e</sup> du marché des États-Unis et le 1/20<sup>e</sup> du marché mondial.

Notre niveau scientifique et technique nous permet de concevoir, en France d'excellents instruments. Nous en avons la preuve mais ce qui est critique, en ce domaine, ce n'est pas tellement la recherche, c'est le développement commercial.

Quel chercheur n'a pas, un jour, conçu un appareil original ou imaginé des perfectionnements à une technique connue ? Quelle déception n'a-t-il éprouvée en se heurtant au refus poli du constructeur à qui il présentait sa trouvaille. Ce dernier avait fait une étude de marché, calculé les coûts de mise au point, de production et de maintenance, enfin évalué ses possibilités commerciales or, c'est généralement l'implantation commerciale qui est un problème majeur.

L'instrumentation scientifique correspondant à un marché étroit et étant en rapide évolution, les coûts de recherches ne peuvent s'amortir qu'à condition de couvrir une part importante du marché mondial.

La tentation a parfois été forte dans notre pays d'inciter les organismes de recherches et les entreprises industrielles à s'équiper de matériel français, en dépit des lois de la concurrence. Il est des erreurs qu'il ne faut plus commettre : les industries n'ont pas le droit de compromettre les chances de leur entreprise en risquant de les pénaliser à ce jeu. A ce propos nous sommes bien de l'avis de M. Soutif (8).

L'acquisition d'un prototype à un constructeur aidé par l'État, mais sans projet commercial affirmé pour la technique en question, nous a coûté très cher en raison du service non rendu dans un secteur de recherches de pointe, d'un coût de maintenance prohibitif, d'une ambiance conflictuelle dans le laboratoire concerné et finalement d'un réinvestissement anticipé.

A tout prendre, le chiffre d'affaires de l'instrumentation analytique, est modeste. Il est intéressant de faire quelques comparaisons pour le situer.

Alors que le chiffre d'affaires mondial de la chimie était, en 1980, de 720 milliards de dollars et en France de 37 milliards (voir « Situation et perspective de la chimie française, *L'actual. chim.*, novembre 1983, p. 26), le marché mondial de l'instrumentation analytique était de 2 milliards de dollars pour le monde et le marché français évalué à 100 millions de dollars (voir Stuart A. Borman (9)).

En France, le marché de l'instrumentation analytique ne représente donc que 0,27 % du chiffre d'affaires de la chimie française. Quant au chiffre d'affaires de l'instrumentation analytique mondial, il ne dépasse pas 5,5 % du chiffre d'affaires de la chimie française.

Cependant ce secteur connaît actuellement un taux de croissance de 11 % en moyenne (7 % hors inflation) et il offre deux caractéristiques intéressantes : il correspond à des activités de pointe et, comme tel, il peut favoriser par effet d'entraînement réciproque d'autres secteurs (composants électroniques et optiques ; informatique ; ...). Il fait appel à une main-d'œuvre importante.

Alors comment développer ce secteur industriel ou le sauver quand il connaît des difficultés ?

Il y a avant tout des erreurs à éviter.

A l'époque où l'on commençait à réagir contre l'invasion de l'instrumentation américaine dans les laboratoires d'analyse clinique, quelques-uns préconisaient comme objectif le remplacement, à terme, du quart des équipements hospitaliers par du matériel français.

Cela aurait impliqué *ipso facto* le développement d'une instrumentation française dans tous les segments de ce marché, ce qui n'est pas réaliste.

Le raisonnement doit être tout autre : il faut sélectionner un appareil et viser d'emblée une part importante (10 à 20 %) du marché mondial dans sa catégorie. C'est bien ce que préconisait M. Soutif (8).

Aucun investissement de recherche (quel que soit l'investisseur) ne peut être fait pour de l'instrumentation, sans qu'au préalable une étude de marché et un inventaire précis des moyens commerciaux de diffusion et de maintenance aient été réalisés.

En général, quand une petite entreprise se crée, elle part d'un produit existant. Si celui-ci est bon et que se trouvent réunies les conditions exposées ci-dessus pour sa diffusion commerciale, elle parvient à fonctionner pendant 4-5 ans. La souplesse et le dynamisme sont un facteur positif au cours de cette période. Vient alors le problème de la relève. La société s'est développée sur un seul produit. Après 5 ans, celui-ci est obsolète, il faut une nouvelle gamme.

La petite entreprise ne peut assurer cette relève par ses seuls moyens de recherche. Comme l'a exposé M. Soutif (8) la période moyenne de gestation d'un appareil commercial est de 8,5 ans. Nous connaissons l'exemple d'une société qui a fait une percée en spectrométrie de masse et qui s'est trouvée aux prises avec ces difficultés. Seules les entreprises importantes peuvent avoir des services de recherches suffisants et une assise financière permettant d'estomper les aléas de la recherche et les périodes de vaches maigres.

Enfin, les sociétés d'instrumentation sont particulièrement fragiles si elles exploitent exclusivement les produits de haut de gamme. Les sociétés d'instrumentation ne devraient consacrer qu'une faible part de leur chiffre d'affaires à de tels produits. Il leur faut assurer leur trésorerie avec des produits à large diffusion ou d'autres activités porteuses. Ce n'est pas en vendant 50 exemplaires d'un appareil en 5 ans qu'on peut assurer l'emploi de son personnel !

D'une façon générale dans les sociétés les plus solides, la part de l'instrumentation scientifique ne dépasse pas le tiers du chiffre d'affaires. Nous avons cité Perkin-Elmer et Hewlett-Packard plus haut. On pourrait également citer le département de spectrométrie de masse chez Kratos (G.B.), la société Beckman reprise par SK & F, enfin IBM qui a pris une forte participation dans Bruker.

## Conclusion

Chimiste parmi les chimistes, l'analyste est à son collègue de synthèse ce que le paralytique est à l'aveugle ; il lui faut donc bien choisir ses radars.

Il se gardera de toute idolâtrie à l'égard d'instruments qui ne sont que des outils (aussi coûteux qu'éphémères) afin de ne pas mériter la réputation qu'on lui a parfois faite de n'être qu'un « tourneur de boutons ». Sa seule passion est la Chimie, il doit l'entretenir.

Quant à l'instrumentation, elle ne sera jamais le rêve, n'en faisons tout de même pas un cauchemar mais apprenons à en maîtriser l'incidence économique et sociale.

## Bibliographie

- (1) Paul et Tchelitcheff : *Bull. Soc. Chim.*, 1965, 650.
- (2) Depaire, Thomas, Brun et Lukacs : *Tetrahedron Letters.*, 1977, 16, 1395.
- (3) Prange, Ducruix, Pascard et Lunel : *Nature*, 1977, 265, 189.
- (4) R. Dessy : *Anal. Chem.*, septembre 1983, 55, 1101.
- (5) G. Pimentel : *C. § E.N.*, 26 mars 1984, p. 24.
- (6) D. L. Massart : « Trends in analytical chemistry », vol. 1, n° 15, 1982 (Elsevier Scientific Company).
- (7) J. Delille : *Journal du Salon du Laboratoire*, Paris, décembre 1983.
- (8) M. Soutif : *L'actualité chimique*, novembre 1980, p. 21.
- (9) Stuart A. Borman : *Analytical Chemistry*, 12 octobre 1983, 55, 1160 A.



# Nouvelle approche théorique de matériaux d'avenir : les alliages de polymères

C. Wippler

## Pas de nouveaux polymères, mais des matériaux nouveaux

Depuis que les matières plastiques existent, la plupart des transformateurs ont essayé de mélanger des polymères, soit pour récupérer des déchets, soit pour obtenir de nouveaux matériaux. En règle générale, ces tentatives ont échoué par suite des mauvaises propriétés des mélanges ou de la non-reproductibilité des résultats. Les revers proviennent essentiellement de la non-miscibilité de polymères de natures, voire simplement de masses moléculaires, différentes.

La situation a changé lorsqu'on s'est aperçu qu'un mélange non homogène à l'échelle microscopique (quelques dixièmes de  $\mu\text{m}$  à quelques  $\mu\text{m}$ ) pouvait, dans des conditions bien déterminées, présenter des propriétés supérieures à celles des polymères composants et que l'on a su contrôler ces conditions. C'est l'époque, vers 1953, du lancement des ABS et des PS « choc »\* dont les étonnantes propriétés de résistance au choc sont dues à la présence de globules élastomères dispersés dans une matrice rigide.

Mais le véritable essor des mélanges de polymères remonte à la crise économique de 1973. Il apparaît alors qu'il serait de plus en plus difficile d'introduire de nouveaux polymères sur le marché et qu'il serait judicieux de combler le fossé entre polymères de grande diffusion (PE, PP PVC, PS et leurs dérivés) et les polymères dits techniques par des mélanges de polymères. Contrairement à la construction de nouvelles unités de production, les installations de mélangeages ne nécessitent pas de grands investissements. Parmi les propriétés recherchées pour les mélanges, on peut citer : la facilité de mise en œuvre (PE-PVC, PC-ABS), la stabilité dimensionnelle (faible fluage) à haute température (ABS-PVC), la bonne résistance au choc (PP-EPDM, PA-EPDM), l'imperméabilité aux fluides (PE-PA), la bonne résistance au vieillissement (PVC-PEC, PVC-EVA), la bonne tenue au feu (PC-PBTP), des comportements optiques ou électriques spéciaux.

N'en déplaise aux chercheurs de tendance fondamentale, il faut bien convenir que les principaux succès dérivent d'essais purement empiriques et que ce n'est que depuis peu d'années que les recherches de base permettent de mieux appréhender les mécanismes d'une extrême complexité qui président à l'élaboration d'un alliage de polymères commercialement viable. Il est difficile de préciser quel est, parmi les matériaux polymères du marché, le pourcentage que représentent les mélanges ou les alliages : il dépend de la définition que l'on adopte pour ces termes et, selon les cas, il peut dépasser les 50 %. Ce qui est indéniable, c'est que ce

pourcentage ne cesse de croître. Nous ne citerons pour l'instant qu'un seul exemple, celui du PP. Le PP est très fragile aux températures inférieures à 0 °C et ceci l'exclut de nombreux domaines d'application. Or, cette fragilité disparaît lorsqu'on lui incorpore, selon des techniques maintenant bien au point, 5 à 20 % d'élastomère, de l'EPM ou de l'EPDM par exemple. Ainsi modifié, le PP a littéralement envahi certains marchés. Le succès le plus spectaculaire concerne le pare-choc automobile : plus de 90 % des voitures construites en Italie sont équipées de pare-chocs en PP « choc ».

Nous avons déjà signalé qu'en général les polymères ne sont pas compatibles entre eux. Il existe cependant des couples, même commercialisés, qui échappent à cette règle : le PVC-PA 6, le PEHD-EVA, le PS-PPO, le PC-polyesters par exemple. Mais nous ne nous intéresserons qu'aux mélanges de polymères non miscibles et nous leur réserverons le nom *d'alliages*. Ce terme sous-entend une structure hétérogène à une certaine échelle. Le problème est dans le choix de cette échelle et il est impossible d'éviter un certain arbitraire dans ce choix. Dans la pratique, on convient d'adopter comme taille critique des domaines d'homogénéité, celle qui est liée à l'existence d'une propriété macroscopique, d'une température de transition vitreuse par exemple. La mesure de sa transparence à la lumière peut également servir à caractériser l'homogénéité d'un mélange, à condition cependant que les indices de réfraction des composants soient suffisamment différents. La taille critique des domaines d'homogénéité est alors comparable à celle de la longueur d'onde de la lumière. Mais cette taille est très différente si on fait appel à des techniques de diffusion des rayons X, ou de diffusion de neutrons, ou de R.M.N. ou d'I.R., ou de fluorescence, ou de calorimétrie pour analyser le mélange. On s'apercevra cependant dans la suite que cette difficulté de définition n'est pas vraiment gênante dans la mesure où nous nous placerons délibérément dans un domaine pour lequel le caractère hétérogène de la structure du mélange ne fait pas de doute.

## Une élaboration raisonnée des alliages de polymères

L'élaboration d'un alliage de polymère suppose trois choix :

- le choix des composants;
- le choix de la composition;
- le choix de la technique de préparation et de mise en œuvre.

Chacun, mais à des titres divers, conditionne les propriétés du

\* Voir la liste des abréviations à la fin de l'article.

Centre de Recherches sur les Macromolécules (C.N.R.S.), 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex.

produit final. C'est assez évident pour les deux premiers; cela l'est moins pour le dernier. Or, c'est lui, plus que les autres, qui contrôle la morphologie de l'alliage, donc ses propriétés. Les techniques de préparation et de mise en œuvre sont extrêmement diverses. Le mélange peut se faire au moment de la synthèse même du polymère: c'est le cas des ABS. Il peut se faire dans une étape préparatoire à la mise en œuvre: c'est le cas du mélangeage mécanique qui est la méthode d'élaboration de la plupart des mélanges commercialisés. Il peut se faire à partir de dissolution ou de dispersion (sous forme d'un latex) des constituants dans un liquide, suivie de coulée et d'évaporation, de lyophilisation. Le but est d'assurer la reproductibilité et la stabilité du matériau. Le problème de la stabilité de la morphologie est un des problèmes les plus ardues auxquels il faut faire face. Nous aurons l'occasion d'y revenir. Sa résolution peut être facilitée en forçant la compatibilité par des ajouts de faibles quantités d'agents « compatibilisants » polymères ou non et par des modifications chimiques des constituants (greffage ou réticulation, par exemple). Dans ce dernier cas, la modification se fait souvent mécano-chimiquement à l'insu du transformateur.

Nous examinerons tout d'abord le problème de la compatibilité des polymères sous son aspect théorique et nous nous limiterons, pour l'essentiel, aux mélanges binaires d'homopolymères et d'un homopolymère avec un copolymère biséquenté dont l'une des séquences est de même nature chimique que l'homopolymère. Nous traiterons ensuite des relations structure-propriétés et, plus particulièrement, des propriétés d'écoulement des alliages à l'état fondu, qui conditionnent dans une large mesure la morphologie du milieu, et des propriétés de résistance au choc de certains alliages qui sont, ne serait-ce que du point de vue du volume des alliages commercialisés, l'une de leurs applications les plus importantes.

Il sortirait des limites que nous avons fixées à cette étude de la compléter par une recherche bibliographique exhaustive. Ces dernières années, les alliages ont été l'objet de plusieurs colloques. Nous donnons la référence de certains d'entre eux (1-4). Le lecteur intéressé y trouvera la liste de nombreuses publications.

## Aspects théoriques de la compatibilité des polymères

### a) Thermodynamique des mélanges de polymères

Il n'existe à l'heure actuelle aucune théorie applicable à des mélanges de polymères quelconques, c'est-à-dire à des polymères qui sont aussi bien des homopolymères que des copolymères (statistiques, séquencés, greffés) et qui ne sont pas en nombre limité. De son côté, le chercheur qui se propose de vérifier les théories est obligé de choisir les conditions expérimentales de telle sorte que le système qu'il étudie soit à l'équilibre, ce qui le limite souvent à des polymères de faibles masses moléculaires (faibles viscosités à l'état fondu) ou alors à des systèmes très particuliers. Cela revient à dire que, malgré les efforts des dernières années, il existe toujours un fossé profond entre les systèmes étudiés en laboratoire et les alliages commercialisés.

Les théories les mieux établies concernent les alliages composés de deux polymères. Ce sont les seuls que nous examinerons dans ce paragraphe. Le but poursuivi est d'établir leurs diagrammes de phases. Certains couples de polymères sont thermodynamiquement stables à hautes températures et cela quelle que soit leur concentration relative,  $\phi$ , (figure 1). A ces températures, le milieu est homogène à l'échelle des interactions moléculaires. Lorsque, pour une composition donnée, on abaisse la température en-deçà d'une certaine valeur, le milieu se sépare en deux phases. Le point représentatif de cette température décrit, en fonction de la composition, une courbe appelée binodale. Pour des températures situées en dessous de la binodale, il existe deux mécanismes de séparation. Au voisinage de la binodale, dans une zone comprise entre la binodale et une courbe dite spinodale, il apparaît, par

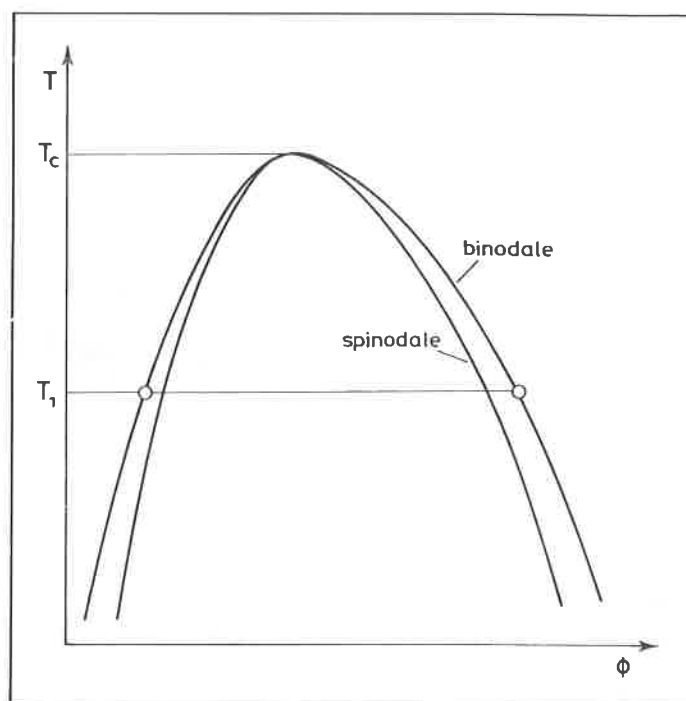


Figure 1. Diagramme de phases température-composition pour un mélange de deux polymères.

nucléation et croissance, une phase finement dispersée dans une phase continue. Cette structure est métastable. Au contraire, pour les points représentatifs situés en dessous de la spinodale, la structure est hautement instable. La séparation aboutit à deux phases interconnectées à la manière d'une éponge gorgée d'eau: l'une des phases serait représentée par l'éponge, l'autre par l'eau. On parle de décomposition spinodale. Binodale et spinodale sont tangentes. La température qui correspond au point de contact est une température critique,  $T_c$ , au sens thermodynamique du terme. Pour une température  $T_1$ , inférieure à  $T_c$ , la composition des deux phases est donnée par l'intersection de la parallèle à l'axe des abscisses d'ordonnée  $T_1$  et de la binodale. Cela signifie qu'aucune des deux phases n'est composée de polymère pur, mais que chacune contient une proportion plus ou moins importante des deux polymères.

Le cas décrit dans la figure 1 correspond à celui où la binodale présente un maximum. Le comportement du mélange est du type à température critique (U.C.S.T.: upper critical solution temperature). Mais bien d'autres cas peuvent se présenter (5): systèmes à température critique inférieure (L.C.S.T.), systèmes à U.C.S.T. et L.C.S.T., systèmes pour lesquels la binodale est une ligne fermée ou pour lesquels les binodales se coupent.

La question est alors de savoir de quels paramètres moléculaires dépendent ces comportements. On peut citer (voir, par exemple, L. A. Kleintjens et R. Koningsveld (4)):

- l'aire de la surface d'interaction entre segments polymères;
- la flexibilité des chaînes macromoléculaires, fonction des interactions moléculaires et par conséquent des masses moléculaires, de leur distribution et, bien sûr, de la nature des constituants et de leur concentration;
- le volume libre.

Ces paramètres sont fortement indépendants.

L'approche thermodynamique de la miscibilité de systèmes binaires par Gibbs (6) conduit aux conditions de miscibilité suivantes:

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu'_1; \Delta\mu_2 = \Delta\mu'_2 \quad (I)$$

$$(\partial^2 \Delta G_{\text{mél}} / \partial \phi_2^2)_{P,T} = 0 \quad (\text{II})$$

$$(\partial^3 \Delta G_{\text{mél}} / \partial \phi_2^3)_{P,T} = 0 \quad (\text{III})$$

dans lesquels  $\mu_1$  et  $\mu'_1$  sont les potentiels chimiques des polymères dans les phases en équilibre,  $G$  l'énergie libre de Gibbs,  $\phi$  les fractions volumiques des polymères.

L'équation (I) définit la binodale, l'équation (II) la spinodale, l'équation (III), enfin, le point critique.

Si donc on suppose, comme on le fait souvent, que deux polymères sont miscibles lorsque leur énergie libre de mélange :

$$\Delta G_{\text{mél}} = \Delta H_{\text{mél}} - T \Delta S_{\text{mél}} \quad (\text{IV})$$

est négative, on se place dans un cas de sursimplification des critères de miscibilité de Gibbs.

Lorsque le calcul de l'énergie libre de Gibbs est justiciable de la théorie de Flory-Huggins, on peut écrire :

$$G_{\text{mél}} = \frac{V}{V_r} \cdot RT \left( \frac{\phi_1}{N_1} \cdot \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \cdot \ln \phi_2 - \chi_{1,2} \cdot \phi_1 \phi_2 \right) \quad (\text{V})$$

$V/V_r$  est le rapport du volume total au volume inter-agissant,  $\chi_{1,2}$  est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins.

Si les polymères ont des masses moléculaires élevées, ce qui est le cas des polymères entrant dans la composition des mélanges commercialisés, les deux premiers termes du second membre de l'équation (V) deviennent négligeables et la condition de miscibilité sous sa forme simplifiée se réduit à :

$$\chi_{1,2} < 0 \quad (\text{VI})$$

Remarquons que négliger les deux premiers termes du second membre de l'équation (V) revient à négliger les variations de l'entropie de mélange. Dans ces conditions, de faibles variations dans la structure chimique des polymères peuvent avoir de grandes conséquences sur la stabilité du système. En général,  $\chi_{1,2}$  est positif pour les polymères, ce qui explique leur incompatibilité, mais des différences de polarités entre polymères, des interactions du type liaison hydrogène ou transfert de charges et bien d'autres types d'interactions peuvent rendre  $\chi_{1,2}$  négatif.  $\chi_{1,2}$  est fonction de la température : pour les polymères à U.C.S.T., il varie approximativement comme  $1/T$ . Pour les polymères à L.C.S.T., son expression en fonction de  $T$  est plus complexe.

Il est parfois possible, moyennant l'introduction de quelques corrections semi-empiriques de l'énergie libre, de tenir compte de l'ensemble des critères de miscibilité de Gibbs (équations (I) à (III)) (4, 7, 8) et de décrire correctement les comportements de type U.C.S.T. et L.C.S.T. et certaines de leurs particularités.

## b) Cas des mélanges homopolymères/copolymères séquencés

Après ces considérations générales, nous examinerons maintenant le cas d'un mélange d'un homopolymère, A, avec un copolymère biséquéncé, AB, dont l'une des séquences est de même nature que A. C'est un système qui est relativement simple à traiter et qui, néanmoins, est d'un intérêt pratique considérable puisque les copolymères sont souvent introduits comme second constituant ou alors comme agents compatibilisants dans les alliages.

Les théories dont il va être question sont dues à L. Leibler, H. Orland et J. C. Wheeler (9) et L. Leibler et A. P. Pincus (10). Leur principal mérite est de montrer, en se basant sur l'hypothèse du champ moyen, que dans un mélange A-AB l'incompatibilité ne conduit pas forcément à la démixtion, mais qu'il peut se former un système micellaire, donc un système stable.

Dans un but de simplification, Leibler *et al.* supposent que les nombres de motifs monomères de chaque séquence sont égaux :  $N_A = N_B = N/2$ , alors que celui de l'homopolymère est  $N_H$ . Il est de plus supposé que la chaîne de l'homopolymère est plus courte que celle de chaque séquence du copolymère :  $\alpha = N/N_H$  est supérieur à 2. Il s'agit alors de montrer qu'une structure micellaire peut être énergétiquement stable. La première partie du raisonnement consiste à calculer l'énergie libre d'une micelle isolée composée d'un cœur (figure 2) de rayon  $R_B$  contenant  $p$  séquences B, entouré d'une couronne d'épaisseur  $R_A$  contenant  $p$  séquences A, mais également une fraction  $(1 - \eta)$  de motifs monomères provenant de l'homopolymère A. Le rayon de la micelle est  $R = R_A + R_B$ . On néglige l'épaisseur de l'interface entre cœur et couronne et l'on suppose que la tension interfaciale est celle qui existerait à l'interface entre deux homopolymères A et B. L'énergie de la micelle est la somme de trois contributions :

- l'énergie interfaciale,  $\gamma$ ;
- l'énergie de déformation des chaînes de copolymères, on suppose que les distances moyennes entre les extrémités des séquences sont respectivement de l'ordre de  $R_A$  et de  $R_B$ ;
- l'entropie de mélange dans la couronne.

La suite du développement consiste à calculer l'énergie libre de l'ensemble du système en tenant compte du fait, et cela est important et avait souvent été négligé par le passé, qu'une fraction du copolymère reste en solution dans l'homopolymère qui constitue le milieu continu. L'entropie de translation des micelles, l'entropie de mélange de l'homopolymère et du copolymère et leur interaction à l'extérieur des micelles contribuent donc à l'énergie libre totale.

Les résultats essentiels de la théorie sont les suivants. Dans un mélange d'un homopolymère, A, et d'un copolymère biséquéncé, AB, le copolymère peut partiellement s'agréger en micelles lorsque la concentration volumique dépasse un certain seuil,  $\phi_c$ .  $\phi_c$  présente toutes les caractéristiques d'une concentration micellaire critique. La formation des micelles s'observe même pour des degrés d'incompatibilité, caractérisés par  $\chi_{AB}N$ , faibles. Le nombre d'agrégaions,  $p$ , et la fraction d'homopolymère,  $1 - \eta$ , ne varient que faiblement avec la concentration en copolymère.

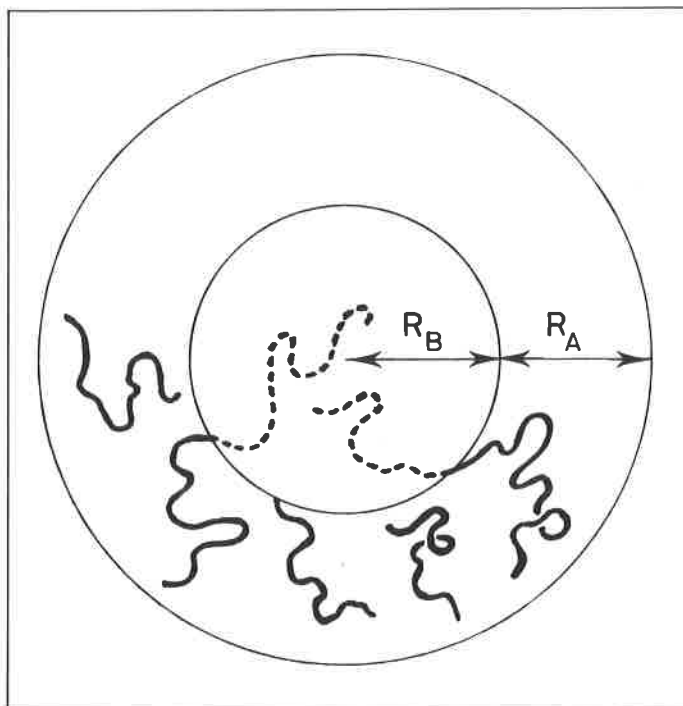


Figure 2. Modèle d'une micelle d'un copolymère biséquéncé mélangé avec un homopolymère de même nature que l'une des séquences.

Ces conclusions sont valables aussi longtemps que les micelles ne se recouvrent pas, donc pour les faibles valeurs de  $\phi$ . Si l'on veut calculer la limite de validité de la théorie, il convient de se rappeler que le volume occupé par les micelles est supérieur à celui occupé par le copolymère agrégé à cause du gonflement de la couronne par de l'homopolymère. L. Leibler et P. A. Pincus démontrent qu'au-delà d'une certaine concentration,  $\phi^*$ , les micelles s'ordonnent pour former un réseau pseudocristallin. C'est une conséquence du fait que l'énergie de deux micelles qui se recouvrent est répulsive.  $\phi^*$  dépend dans une large mesure du rapport  $\delta = N_B/N_H$ .  $\phi^*$  est d'autant plus faible que  $\delta$  est grand (micelles très gonflées).

Les conclusions des théories de Leibler *et al.* ont en partie été vérifiées expérimentalement dès 1983, par J. Selb *et al.* (11) par des analyses par diffraction neutronique aux petits angles sur des mélanges de copolymères séquencés PS-PB avec du PB. La formation de micelles a été observée et la variation de la dimension des micelles a été corrélée avec le degré de compatibilité des constituants du mélange.

La théorie générale sur les mélanges binaires que nous avons esquissée ne constitue qu'une approche très succincte de l'étude des alliages. Elle est basée sur de nombreuses hypothèses simplificatrices. Si elle permet d'établir le diagramme de phases, elle ne donne qu'une vague idée de la morphologie de l'alliage, elle ne tient pas compte de l'état vitreux ou cristallin des constituants, ni de l'influence d'un champ d'écoulement sur l'équilibre final, ni de la cinétique du processus de démixtion. Les mêmes critiques s'adressent en partie aux théories de Leibler *et al.*, elles ont cependant le mérite de donner des indications sur la morphologie de l'alliage puisqu'elles prédisent la constitution et les dimensions des micelles.

Les théories restent loin des préoccupations industrielles : les alliages commercialisés comportent, dans leur très grande majorité, plus de deux constituants et ils ne se trouvent que très rarement à l'équilibre thermodynamique. Leur morphologie dépend de leur histoire mécanothermique. Il en est donc de même de leurs propriétés. C'est d'elles dont il sera question dans le paragraphe suivant.

## Morphologie des alliages

### a) Une morphologie complexe

Les morphologies des alliages sont très variées. Les décrire c'est donner la distribution spatiale des constituants. A.-P. Plochocki (4, 12) propose trois morphologies de base :

- les phases dispersées, qui elles-mêmes peuvent se présenter sous de multiples formes : globules homogènes ou possédant des inclusions (ABS), ou constitués de couches concentriques de natures différentes (structure en oignon de certains mélanges de copolymères), fibrilles (inclusions de PVCC dans des fibres de PVC);
- les phases stratifiées (lamellaires) fréquentes dans les alliages dont l'un des constituants au moins est susceptible de cristalliser;
- les phases interpénétrées dont l'exemple le plus connu est celui des réseaux interpénétrés (I.P.N. : interpenetrating polymer networks).

La morphologie dépend sans doute autant de la technique de mélangeage des composants que de leur nature et dans sa formation les interfaces jouent un rôle déterminant. C'est un fait dont les chercheurs sont conscients et c'est la raison pour laquelle les études théoriques et expérimentales des interfaces font l'objet de nombreux travaux. Nous avons déjà signalé que les copolymères séquencés, AB, pouvaient servir d'agents compatibilisants pour deux homopolymères A et B. Ils se comportent comme des agents tensio-actifs. En fait, J. Noolandi et M. K. Hong (13) ont calculé le profil de la densité interfaciale et montré que le copolymère AB se localisait dans l'interface dont étaient exclus les homopolymères. Cela est vrai dans la mesure où A et B sont totalement incompatibles. L. Leibler (14) a examiné le cas de deux polymères A

et B presque compatibles. Dans ce cas, le copolymère joue également le rôle d'un agent tensio-actif mais selon un mécanisme quelque peu différent. Cette fois-ci, en effet, AB est également présent dans les phases riches en A et B, sa concentration est toutefois maximale dans l'interface, ce qui entraîne la réduction de la tension interfaciale. Il est possible que ce type de répartition soit à l'origine de certaines observations qui n'ont pas reçu d'explication jusqu'ici (11).

Beaucoup d'alliages commerciaux sont obtenus par mélangeage à l'état fondu, il est donc important de connaître les propriétés d'écoulement des mélanges de polymères. Seules ont été développées à un stade relativement avancé des théories pour des mélanges binaires.

On a souvent essayé de représenter la viscosité d'un mélange à vitesse de cisaillement nulle  $\eta_0$ , par une simple loi d'additivité du type :

$$\ln \eta_0 = \sum w_i \cdot \ln \eta_i \quad (\text{VII})$$

où  $w_i$  est la fraction pondérale du constituant  $i$ .

Dans le cas de deux liquides miscibles, cette loi n'est vérifiée qu'en l'absence d'interactions thermodynamiques. Si les interactions ne sont pas nulles, les déviations à la loi d'additivité sont en général positives et peuvent être corrélées avec la chaleur de mélange.

Pour les polymères non miscibles, on distingue trois cas (15) :

- si les interactions à l'interphase sont fortes, ou du moins non répulsives, c'est ce que l'on observe par exemple dans les mélanges de copolymères greffés, les déviations à la loi d'additivité des viscosités sont positives et il en est de même pour la loi d'additivité des premières différences des contraintes normales,  $N_1$ , comme dans le cas des liquides miscibles;
- quand les interactions entre phases sont faibles, les déviations à la loi d'additivité des viscosités sont négatives, celles à la loi des  $N_1$  positives. Cela s'explique par un manque d'adhésion entre phases qui provoque le glissement d'une phase sur l'autre;
- enfin, quand la structure dépend de la concentration des constituants, c'est en particulier le cas des mélanges à inversion de phases, on observe suivant la concentration, des déviations positives ou négatives de la loi d'additivité des viscosités.

### b) Influence du mélangeage

En toute rigueur, les considérations précédentes ne sont valables qu'à vitesse de cisaillement nulle. Elles se compliquent considérablement dès que l'on se propose d'étudier la variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement : le comportement viscoélastique des constituants doit alors être pris en compte.

A. P. Plochocki (4, 12) a essayé d'analyser l'influence de tous ces facteurs sur la morphologie des alliages et sur leur stabilité. Il confirme, ce qui était connu, que le rapport des viscosités des constituants détermine la taille des particules dispersées. Cette taille est minimale lorsque le rapport des viscosités est voisin de 1 pour la vitesse de cisaillement considérée. Par ailleurs, la structure (dispersée ou stratifiée) de la phase mineure est fonction de l'élasticité des constituants. De ce point de vue, la théorie la plus valable est probablement celle de H. Van Oene (16). Elle introduit le concept de l'énergie libre de déformation, fonction de l'élasticité, de la tension interfaciale et du rapport des viscosités des deux constituants. Cette théorie prévoit, entre autres, les valeurs du rapport des viscosités et des premières différences des contraintes normales au passage d'une structure dispersée à une structure stratifiée. Il est alors possible de calculer la dimension maximale des particules dispersées que l'on peut obtenir avant que ne se produise la stratification, lorsque l'effet des contraintes normales l'emporte sur celui des tensions interfaciales. Cette dimension maximale est donnée par :

$$d_{\max} = \frac{6(v_0 - v)}{N_{1m} - N_{1d}} \quad (\text{VIII})$$



où  $v$  est la tension interfaciale dans les conditions de l'expérience,  $v_0$  la tension interfaciale du mélange au repos,  $N_{1m}$  et  $N_{1d}$  les premières différences des contraintes normales de la matrice et de la phase dispersée respectivement. Dans la pratique,  $d_{max}$  se situe entre 0,05 et 20  $\mu\text{m}$ .

Bien des efforts restent à faire, tout particulièrement au niveau de l'étude des interfaces, avant que nous n'ayons une meilleure compréhension du comportement des alliages en écoulement.

## Propriétés mécaniques

### a) Les mécanismes de renforcement

La nécessité d'une meilleure connaissance de l'interface apparaît également dans l'étude du mécanisme de la résistance au choc des alliages à laquelle nous consacrerons la dernière partie de notre analyse.

L'une des premières applications des alliages de polymères a été la mise au point de matières plastiques à haute résistance au choc : ABS et PS « choc ». C'est une application qui représente toujours un pourcentage important des débouchés des alliages commercialisés et de nombreux polymères en bénéficient (PA, PP, PF, par exemple).

Les conditions dans lesquelles un polymère peut être renforcé sont assez bien connues : il s'agit de disperser des globules d'une taille déterminée, à une concentration de quelques pour cents, d'un polymère élastomère dans la matrice du polymère à renforcer. La taille des globules, de quelques dixièmes à quelques  $\mu\text{m}$ , dépend du couple polymère renforcé-élastomère. Il est par ailleurs indispensable qu'il existe une bonne adhésion entre globule et matrice. Il n'est, cependant, pas évident que cette adhésion doive être excellente.

Si ces conditions sont admises par tous, il n'en est pas de même du mécanisme de renforcement.

Dans ce qui suit, nous nous appuyons essentiellement sur les travaux de C. B. Bucknall tels qu'ils ont été exposés au symposium de Bruges (4) et tels qu'ils figurent déjà en partie dans l'ouvrage de C. B. Bucknall paru en 1977 (17).

L'idée de base est qu'il existe dans les polymères renforcés par des particules élastomères des processus de déformation susceptibles de consommer beaucoup d'énergie sans conduire à la rupture. On en distingue principalement deux :

- les déformations par création de microcraquelures;
- les déformations par bandes de cisaillement.

L'apparition de microcraquelures est un phénomène propre aux matériaux macromoléculaires. Ce sont des microfissures dont les lèvres, distantes d'environ 1  $\mu\text{m}$ , sont reliées par des fibrilles constituées de faisceaux de chaînes polymères orientées.

D'après G. Michler (4, 18), les microcraquelures s'observent préférentiellement, lorsque le diamètre des particules est supérieur à 1  $\mu\text{m}$ . Mais cette affirmation doit être considérée avec prudence. La formation de microcraquelures ou de bandes de cisaillement dépend de nombreux autres facteurs. La température en est un, la nature de la matrice en est un autre : aux températures usuelles d'utilisation, le PS « choc » se déforme par microcraquelures, le PMMA « choc » par bandes de cisaillement. La nature de la contrainte joue également un rôle important dans le mécanisme de la déformation : les contraintes en tension hydrostatique favorisent les microcraquelures, alors que les contraintes en compression uniaxiale se traduisent par des bandes de cisaillement. Une mauvaise adhésion entre les deux phases empêche la formation de microcraquelures et l'on observe souvent, dans le cas des déformations par bandes de cisaillement, des phénomènes de

cavitation de la particule élastomère. Il convient, enfin, de citer l'importance du rôle de la concentration de la phase élastomère. Dans son évaluation, l'on doit tenir compte, le cas échéant, des inclusions non élastomères dans les particules dispersées.

### b) Déformation par microcraquelures

L'analyse du mécanisme de renforcement distingue l'amorçage de la déformation, sa propagation et son arrêt. Nous concentrerons notre attention sur le mécanisme de déformation par microcraquelures, parce que l'observation des microcraquelures est plus aisée que celle des bandes de glissement et que l'on dispose donc de plus de résultats expérimentaux. Nous avons déjà mentionné que la présence de particules élastomères favorise les déformations locales non destructives. Effectivement, toutes les observations confirment que les microcraquelures prennent naissance à l'interface particule-matrice. Les raisons prêtent à discussion. Pour C. B. Bucknall, un effet de concentration des contraintes serait suffisant pour expliquer l'amorçage des craquelures. En se basant sur les équations de Goodier, on calcule que la contrainte le long de l'équateur d'une sphère élastique noyée dans une matrice rigide est deux fois plus forte que la contrainte appliquée. Mais ce raisonnement ne rend pas compte de tous les faits expérimentaux : amorçage des craquelures en dehors de l'équateur, influence de la taille des particules et de leur concentration, par exemple. D'autres théories ont été proposées. L'une d'elles nous paraît particulièrement séduisante. Elle est basée sur l'effet Joffe lié à la vitesse maximale de propagation d'une fissure (19). Considérons une craquelure (son comportement pour ce qui nous intéresse est identique à celui d'une fissure) en cours de propagation. Si les conditions de contraintes sont favorables, sa vitesse croît jusqu'à ce que la craquelure vienne buter sur une particule élastomère. A ce moment, la vitesse de propagation est en général bien supérieure à la vitesse limite de propagation dans la phase élastomère (les vitesses limites sont proportionnelles aux modules d'élasticité : le rapport de la vitesse limite dans la phase rigide à la vitesse limite dans la phase élastomère est donc de l'ordre de  $10^3$ ). Dans ces conditions, l'excès d'énergie cinétique se traduirait par l'amorçage simultané de plusieurs craquelures en des points quelconques de la surface de la particule élastomère et pas seulement à l'équateur.

La phase de propagation des craquelures ne présente pas de particularités, si ce n'est que la présence des particules complique considérablement le calcul du champ des contraintes.

Enfin, l'arrêt de la propagation des craquelures s'explique soit par leur orientation défavorable par rapport à la direction de la contrainte locale maximale (voir plus haut le mécanisme de multi-amorçage à la surface de la particule), soit par un transfert de la contrainte au sommet de la craquelure sur l'ensemble de la surface de la particule rencontrée (de la même façon que l'on arrête la propagation d'une fissure dans une vitre en perçant un trou en avant de cette fissure).

Nous voudrions, enfin, mentionner que le PVC « choc » et certains autres polymères « choc » peuvent avoir une structure très différente de celle que nous avons évoquée jusqu'ici : elle se compose d'un réseau tridimensionnel élastomère qui enserre dans ses mailles les particules du polymère rigide. G. H. Michler (4, 20) propose que, dans ce cas, le réseau élastomère se déforme d'abord, ce qui permet le transfert des contraintes d'une particule de polymère rigide à la voisine, et leur déformation plastique. Un tel mécanisme absorbe une partie importante de l'énergie disponible et retarde donc la rupture. En fait, la rupture ne se produit que lorsque le réseau élastomère cède.

## Conclusion

S'il est évident que, dans ce qui précède, nous n'avons pu examiner tous les aspects des alliages de polymères, nous espérons,

néanmoins, avoir réussi à souligner leur intérêt aussi bien pour la recherche fondamentale que pour celle à caractère plus appliqué. Selon nous, les efforts théoriques et expérimentaux devraient essentiellement porter dans trois domaines différents bien qu'étroitement liés :

- les diagrammes de phases;
- l'étude des interfaces;
- les mécanismes de mélangeage.

L'ordre dans lequel nous les citons est arbitraire et ne reflète pas un souci de priorité. L'idéal serait de pouvoir mener les recherches de front et en étroite concertation.

## Bibliographie

- (1) E. Martuscelli, R. Palumbo and M. Kryszewski : « Polymer Blends, Processing, Morphology and Properties », Plenum Press, New York, 1980.
- (2) Symposium sur « Rheology and Processing of Blends », édité par *Polym. Eng. and Sc.*, 1983, 23, n° 11.
- (3) Symposium sur « Specific Interaction in Polymer Blends », Bal Harbour, Floride, 25-27 oct. 1982, édité dans *Polym. Eng. and Sc.*, 1983, 23, n° 12.
- (4) Symposium sur « Polymer Alloys : Structure and Properties », Bruges, 4-7 juin 1984, dans le cadre de la « 16th Europhysics Conf. on Macromolecular Physics », organisé par le Laboratoire de Physique et de Chimie des Hauts Polymères, Université Catholique de Louvain et le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire et de Catalyse Organique, Université de Liège.
- (5) O. Olabisi, L. M. Robeson and M. T. Shaw, « Polymer-Polymer Miscibility », Academic Press, New York, 1979.
- (6) J. W. Gibbs : « The Scientific Papers of J. W. Gibbs », vol. I, Dover, New York, 1971.
- (7) L. A. Kleintjens and R. Koningsveld : *Coll. and Polym. Sc.*, 1980, 258, 711.
- (8) L. A. Kleintjens : *Fluid. Phase Equil.*, 1983, 10, 183.
- (9) L. Leibler, H. Orland and J. C. Wheeler : *J. Chem. Phys.*, 1983, 79, 3550.
- (10) L. Leibler et P. A. Pincus, à paraître dans *Macromolécules*.

## Abréviations usuelles de quelques polymères

ABS	poly(acrylonitrile-butadiène-styrène)
EPDM	poly(éthylène-propylène-diène)
EPM	poly(éthylène-propylène)
EVA	poly(éthylène-acétate de vinyle)
PA	polyamide
PB	polybutadiène
PBTP	poly(butylène téréphtalate)
PC	polycarbonate
PE	polyéthylène
PEC	polyéthylène chloré
PEHD	polyéthylène haute densité
PF	résine phénol formaldéhyde
PP	polypropylène
PPO	poly(phénylène oxyde)
PS	polystyrène
PVC	poly(chlorure de vinyle)
PVCC	poly(chlorure de vinyle chloré)

- (11) J. Selb, P. Marie, A. Rameau, R. Duplessix and Y. Gallot : *Polym. Bul.*, 1983, 10, 444.
- (12) A. P. Plochocki : *Polym. Eng. and Sc.*, 1983, 23, 618.
- (13) J. Noolandi et M. K. Hong : *Macromolécules*, 1982, 15, 482.
- (14) L. Leibler, *Macromolécules*, 1982, 15, 1283.
- (15) Voir par exemple : L. A. Utracki : *Polym. Eng. and Sc.*, 1983, 23, 602.
- (16) H. Van Oene : *J. Colloid Interf. Sc.*, 1982, 40, 448.
- (17) C. B. Bucknall : « Toughened Plastics », Applied Science, Londres, 1977.
- (18) G. Michler : *Plast. Kaut.*, 1979, 26, 497 et 680.
- (19) C. G. Bragaw : *Adv. Chem. Soc.*, 1971, 99, 86.
- (20) G. H. Michler : *Plast. Kaut.*, 1981, 28, 191.

# A. Lablache-Combiér Photochimie et polymères

## Introduction

La photochimie est une science qui s'applique à des domaines très variés qui vont de la biologie à la pollution atmosphérique, en passant par les polymères, la chimie organique et la chimie de coordination. Ses origines remontent à la nuit des temps, puisque ce sont par des réactions photochimiques que furent créées à partir de gaz simples du type  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  les molécules complexes qui sont à l'origine de la vie.

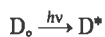
L'homme qui fut créé grâce à la photochimie, l'homme qui au cours des âges vécut grâce aux produits formés directement ou indirectement par photosynthèse, donc grâce à la photochimie, ne commença, à une exception près, qui relève de la photochimie des polymères, à faire sciemment de la photochimie que lorsqu'il sut faire de la chimie.

Dès la haute antiquité, les Égyptiens exposaient au soleil les momies « fraîches » enveloppées de bandelettes préalablement trempées dans du bitume de Judée pour qu'elles se recouvrent d'un vernis. Ce bitume contient des corps possédant des groupements du type acide cinnamique qui se réticulent au soleil. C'est ce procédé que redécouvrit Niepce, en 1820, lorsqu'il fit les premières plaques photosensibles.

## A) Transferts d'énergie (1 bis)

### 1) Les différents types de transfert d'énergie

Les phénomènes de transfert d'énergie



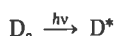
D = Donneur



tiennent une grande place dans la photochimie des polymères, particulièrement dans les problèmes liés à leur photodégradation. Les transferts d'énergie sont souvent accompagnés de migration d'énergie le long des chaînes, ou quelques fois entre chaînes.

Dans le cas des polymères, comme dans celui des petites molécules, l'existe deux types de transfert d'énergie, l'un de type coulombien, l'autre dit d'échange.

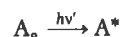
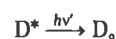
Les transferts d'énergie par émission, et réabsorption de photons, sont rares :



La photochimie à l'heure actuelle a de très nombreuses applications industrielles dans le domaine des polymères. L'on cherche soit à provoquer des réactions photochimiques pour induire des réactions de réticulation ou de dégradation de polymères, en reprographie ou en microélectronique en particulier, soit à les éviter (problèmes liés à la photoprotection des polymères pour ralentir leur photodégradation).

Les lois qui régissent la photophysique des polymères sont celles qui s'appliquent aux molécules organiques, compliquées par la migration très fréquente d'énergie le long des chaînes macromoléculaires. Les réactions photochimiques que l'on rencontre en photochimie macromoléculaire sont bien évidemment celles des chromophores qui absorbent les photons. Le devenir des produits primaires des réactions peut cependant être différent dans le cas de films de polymères de ce qu'il est lors de l'irradiation de petites molécules en solution. Ceci ne traduit que leur différence de vitesse de diffusion dans deux milieux très différents.

Le but de cet article qui ne tient pas et ne peut en aucun cas être exhaustif (1) est de mettre en relief ce qui, en photochimie, est propre aux polymères. Les aspects pratiques et industriels des phénomènes et des réactions décrites seront soulignés.



Ils ne seront pas pris en considération dans ce qui suit.

Un transfert d'énergie de type coulombien peut être assimilé à une interaction de type dipole-dipole : les mouvements électroniques dans  $D^*$  induisent des mouvements électroniques dans A pouvant conduire à  $A^*$ . Ce type d'interaction est analogue à celui d'une onde lumineuse avec une molécule ainsi qu'aux interactions de type Van der Waals. Ce transfert d'énergie peut être schématisé ainsi (fig. 1).

Les électrons restent après le transfert d'énergie sur la molécule sur laquelle ils étaient au préalable. Ce transfert d'énergie ne nécessite pas le contact de  $D^*$  et de A.

Le transfert d'énergie par échange d'électrons implique, comme son nom l'indique, un échange d'électrons entre  $D^*$  et  $A_0$ . Il ne peut se produire que si les nuages des 2 molécules en interactions se recouvrent (fig. 2).

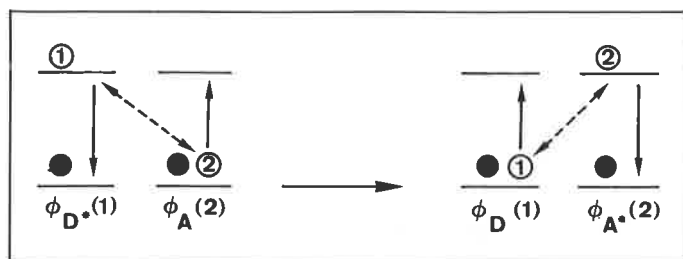
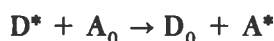


Figure 1. Représentation schématique des interactions orbitales lors d'un transfert d'énergie :



de type coulombien. Il peut être assimilé à une interaction dipole-dipole.

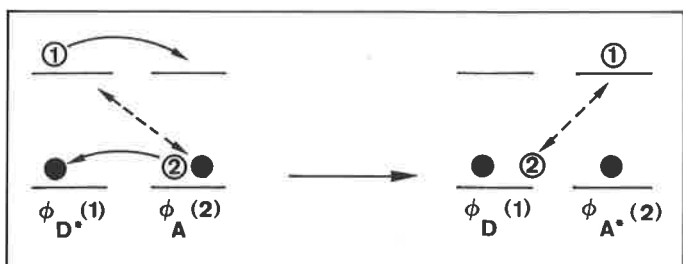
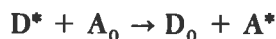


Figure 2. Représentation schématique des interactions orbitales lors d'un transfert d'énergie par échange d'électrons



Pour qu'un transfert d'énergie puisse avoir lieu, il faut qu'il y ait recouvrement entre le spectre d'émission de  $D^*$  et le spectre d'absorption de  $A_0$ . La constante de vitesse du transfert est proportionnelle à la valeur de ce recouvrement  $J$ .

$$J = \int_0^\infty f_D f_A dv$$

$f_D$  étant la distribution spectrale de l'émission du donneur, et  $f_A$  celle de l'absorption de l'accepteur, chacune d'entre elles étant exprimée en quanta et normalisée correctement.  $J$  est de ce fait indépendant, tant de la probabilité d'émission du donneur que de celle d'absorption de l'accepteur (fig. 3).

L'énergie d'interaction entre un dipole A de moment dipolaire  $\mu_A$  et un dipole B de moment dipolaire  $\mu_B$  est de la forme :

$$\left[ \frac{\mu_D \mu_A}{R_{DA}^3} \right]^2 = E_{\text{dipole-dipole}}$$

$R_{DA}$  étant la distance entre les centres des 2 dipôles.

La constante de vitesse de transfert d'énergie résultant d'une interaction dipole-dipole  $K_{ET}$  est proportionnelle à cette énergie d'interaction.  $\mu_D$  et  $\mu_A$  peuvent être assimilés aux transitions dipolaires des transitions radiatives



$\mu_D^2$  est proportionnel à  $K_D^0$  : constante de vitesse de la transition radiative de  $D^*$  en absence de A.

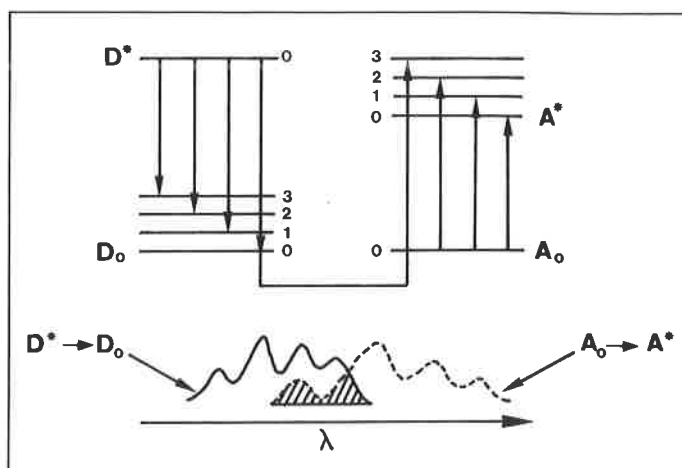
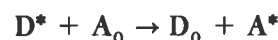


Figure 3. Représentation schématique d'un transfert d'énergie exothermique



Il y a un recouvrement des transitions 0,0 et 0,1 de  $D^*$  avec les transitions 0,2 et 0,3 de A.

$J$  correspond à la partie hachurée du spectre d'absorption de A.

$\mu_A^2$  est proportionnel à  $\epsilon_A$  : coefficient d'extinction de la transition radiative  $A_0 \rightarrow A^*$

$K_{ET}$  (dipole-dipole) proportionnel à  $\frac{K_D^0 \epsilon_A}{R_{DA}^6} J$ .

Cette valeur peut atteindre  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  quand les molécules de D et de A sont en contact.  $K_{ET}$  est alors du même ordre de grandeur que les constantes de vitesse des mouvements de vibrations. Quand  $R_{DA} \approx 40 \text{ \AA}$ ,  $K_{ET}^{\text{Max}}$  (dipole-dipole) est proche de  $10^9 \text{ s}^{-1}$ .

La constante de vitesse d'un transfert d'électron par échange est, elle, du type :

$K_{ET}$  (échange d'électron) proportionnel à  $J e^{-R_{DA}}$

Si l'on admet que les molécules  $D^*$  et A sont immobiles et qu'aucune migration d'énergie ne se produit,  $K_{ET} = K_0 e^{-R}$ , R étant la distance entre la périphérie de D et celle de A. La valeur maximale de  $K_0$  est supposée être de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

$$\begin{aligned} \text{Pour } R = 5 \text{ \AA} & \quad K_{ET} = 10^{8.7} \text{ s}^{-1} \\ 10 \text{ \AA} & \quad 10^{4.4} \text{ s}^{-1} \\ 15 \text{ \AA} & \quad 10 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Il découle de ceci que le mécanisme de transfert d'énergie par échange n'a lieu qu'à courte distance

$$R_{DA} = R_A + R_D + R \leq 15 \text{ \AA}$$

En fait, les molécules diffusent dans un milieu avec une constante de vitesse

$$K_{DT} (\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 2,2 \times 10^5 \frac{T}{\eta}$$

T étant la température absolue en K.

$\eta$  étant la viscosité en poise.

De fait, en solution, la constante de vitesse maximale de transfert d'énergie par échange  $K_{ET}^{\text{Max}}$ , en absence de toute migration d'énergie, est égale à la constante de diffusion. A température ordinaire, dans un solvant organique courant non visqueux ( $\eta \approx 10^{-2}$ )

$$K_{ET}^{\text{Max}} (\text{échange}) \approx 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Soit  $R_{DA}^0$  la distance entre le centre de A et celui de D pour laquelle la probabilité de transfert d'énergie de  $D^*$  à A, est égale à celle de désactivation de  $D^*$  par tout autre procédé. On constate, dans le cas où le transfert d'énergie se fait par échange, que  $R_{DA}^0$  peut être légèrement supérieur à la somme des rayons de D et de A. Les fonctions d'onde moléculaires interagissent donc à des distances supérieures au rayon de collision des molécules : c'est ainsi que dans le cas du transfert d'énergie triplet par échange de la benzophénone vers le naphthalène  $R_{DA}^0$  est, à 77 K dans une matrice rigide, de 14 Å. Dans le cas des transferts d'énergie dipolaire,  $R_{DA}^0$  peut être plus élevé.

La figure 4 ci-après donne une représentation schématique de la diffusion, ainsi que de la migration d'énergie.

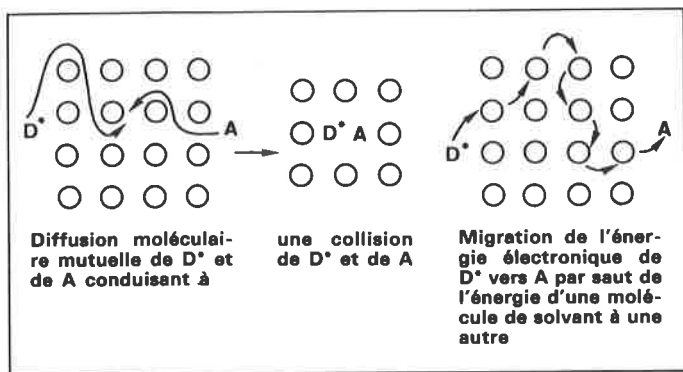


Figure 4. Représentation schématique :  
— d'une diffusion moléculaire et de son aboutissement qu'est la collision;  
— d'une migration d'énergie dans un solvant.

La distance moyenne  $r$  parcourue par une molécule pendant une durée  $\tau$  qui peut être la durée de vie d'un état excité est reliée au coefficient de diffusion, Diff, du milieu considéré par la relation :

$$r = \sqrt{2 \text{ Diff } \tau}$$

Le schéma suivant (fig. 5) donne l'ordre de grandeur de  $r$  en fonction de  $\tau$  dans un milieu fluide et dans une matrice de polymère.

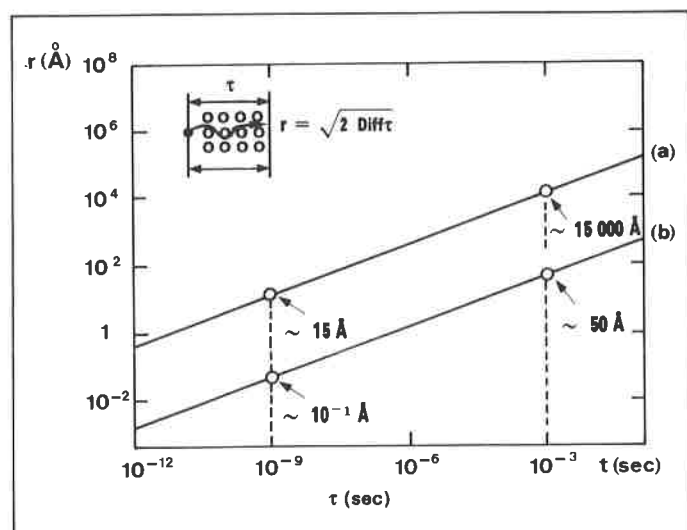


Figure 5. Déplacement moléculaire moyen d'une molécule :  
a) dans un solvant non visqueux ( $\text{Diff} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ );  
b) dans un solvant visqueux qui peut être une matrice polymérique ( $\text{Diff} : 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

## 2) Migration d'énergie

Dans certains cas, une excitation électronique initialement localisée sur une molécule M située à un point A peut se retrouver au bout d'un temps  $\tau$  sur une molécule M située en un point B différent. Si le système contient plusieurs molécules M, ce phénomène peut être dû soit au déplacement de la molécule M initialement photo-excité du point A au point B, c'est-à-dire à un phénomène de diffusion, soit à un transfert d'énergie d'une molécule M à une autre. Cette opération, répétée  $x$  fois, permet de faire migrer l'énergie du point A au point B sans qu'il y ait déplacement de molécule. Ce phénomène est caractérisé par le coefficient  $\Lambda$ .

Si les 2 mécanismes se produisent simultanément :

$$r = \sqrt{2(\text{Diff} + \Lambda)\tau}$$

Dans un cristal pur qui possède un degré d'organisation élevé, le phénomène de migration d'énergie est très important. Dans les cristaux organiques, les impuretés jouent le rôle de piège à énergie. Si des chromophores ayant des énergies électroniques relativement faibles sont fixés à des distances plus ou moins régulières le long d'une chaîne d'un polymère, la situation est assez comparable à celle d'un cristal unidimensionnel. Des migrations d'énergie se produisent; les impuretés des polymères jouent également le rôle de piège à énergie.

Le traitement cinétique habituel d'un transfert d'énergie est, dans le cas des molécules organiques en solution, celui de Stern-Volmer (2). Dans cette formulation, la constante de vitesse de transfert d'énergie est supposée être indépendante de  $[D^*]$  et de  $[A]$ . De même, il est fait l'hypothèse que le mélange statistique de D et de A est total pendant la durée de vie de  $D^*$ .

$$K_{D^*} = K_{D^*}^0 + K_{ET}[A]$$

$K_{D^*}$  étant la constante de vitesse de désactivation de  $D^*$  en présence de A.

$K_{D^*}^0$  étant la constante de vitesse de désactivation de  $D^*$  en absence de A.

Si  $\phi_0$  est le rendement quantique d'émission de  $D^*$  en absence de A. Si  $\phi$  est le rendement quantique d'émission de  $D^*$  en présence de A.

$$\frac{\phi_0}{\phi} = 1 + \frac{K_{ET}[A]}{K_{D^*}^0} = 1 + K_{ET}\tau_{D^*}[A]$$

$\tau_{D^*}$  étant la durée de vie de  $D^*$  en absence de A. La connaissance de  $\tau_{D^*}$  permet, quand l'équation précédente est vérifiée, de déterminer expérimentalement  $K_{ET}$ .

Dans un système où aucune migration d'énergie ni aucune diffusion moléculaire n'est possible, l'on applique habituellement le modèle de Perrin. A la notion de constante de vitesse de transfert d'énergie, on substitue celle du « volume actif », V, de la molécule photo-excité. Si une molécule A se trouve dans ce volume centré sur  $D^*$ , le transfert d'énergie aura lieu, si A est hors de ce volume, il ne se produira pas.

$$\text{Log } \frac{\phi_0}{\phi} = NV[A]$$

N étant le nombre d'Avogadro.

Si cette équation est vérifiée, c'est le modèle de Perrin qui s'applique et non celui de Stern-Volmer et vice-versa.

Quand une migration d'énergie est suffisamment importante pour que l'on puisse considérer qu'un mélange statistique se produit, la formulation de Stern-Volmer peut être employée. Ce n'est que dans ce cas qu'elle peut s'appliquer aux problèmes de transfert d'énergie dans les polymères rigides.  $K_{ET}$  correspond alors à la constante de vitesse de migration  $K_M$



Si la migration d'énergie n'est pas due à l'émission et à la réabsorption d'un photon, le déplacement moyen de l'excitation  $\bar{r}$  pendant la durée de vie moyenne  $\tau$  du donneur est :

$$\bar{r} = R \sqrt{K_M \tau [D]}$$

R étant la distance entre  $D^*$  et  $D_0$ , c'est-à-dire la distance parcourue par l'énergie lors de chaque saut.

$\bar{r}$  peut être très élevé : dans le cas de films de copolymères styrène-vinylbenzophénone, près de 1 000 sauts d'énergie triplet-triplet d'une benzophénone à l'autre peuvent se produire.

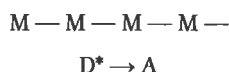
Les types de transfert d'énergie que l'on rencontre dans les polymères sont les mêmes que ceux décrits dans le cas des petites molécules. Deux points néanmoins doivent être notés :

— dans les polymères la diffusion moléculaire est généralement lente, voire très lente à l'état solide;

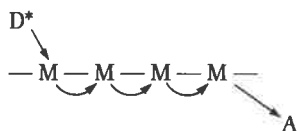
— il peut y avoir des zones organisées pouvant même être de nature cristalline. Ceci favorise les migrations d'énergie :

Trois cas peuvent se produire :

— le transfert d'énergie de  $D^*$  à  $A_0$ , se fait par interaction directe, le polymère ne servant que de matrice inerte empêchant la diffusion de  $D^*$  vers  $A_0$  pendant la durée de vie de  $D^*$ .



— le transfert d'énergie de  $D^*$  à  $A_0$ , se fait par l'intermédiaire du polymère.



Une migration d'énergie se produit le long de la chaîne polymérique jusqu'à ce que l'un des chromophores excités  $M^*$  du polymère se trouve proche de  $A$  qui n'est pas inclus dans la chaîne.

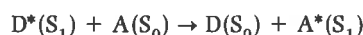
—  $A$  est inclus dans la chaîne du polymère. Le processus précédent de migration d'énergie se produit jusqu'en  $A$  qui joue le rôle de piège :



Un chromophore  $M$  du polymère peut, dans certains cas, être électriquement excité par absorption directe d'un photon. Une migration d'énergie analogue aux 2 cas précédents peut s'en suivre et conduire à l'excitation de  $A^*$  comme dans les 2 cas précédents.

### 3) Exemples (3)

#### a) Transfert d'énergie singulet-singulet dans des polymères



Ce type de transfert d'énergie est permis par les règles de sélection. Il peut avoir lieu en une seule étape par une interaction dipole-dipole. Ceci se produit surtout quand  $K_D^0$  et  $\epsilon_A^{Max}$  sont élevés ( $\mathcal{J}$  élevé) ou par une interaction par échange qui se produit plutôt quand  $\mathcal{J}$  est faible. Ce transfert peut également impliquer une migration d'énergie le long d'une chaîne polymérique, migration elle-même due à des interactions dipolaires ou d'échange (tableau 1).

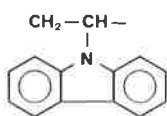
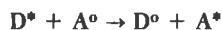
Dans le cas du couple pyrène (donneur), « jaune Sevron » (accepteur) réparti dans une matrice de polyacrylonitrile, la valeur élevée de  $R_{DA}^0$  (40 Å) indique que le transfert d'énergie — il est singulet-singulet — a lieu par un mécanisme dipolaire. En effet, la valeur élevée de l'énergie de l'état excité singulet du « solvant » qu'est la matrice polymérique exclut tout transfert d'énergie du pyrène au polyacrylonitrile, donc toute migration d'énergie le long de la chaîne. La valeur théorique de  $R_{DA}^0$ , calculée pour une interaction dipolaire, est très proche de la valeur expérimentale.

Il en est de même dans le second cas du tableau précédent. Au contraire, dans le troisième, la valeur de  $R_{DA}^0$  calculée (12 Å) est

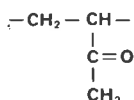
Tableau 1. Exemples de transfert d'énergie singulet-singulet dans des polymères.

$R_{DA}^0$  est la valeur expérimentale de la distance entre  $D^*$  et  $A^0$  pour laquelle la probabilité de transfert de l'énergie  $D^*$  à  $A^0$  est égale à celle de la désactivation de  $D^*$  par tout autre procédé.

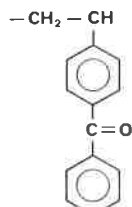
$K_{ET}$  est la constante de vitesse de la réaction de transfert d'énergie



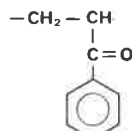
Polyvinylcarbazole



Polyvinylméthylcétone  
PVM



Polyvinylbenzophénone  
PVB



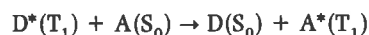
Polyphénylvinylcétone  
PPV

Polymère	Donneur	Accepteur	$R_{DA}^0$	$k_{ET} M^{-1} s^{-1}$
Polyacrylonitrile	Pyrène	Jaune Sevron	40	$4 \times 10^6$
Polystyrène	Polystyrène	Tétraphényl-butadiène	20	$3 \times 10^9$
Poly(vinylcarbazole)	Poly(vinylcarbazole)	Benzophénone	26	—
Poly(vinylnaphthalène) (PVN)	PVN	Benzophénone	15	$1 \times 10^9$
Poly(vinylméthylcétone) (PVM)	PVM	Benzophénone	8	$\sim 10^9$



nettement plus faible que la valeur expérimentale. Ceci indique qu'une migration d'énergie se produit le long de la chaîne du polymère. La faible valeur de  $R_{DA}^{\circ}$  dans les 2 cas exclut à la fois une migration d'énergie et un transfert dipolaire. La constante d'inhibition de la fluorescence de la poly(méthylvinylcétone) PMVK par le biacétyle dans l'acétate d'éthyle est 4 fois supérieure à celle de l'inhibition de la fluorescence de l'heptanone-4. Ceci doit être dû à une migration de l'énergie singulet le long de la chaîne de la PMVK.

#### b) Transfert d'énergie triplet-triplet dans des polymères



Cette transition est interdite par le mécanisme dipolaire à cause de la faible valeur de  $\epsilon_A$  (l'absorption  $S_0 \xrightarrow{h\nu} T$  est fortement interdite) mais permise par échange.

Le tableau 2 donne quelques exemples de tels transferts qui sont courants.

Quand  $R_{DA}^{\circ}$  est supérieur à une quinzaine d'Angstrœm, valeur qui est celle observée dans le cas de petites molécules en matrice vitreuse (2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> ligne du tableau), ceci prouve qu'une migration d'énergie se produit, probablement par un mécanisme triplet-triplet par échange dans les cas représentés dans le tableau 2.

La figure 6 montre que lorsque l'on rapproche les entités benzophénones les unes des autres dans un copolymère styrène vinylbenzophénone, la distance moyenne de migration de l'énergie de la benzophénone à la molécule « piège » qu'est le naphthalène, augmente comme on pouvait a priori s'y attendre.

#### 4) Formation d'excimères dans des polymères

Un excimère (4) (excited dimer) est une entité qui se forme lorsqu'il se produit une interaction liante entre  $D^*$  et  $D^*$ . Ces 2 molécules doivent être, dans des plans parallèles, situées à une distance voisine de 3 Å pour qu'un excimère se forme. Un excimère peut émettre un rayonnement. Il est non structuré et apparaît à une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière émise par  $D^*$ . Des excimères sont fréquemment rencontrés dans des films de polymères. La figure 7 montre comment ils peuvent se former par migration d'énergie le long d'une chaîne jusqu'à ce que 2 chromophores, dont l'un est excité, se trouvent placés dans des conditions telles qu'ils puissent former un excimère. La formation d'excimère entre chaînes est possible. Un film de poly(-1 vinylnaphtalène) PVN n'émet qu'une luminescence correspondant à l'excimère singulet, et ce, tant à 77 K qu'à température ambiante. La durée de vie de cette émission est longue :  $10^{-3}$  s, ce qui laisse supposer que l'étape limitant la cinétique de cette émission implique des triplets. Ce phénomène s'explique par une annihilation triplet-triplet représentée figure 8. La comparaison des spectres de fluorescence du poly(-1 vinylnaphtalène) PVN et du polyacénaphthylène pAcN montre que les contraintes stéréochimiques sont moins sévères pour la migration d'énergie que pour la formation d'un excimère :

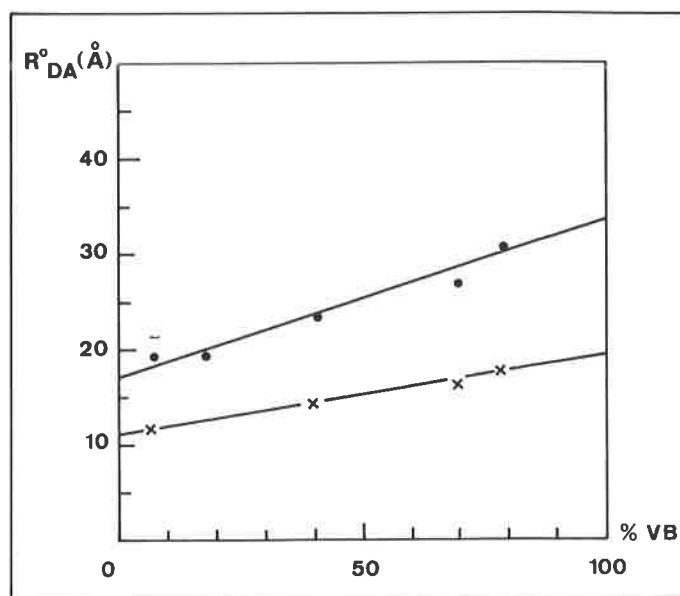
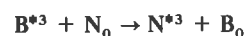


Figure 6. Variation de la valeur de la distance critique de transfert ( $R_{DA}^{\circ}$ ) de l'énergie de la benzophénone (B) au naphthalène (N) :



à 77 K pour un copolymère styrène-vinylbenzophénone contenant du naphthalène en fonction du pourcentage de vinylbenzophénone inclus dans le copolymère :

● film solide; X solution gélifiée.

$R_{DA}^{\circ}$  augmente quand on diminue la distance entre les motifs benzophénone.

En solution à température ordinaire, la fluorescence du PACN fait apparaître une émission du monomère et de l'excimère — seule celle de l'excimère du PVN n'est pas détectée (figure 9).

A l'état solide, seule se produit la fluorescence de l'excimère et ce, dans les 2 cas. Les sites d'où sont formés les excimères sont certainement moins nombreux dans PACN que dans PVN, mais la migration d'énergie se produit néanmoins avec une efficacité suffisante pour que l'énergie atteigne les sites où de tels excimères — ils sont peut-être interchaînes — peuvent se former.

Dans le cas de film de polystyrène PS, c'est un excimère qui émet également, mais sa durée de vie amène à penser que c'est une migration d'énergie singulet qui se produit. Le fait que la formation d'excimère ne soit pas observée pour des solutions diluées de polystyrène, même en solution gelée à basse température, indique que des excimères interchaînes se forment dans le PS. Chaque fois qu'une comparaison a été possible, il a été remarqué que la migration d'énergie se fait avec une efficacité plus grande dans les

Tableau 2. Exemples de transfert d'énergie triplet-triplet dans des polymères.

Polymère	Donneur	Accepteur	$R_{DA}^{\circ}$	$k_{ET}^{TT}$
Poly(vinylbenzophénone) . . . . .	PVB	Naphtalène	36	$10^5$
Solution solide . . . . .	Benzophénone	Naphtalène	13	$10^2$
Solution solide . . . . .	Carbazole	Naphtalène	15	$10^{-1}$
Poly(phénylvinylcétone) (PPV) . . . . .	PPV	Naphtalène	26	—
Poly(méthylvinylcétone) (PMV) . . . . .	PMV	Naphtalène	11	—
Poly(vinylnaphtalène) (PVN) . . . . .	PVN	1,3-Pentadiène	~ 15	$10^2$
Copolymère styrène-vinylbenzophénone (SVB) . . . . .	SVB	Naphtalène	300	—

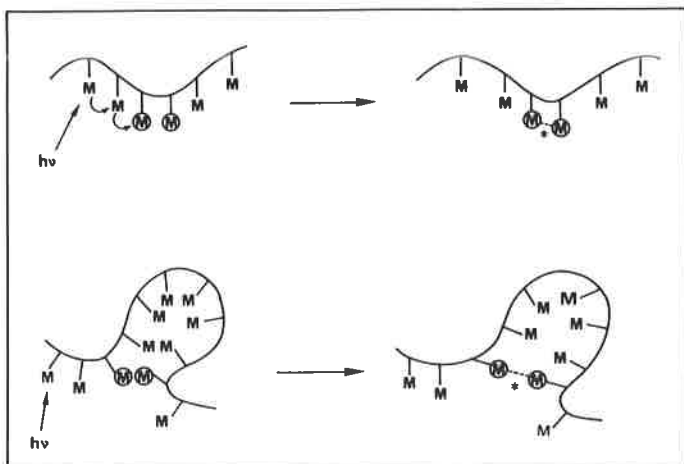


Figure 7. Représentation schématique de la formation d'un excimère par migration d'énergie le long de la chaîne d'un polymère.

L'excimère se forme quand deux motifs M, dont l'un est électroniquement excité se trouvent parallèles entre eux à une distance n'excédant pas 3 Å.

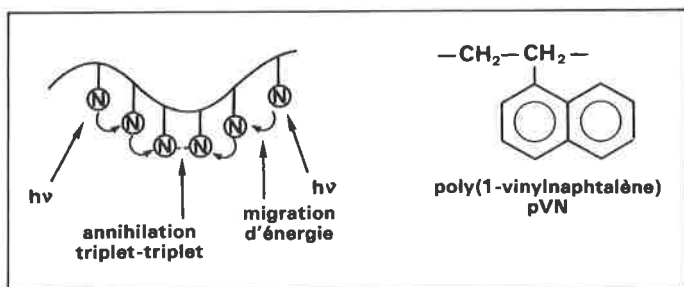
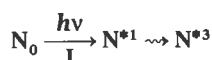
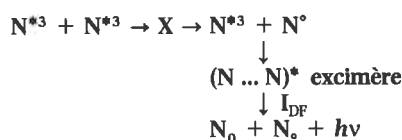


Figure 8. Schéma représentant une annihilation triplet-triplet dans un poly(vinylnaphtalène) conduisant à une fluorescence retardée à chaque bout de la chaîne



Ceci est suivi d'une migration d'énergie triplet à partir de chaque bout jusqu'à ce que 2 motifs naphthalène situés côte à côte soient simultanément photo-excités. Le couple  $N^{*1} + N^0$  qui résulte de l'annihilation triplet-triplet a la géométrie requise pour former un excimère. X est probablement lui-même un excimère.



Il découle de considérations cinétiques :

$I_{DF} = kI^2$ .  $I_{DF}$  étant l'intensité de la lumière émise, I étant l'intensité de la lumière incidente.

$\tau_{DF} = \frac{1}{2} \tau_p \cdot \tau_{DF}$  étant la durée de vie de la fluorescence,  $\tau_p$  étant la durée de la phosphorescence du naphthalène N.

On peut concevoir qu'une annihilation se produise par rencontre de 2 motifs naphthalène photo-excités situés sur 2 chaînes différentes.

solides que dans les liquides ou même les solutions gelées. Ceci est un point important en ce qui concerne la photodégradation et la photostabilisation des polymères, car ils sont le plus souvent utilisés

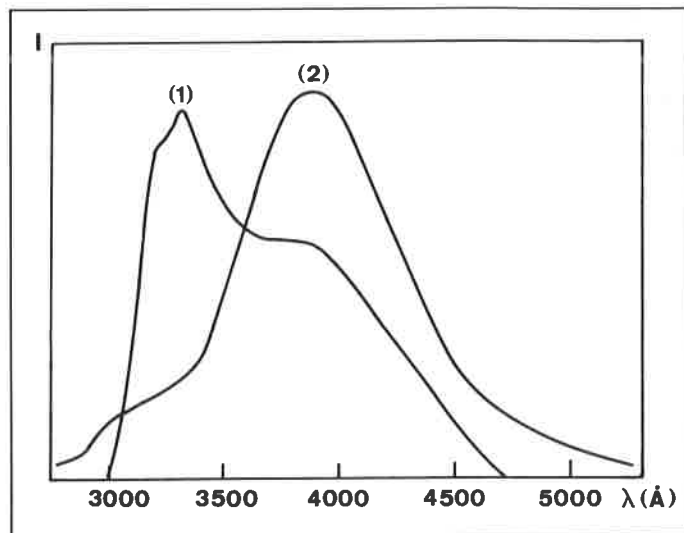
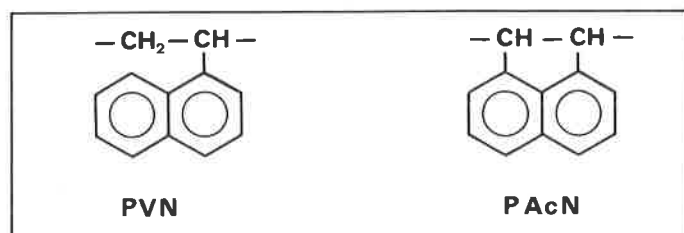


Figure 9. Spectre de fluorescence à température ordinaire du polyacénaphthylène PACN(1) et du polyvinylnaphtylène PVN(2) dans le méthyl-2 tétrahydrofurane ( $\lambda$  excitation 300 nm).



Dans le cas de PACN apparaît à la fois la fluorescence des motifs d'acénaphthylène indépendante ( $\lambda_{max} \approx 330$  nm) et celle des excimères ( $\lambda_{max} \approx 390$  nm). Seule celle des excimères apparaît dans le cas de PVN. A l'état solide seule apparaît dans les 2 cas l'émission des excimères.

à l'état solide. Par ailleurs, les excimères peuvent servir à étudier le mouvement et la mobilité de polymères solides en fonction de la température.

## 5) Transfert d'énergie et stabilisation à la lumière de polymères.

L'addition à un polymère d'inhibiteurs d'états excités peut empêcher ou plutôt ralentir sa photodégradation. Prenons l'exemple de polymères contenant, soit dans la chaîne, soit comme substituant, des motifs carbonyles capables d'induire des réactions de photofragmentation de type Norrish II (figure 10).

Tout corps pouvant inhiber l'état excité des cétones avant qu'il n'ait le temps de réagir avec un hydrogène situé en  $\gamma$  augmentera la résistance à la lumière des polymères.

C'est ainsi que le rendement quantique de scission de chaîne de la poly(phénylvinylicétone) PVK par réaction de Norrish II — il est de 0,25 dans le benzène — est fortement diminué par l'addition d'inhibiteur du triplet de l'acétophénone comme le naphthalène ou un diène.

On a constaté, dans le cas de PVK, qu'à concentration en naphthalène identique, l'influence de cette molécule est plus grande si elle est attachée à la chaîne (par copolymérisation de la vinylphénylcétone et du vinyl(-1-naphtalène)) que si elle est

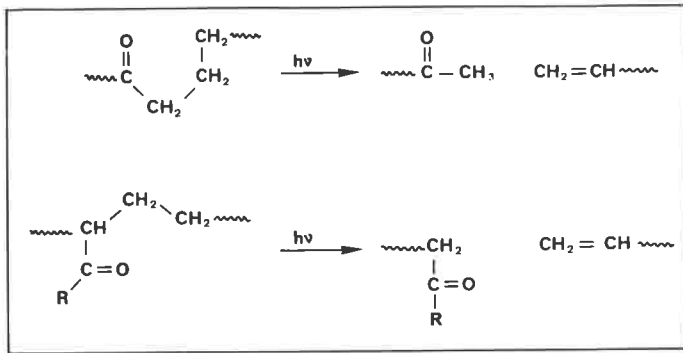


Figure 10. La réaction de Norrish type II provoque de scissions de chaînes dans les polymères carbonylés.

ajoutée en masse. Ceci est dû à ce que, dans le premier cas, la répartition des naphthalènes est plus statistique que dans le second où il peut se former des agrégats.  $R_{DA}^{\circ}$  étant pour ce couple de 18 Å, l'inhibition des triplets des cétones sera totale s'il y a un motif naphthalène tous les 18 Å de la chaîne du copolymère. Lorsque la

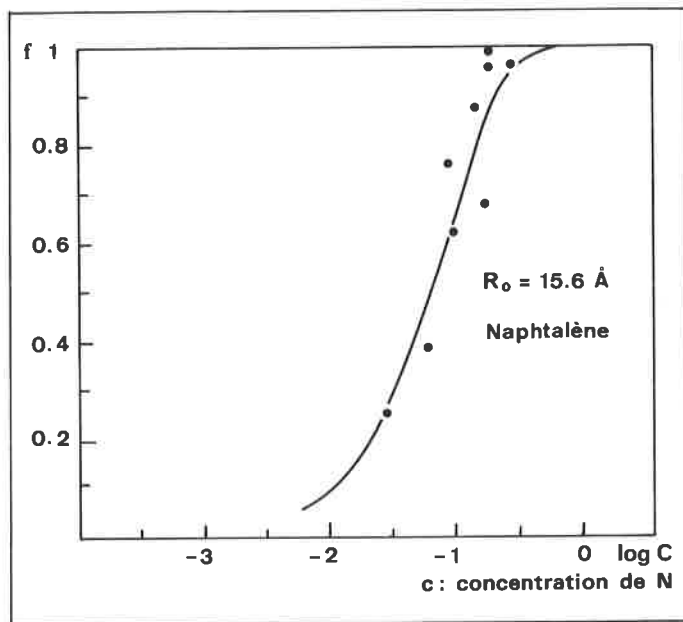
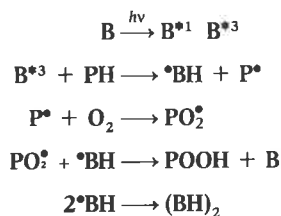


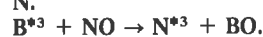
Figure 11. Réaction de photo-oxygénation du polystyrène PH induite par la benzophénone B (3 % en poids) suivant le schéma :



Efficacité du transfert d'énergie  $f$  de  $B^{*3}$  au naphthalène N mesurée à partir du rendement quantique d'absorption d'oxygène. Irradiation à 3 650 Å (seule B absorbe) sous 600 Torr d' $O_2$

$$f = \frac{\phi_{ox}^{\circ}}{\phi_{ox}^{\circ}}$$

$\phi_{ox}^{\circ}$  rendement quantique d'absorption d'oxygène en absence de N.  
 $\phi_{ox}$  rendement quantique d'absorption d'oxygène en présence de N.



$N^{*3}$  ne provoque pas d'abstraction d'hydrogène.

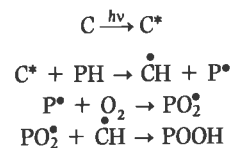
concentration en motif naphthalénique dans le copolymère est de 9 %, un motif naphthalénique apparaît statistiquement tous les 15 Å. La valeur du rendement quantique de scission de ce polymère est de 4 % de celle de la PVK. Ceci confirme l'hypothèse de la migration d'énergie le long de la chaîne.

Cette migration d'énergie explique le rôle fondamental joué par les impuretés dans les polymères. Elles peuvent — c'est une question d'énergie de leur(s) état(s) excité(s) par rapport à celui (ceux) des motifs du polymère — jouer le rôle de piège à énergie et soit stabiliser le polymère, soit au contraire induire sa photodégradation.

La photoréticulation de la polyvinylbenzophénone — due au couplage des 2 radicaux libres formés sur 2 chaînes différentes par abstraction d'un hydrogène d'une chaîne par un motif benzophénone photo-excité d'une autre chaîne — est également fortement inhibée par les inhibiteurs habituels de la benzophénone, le naphthalène en particulier.

Ce corps retarde le vieillissement de polymères PH dû à une photo-oxydation induite par des cétones C. Ce vieillissement se traduit par des scissions de chaîne et une diminution de la résistance à la rupture du matériau.

Une chaîne d'un polymère contient souvent des groupements carbonyle formés au cours de son élaboration. Ils induisent, par arrachement d'hydrogène, la formation d'hydroperoxydes : ces corps évoluent à leur tour comme nous le verrons par la suite.

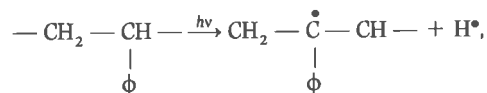


On peut prendre comme modèle, pour étudier cette réaction, la benzophénone. On s'aperçoit que quelques pourcents de naphthalène inhibent presque complètement cette photo-oxydation (figure 11).

## 6) Dégradation induite par un transfert d'énergie dans des polymères

Un transfert d'énergie peut, dans certains cas, être responsable de la photodégradation d'un matériau polymérique.

Le rendement quantique d'absorption d' $O_2$ , lors de l'irradiation de polystyrène PS à l'air à 2 537 Å, est  $\phi_{O_2} = 2,7 \times 10^{-2}$ . Il n'est pas initié par la réaction :



car le rendement quantique de formation d'hydrogène est :

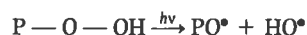
$$\phi_{H_2} = 4,5 \times 10^{-5}.$$

Le produit principal formé lors de la photo-oxydation du PS est l'eau. Elle provient de la photodécomposition des hydroperoxydes.

$$\phi_{H_2O} = 2,2 \cdot 10^{-2}, \text{ ce qui est voisin de } \phi_{O_2}.$$

Les hydroperoxydes n'absorbent pratiquement pas la lumière incidente. Leur photodécomposition est très probablement induite par une migration d'énergie d'un noyau phényle à l'autre jusqu'à un groupement hydroperoxyde.

La photodécomposition des hydroperoxydes conduit à des radicaux qui arrachent un hydrogène de la chaîne formant  $P^\bullet$  qui fixe  $O_2$ . Il s'en suit une réaction en chaîne :



Le fait que la luminescence de l'excimère du PS disparaisse dès le début de son processus de photo-oxydation est en accord avec une migration d'énergie vers les sites hydroperoxydes dès qu'il s'en est formé. L'hydroperoxyde de cumène inhibe bien la fluorescence de l'excimère de PS.

Les 2 schémas suivants (figure 12) montrent que l'évolution en fonction du temps de la quantité d'oxygène absorbé et celle de la concentration en hydroperoxyde sont différentes dans le cas d'une auto-oxydation et dans celui d'une photo-oxydation.

En conclusion, nous remarquons que les migrations d'énergie le long des chaînes ou entre chaînes peuvent rendre les transferts d'énergie plus efficaces dans le cas des macromolécules que dans celui des petites molécules. Ceci peut, suivant les cas, avoir des

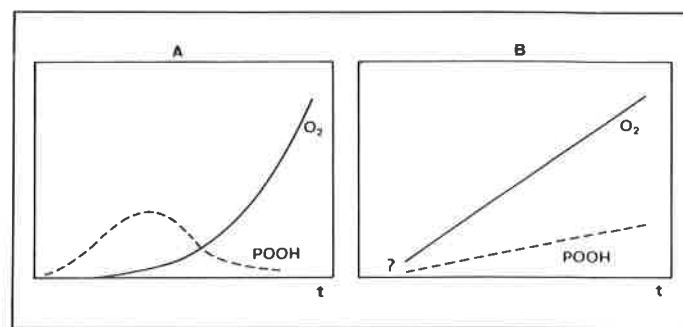


Figure 12. Comparaison de la quantité totale d'oxygène absorbée et évolution de la concentration en hydroperoxyde durant l'autoxydation (A) et la photo-oxydation (B) d'un polymère.

L'autoxydation est un procédé autocatalytique dans lequel les hydroperoxydes sont décomposés plus vite qu'ils ne sont produits. Il existe une période d'induction lors d'une photo-oxydation. La photodécomposition des hydroperoxydes — qui résulte souvent d'une migration suivi d'un transfert d'énergie, les chromophores étant des groupements carbonyle — engendre la création de 2 sites radicalaires sur la chaîne du polymère. La consommation de  $O_2$  et la concentration de POOH augmente donc régulièrement.

effets bénéfiques sur la photodégradabilité des polymères, ou au contraire l'accélérer.

## B) Photo-oxydation. Photodégradation de polymères

Ce sujet est extrêmement important d'un point de vue pratique, puisqu'il a trait au vieillissement des polymères. Il a fait l'objet de très nombreux travaux (4). Il ne peut être question ici de traiter ce sujet à fond. Nous allons essayer de faire une brève synthèse de l'état actuel de la question.

### 1) Polymères saturés.

#### a) Photo-initiation

La majorité des polymères, les polyoléfines, les polyamides, les polyuréthanes, le polychlorure de vinyle, ... n'absorbent pas la lumière solaire ( $\lambda \geq 290$  nm) lorsqu'ils sont purs. Ils ne devraient pas se photodégrader; or, l'expérience montre qu'exposés à la lumière solaire, les polymères industriels deviennent cassants, qu'ils se dégradent. Comment ce phénomène est-il initié, comment se produit-il ?

La photo-oxydation joue-t-elle un rôle dans l'initiation. Ceci est un sujet très controversé (6).

Lors de la synthèse à l'air d'un polymère et de son élaboration, il est extrêmement difficile d'éviter qu'une très légère oxydation se produise. La majorité des polymères, surtout des polymères industriels, contiennent quelques groupements carbonyle.

Si ce groupement possède un hydrogène en  $\alpha$ , l'absorption d'un photon par ce chromophore peut induire une réaction de Norrish II. Par ailleurs, une cétone photo-excitée à l'état triplet peut transférer son énergie à l'oxygène et générer de l'oxygène  $O_2^1\Delta_g$ . L'oxygène singulet ainsi formé peut réagir avec un hydrogène allylique de l'oléfine formée lors de la réaction de Norrish type II et générer ainsi un hydroperoxyde (figure 13).

Il est maintenant prouvé que l'oxygène singulet réagit avec les polymères insaturés, mais, en revanche, que son rôle dans

l'initiation de la photodégradation des polymères saturés du type polyoléfines ou polystyrène est faible sinon nulle (7).

Les réactions de Norrish type I des cétones incluses dans les chaînes ne jouent qu'un rôle minime dans les réactions de photo-oxydation dégradative des polymères peu oxydés au préalable. La production de radicaux par ce procédé (figure 14), qui se fait avec un rendement quantique faible en solution (de l'ordre de  $2 \times 10^{-3}$

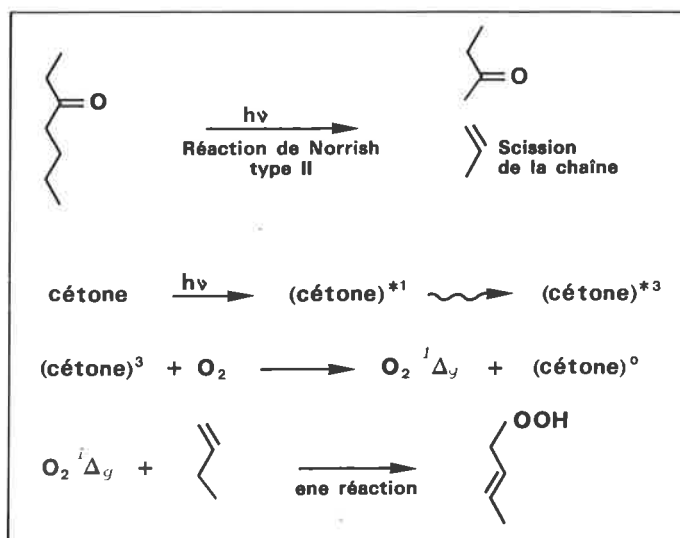


Figure 13. Mécanisme possible de synthèse d'hydroperoxydes, par photoréactions à l'air, de groupements carbonyle inclus dans la chaîne d'un polymère.

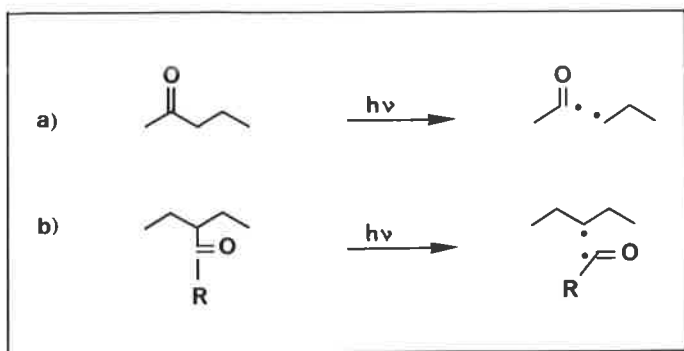
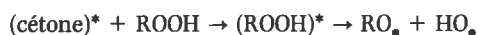


Figure 14. Scission de chaîne par le processus de Norrish type I.

Lorsque l'irradiation a lieu en masse, la réaction de recombinaison est beaucoup plus importante dans le cas a) que dans le cas b). Les petits radicaux diffusent beaucoup plus vite que les gros.

dans le cas des copolymères éthylène-CO à température ordinaire), est très faible pour les polymères en masse à cause de la recombinaison des radicaux par effet de cage. Il en va différemment des groupements carbonyles portés par des chaînes latérales : la faible taille du radical latéral lui permet une bien meilleure diffusion que celle des grandes chaînes.

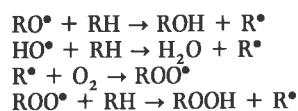
Les hydroperoxydes, groupements très photolabiles, sont probablement les chromophores responsables de la photo-initiation de l'oxydation des polymères saturés. Lorsqu'un polymère est chauffé en présence d'air (lors de sa mise en forme), des hydroperoxydes se forment : le polyéthylène chauffé à 165 °C pendant 10 minutes contient des hydroperoxydes en concentration de l'ordre de  $10^{-2}$  M. Le coefficient d'extinction moléculaire du chromophore hydroperoxyde est très faible au dessus de 300 nm. Il n'est que de  $0,3 \text{ l} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 310 nm. Celui d'une macrocétone aliphatique est de  $30 \text{ l} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , celui de l'acétone de  $50 \text{ l} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à la même longueur d'onde. Lorsque la chaîne polymérique contient à la fois des groupements carbonyles et hydroperoxyde, ce qui est très fréquent, la lumière solaire est essentiellement absorbée par les premiers. Photo-excités, ils transfèrent, comme nous l'avons vu à la fin du chapitre précédent, leur énergie aux hydroperoxydes. La photo-oxydation est ainsi photo-initiée



Dans le cas des polymères relativement oxydés qui contiennent très peu d'hydroperoxydes, mais beaucoup de groupements carbonyle, la réaction de Norrish I joue un rôle prédominant dans l'étape d'initiation.

### b) Mécanisme de rupture des chaînes

La réaction de photo-initiation a conduit à la formation de radicaux libres. Ces radicaux induisent des réactions en chaîne au cours desquelles l'oxygène est fixé sur le polymère. Dans le cas des radicaux libres formés à partir d'hydroperoxydes, on peut écrire les réactions suivantes :



Les hydroperoxydes ne s'accumulent que peu. Ils se photodécomposent en partie :

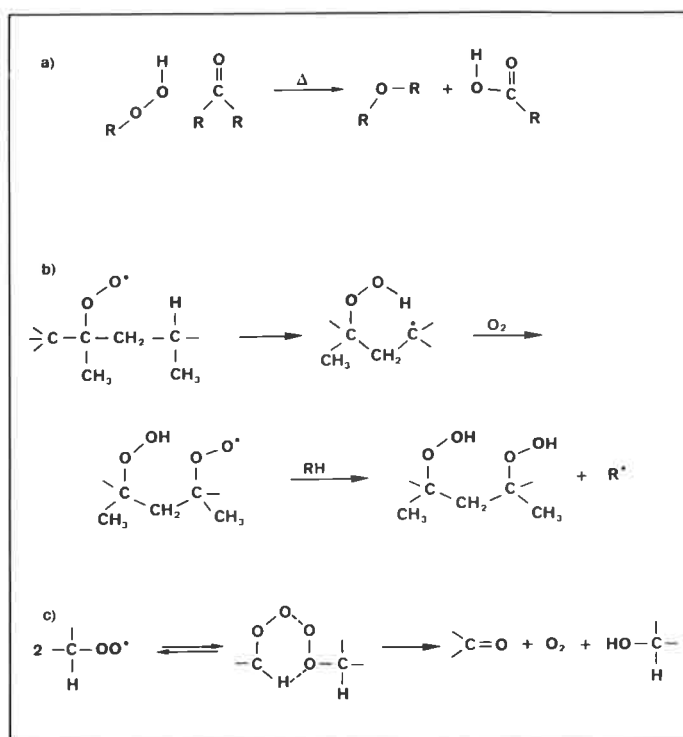
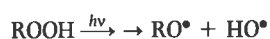
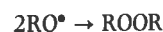


Figure 15.

a) Synthèse d'acide carboxylique par action d'un hydroperoxyde et d'une cétone.

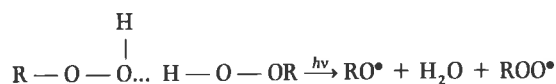
b) Synthèse de 2 groupements hydroperoxydes situés côte à côte. Synthèse de groupement carbonyle par interaction de 2 radicaux hydroperoxydes. Cette réaction ne provoque pas de coupure de chaîne.

Les produits de ces réactions sont l'eau, des alcools et des peroxydes :



Il se forme également des acides carboxyliques suivant la figure 15a.

Des hydroperoxydes peuvent se former côte à côte (figure 15b). Plus de 90 % d'entre eux sont liés par liaison hydrogène, par séquence de deux ou plus. Leur concentration locale peut être élevée. Leur photolyse engendre 2 radicaux :

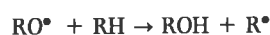


Aucune de ces réactions ne provoque de scission de chaîne. Or ceci se produit, mais comment ?

— par la photodécomposition des hydroperoxydes isolés suivant la figure 16a.

La bonne relation qui existe entre le rendement quantique de scission de chaîne et de formation de groupe acétophénone dans le cas du polystyrène ( $\text{R} = \text{Ph}$ ) est un argument en faveur de ce mécanisme ;

— par ces scissions en  $\beta$  des radicaux alkoxy  $\text{RO}\cdot$  (figure 16b) en matrice rigide cette réaction ne conduit qu'à peu de scissions de chaînes à cause de sa réversibilité (figure 16c). Dans ces conditions, à température ordinaire, la principale réaction des radicaux alkoxy est l'abstraction d'hydrogène



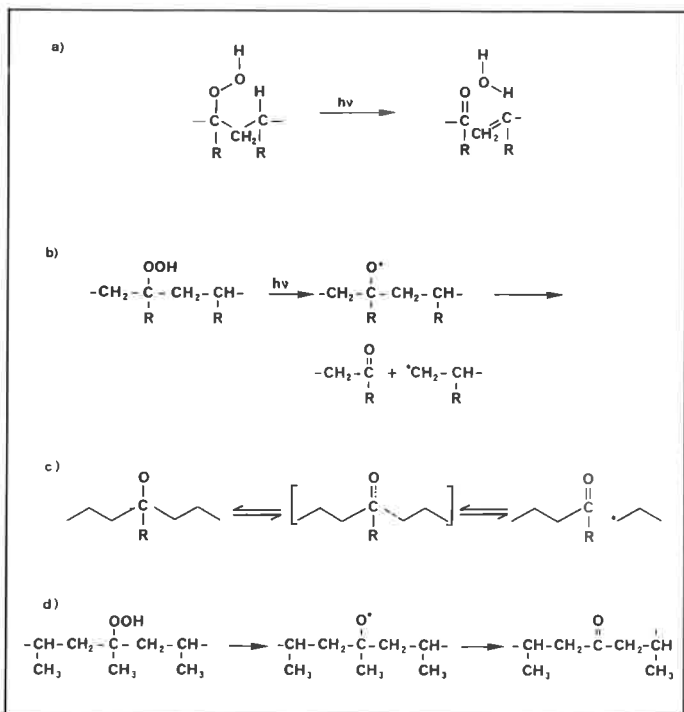


Figure 16.

- a) Photodécomposition de groupement hydroperoxydes isolés conduisant à des ruptures de chaîne.  
 b) Scission en  $\beta$  et élimination de gros radicaux. Sa réversibilité (c), qui est très importante lorsque la réaction se produit en masse, explique que le taux de rupture de chaîne par ce type de réaction est faible.  
 c) Formation de cétone sans rupture de chaîne par scission en  $\beta$  et élimination de petits radicaux.

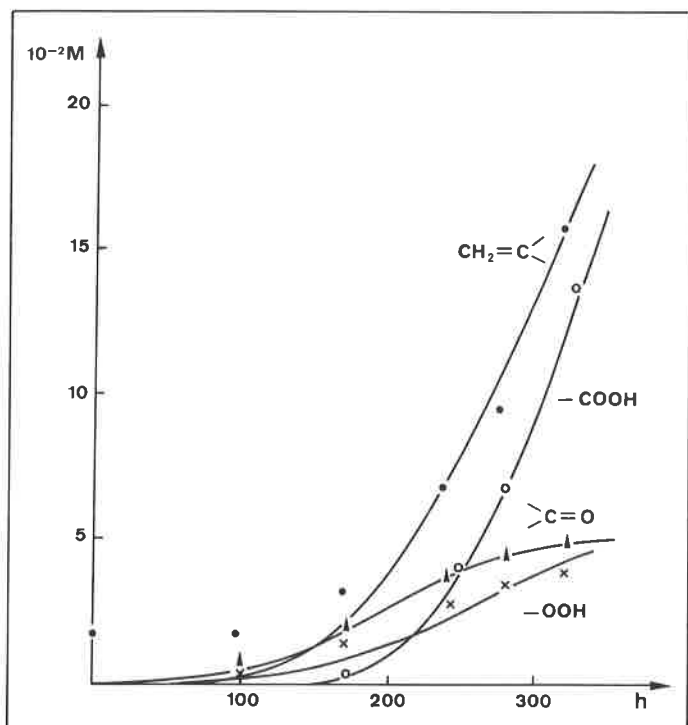


Figure 17. Variation des différents groupements fonctionnels, en fonction du temps d'irradiation à l'air, d'un copolymère éthylène-propylène.

Cependant, des réactions de scission en  $\beta$  ne conduisant pas à des ruptures de chaîne (comme celle de la figure 16d) sont plus probables que celle de la figure 16b. Les petits radicaux diffusent mieux que ceux qui sont volumineux;  
 — par des réactions de Norrish II.

La figure 17 montre la variation de la concentration en les principaux chromophores lors de la réaction de photo-oxydation d'un copolymère éthylène-propylène. Il montre clairement :

- que de nombreux groupements  $\text{CH}_2 = \text{C}$  sont formés (ils peuvent l'être soit par le mécanisme 16a, soit par réaction de Norrish II), du fait qu'il se forme plus d'acide que de cétones,  
 — que la concentration en hydroperoxyde n'augmente pas rapidement en fonction du temps d'irradiation.

La figure 18 donne le mécanisme proposé par Geuskens pour rendre compte de la photo-oxydation de ce copolymère.

CO est formé par réaction de Norrish I

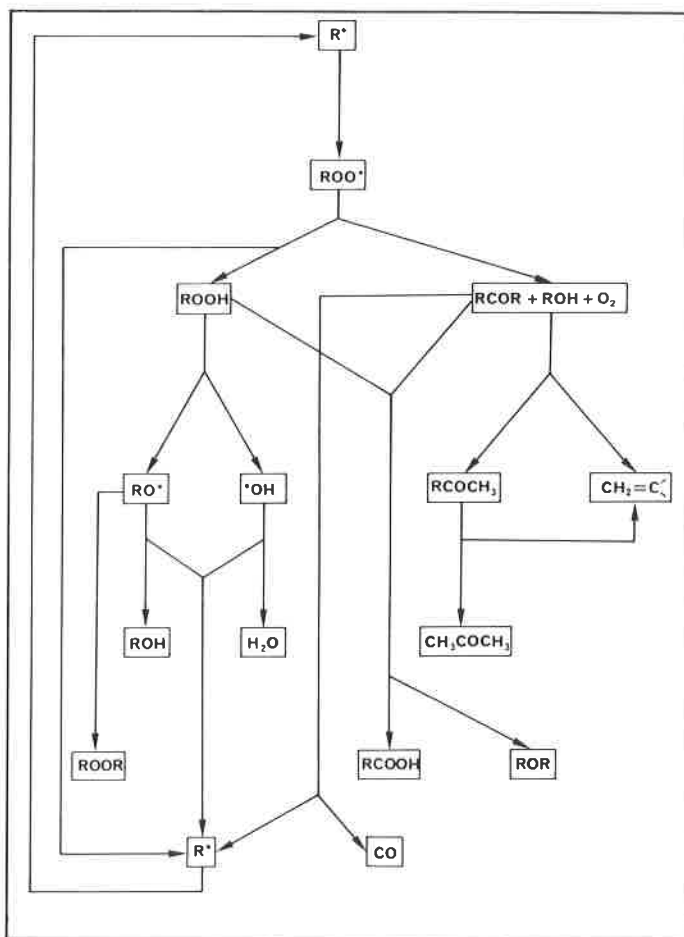
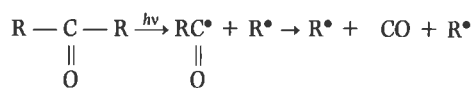


Figure 18. Mécanisme de la photo-oxydation d'un polymère saturé RH, de type polyoléfine.

## 2) Polymères fonctionnalisés (8)

La majorité des polymères fonctionnalisés utilisés couramment n'absorbent pas la lumière solaire ( $\lambda \geq 300 \text{ nm}$ ) en pleine, lorsqu'ils sont purs. Les réactions d'oxydation de ces corps à la lumière ne proviennent donc le plus souvent pas de réactions



photochimiques propres à la macromolécule, mais sont induites par des groupements carbonyles ou par des hydroperoxydes formés lors de leur mise en œuvre. De ce point de vue, ces polymères ne diffèrent pas des polymères saturés (polyoléfines). C'est la raison pour laquelle nous ne détaillerons pas les processus de dégradation des polymères fonctionnalisés purs irradiés dans leur bande d'absorption.

La figure 19 propose un mécanisme pour expliquer le vieillissement à la lumière d'un polyamide.

Lorsqu'ils vieillissent, les polymères deviennent cassants. Ceci est dû à une réticulation des chaînes se produisant par combinaison de radicaux libres formés au cours des processus d'oxydation.

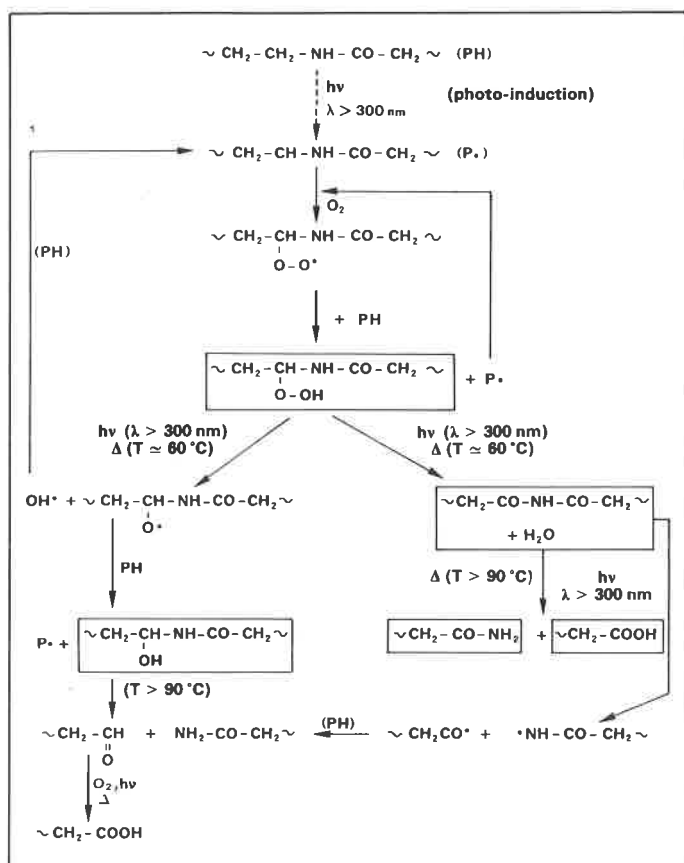


Figure 19. Oxydation thermique et photochimique par une radiation de longueur d'onde supérieure à 300 nm du polyundécamide.

### 3) Stabilisation (9)

La figure 20 donne le spectre du rayonnement solaire arrivant sur terre, en plaine.

La stabilisation d'un polymère, c'est-à-dire sa protection contre les dégradations causées par le vieillissement à l'air et à la lumière, peut être faite de 4 façons différentes :

a) Par l'addition en masse de corps rendant le polymère opaque aux ultraviolets.

Le plus utilisé est le noir de carbone. Son efficacité est supérieure à celle que l'on attendrait s'il ne jouait qu'un rôle d'écran. Il doit jouer également le rôle de piège à radicaux libres.

Les pigments ajoutés aux polymères comme charges peuvent dans certains cas avoir un rôle opposé et activer leur photo-

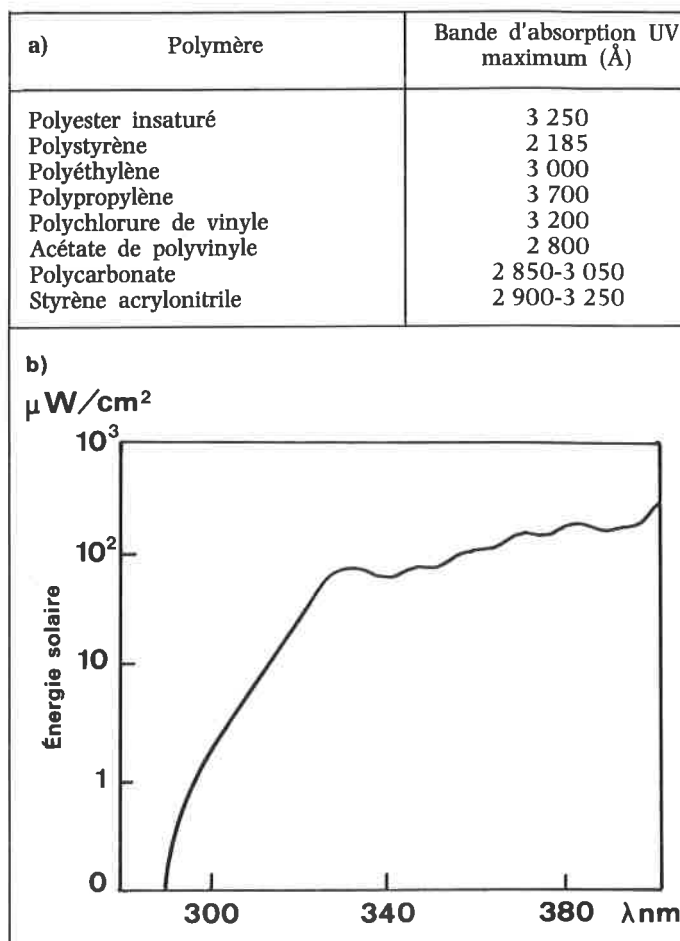


Figure 20.

a) Maximum d'absorption de quelques polymères commerciaux.  
b) Distribution de l'énergie solaire arrivant à la surface de la terre en plaine.

oxydation (10). C'est en particulier le cas de ZnO et de TiO<sub>2</sub> (rutile). La figure 21 résume le processus d'oxydation photocatalysé du polyundécaneamide par l'un de ces pigments.

b) Par l'addition en masse de corps absorbant les U.V. et dégradant l'énergie électronique en énergie thermique sans provoquer la formation de radicaux libres ni des transferts d'énergie.

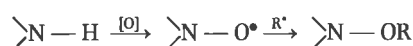
Les corps organiques les plus couramment employés sont ceux qui, tels les orthohydroxybenzophénones, sont le siège de réaction de photo-énolisation. Cette réaction est thermiquement réversible. Le stabilisateur ne se consomme donc pratiquement pas et son effet peut être de longue durée sinon permanent (figure 22).

Certains complexes de coordination peuvent jouer un rôle similaire (11).

c) Par l'addition en masse de pièges à radicaux.

Les amines secondaires peuvent jouer ce rôle (12). Le Tinuvin 770 est particulièrement efficace.

Ces corps sont oxydés en radicaux nitroxydes qui piègent les radicaux :



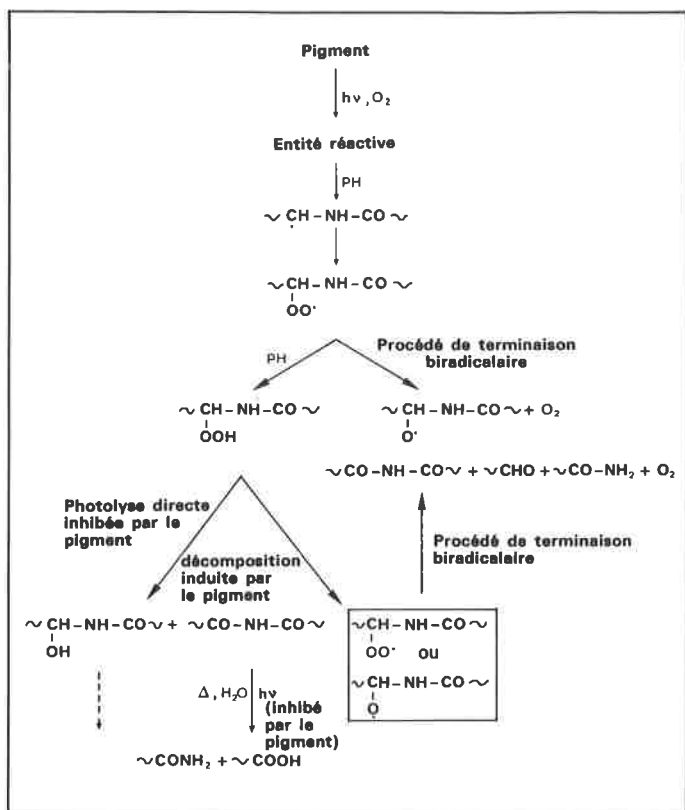


Figure 21. Oxydation du polyundécaneamide PH photocatalysé par un pigment du type ZnO ou TiO<sub>2</sub> rutile.

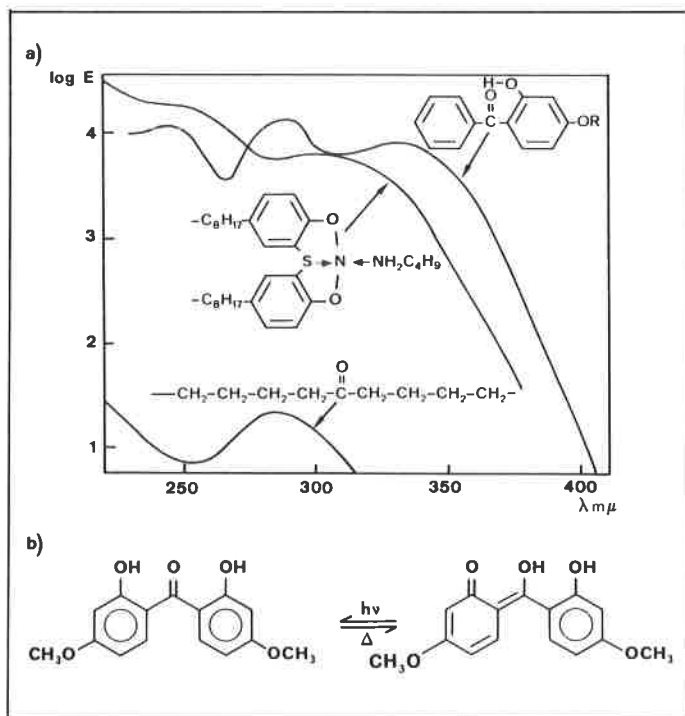
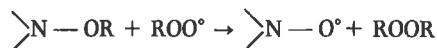


Figure 22. a) Spectre d'un polymère contenant une fonction cétone, de deux stabilisants, pris en solution dans un hydrocarbure. Ces stabilisants absorbent la lumière UV et la transforment en énergie thermique. b) Mécanisme par lequel une *o*-hydroxybenzophénone joue le rôle de stabilisateur.

Les radicaux nitroxydes sont régénérés par des réactions du type :



Le temps nécessaire pour atteindre un stade d'oxydation déterminé — mesuré par l'absorption des groupements carbonyle est multiplié par 10 quand 0,2 % en poids de Tinuvin 770 est ajouté à une polyoléfine. Ce stabilisateur a un comportement particulier : il protège pratiquement complètement le polymère de l'oxydation pendant une période d'induction qui est, grosso modo, proportionnelle à sa concentration, puis il perd de son activité. La vitesse de l'oxydation devient alors identique à celle observée en absence de sensibilisateur. Ceci limite l'intérêt pratique de tels corps.

Les esters de thiodipropionate (ROCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S sont également des antioxydants puissants (réactions thermiques). Ils forment par réaction avec un hydroperoxyde du SO<sub>2</sub>. SO<sub>2</sub> est un catalyseur très efficace de la décomposition thermique des hydroperoxydes. La période d'induction de ces esters soufrés est de l'ordre de 26 à 28 h pour une concentration de 2 × 10<sup>-5</sup> mole/100 g de polymère.

Les phénols (13) sont aussi couramment utilisés comme antioxydants. Ils agissent comme pièges à radicaux et arrêtent les réactions d'oxydation en chaîne. D'autres composés sont également utilisés industriellement (figure 23).

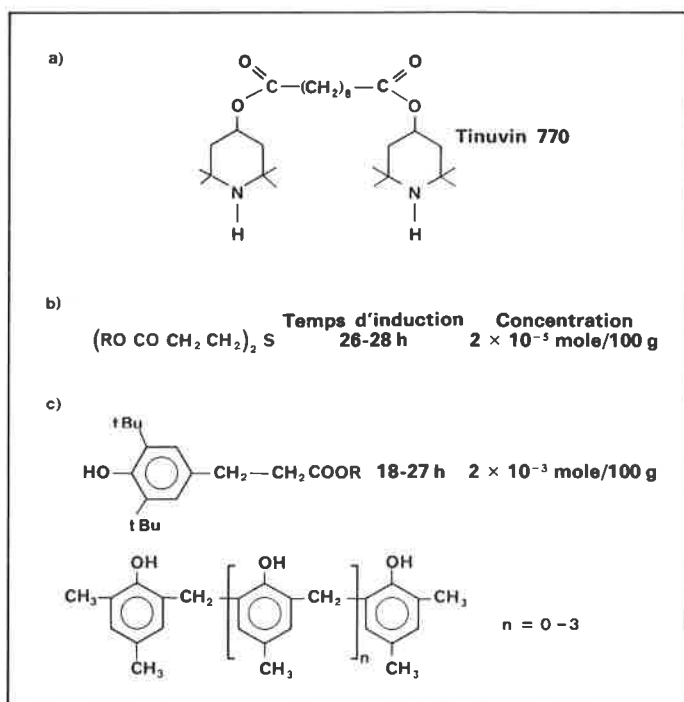


Figure 23. Antioxydants.

a) Amines secondaires encombrées. Oxydées en radicaux nitroxydes, elles agissent comme piège à radicaux et bloquent les réactions d'oxydation à l'air des polymères.

b) Esters de thiodipropionate. Ils réagissent avec les hydroperoxydes en formant SO<sub>2</sub>, qui est un catalyseur très efficace de la décomposition thermique des hydroperoxydes.

c) Phénols utilisés comme antioxydants. Ils piègent les radicaux libres.

d) Par l'addition en masse d'inhibiteur d'état électroniquement excité.

Ceci ne joue que lorsque le polymère absorbe lui-même la lumière. Nous avons discuté de ces questions auparavant. Pour que ces corps rajoutés puissent agir efficacement, il faut qu'ils soient compatibles avec le polymère. Ceci est la limitation essentielle de leur efficacité.

## C) Résines photosensibles (14)

L'utilisation des résines photosensibles s'est énormément développée au cours des dernières décennies.

En 1978, Delzenne évaluait à environ 500 millions de dollars le chiffre d'affaires résultant de la photographie non argentique. Les deux grands domaines d'application des résines photosensibles sont la reprographie (gros tonnage, faible valeur ajoutée) et la fabrication des circuits imprimés pour l'informatique, des puces (petit tonnage, très forte valeur ajoutée).

Les résines photosensibles sont utilisées depuis l'antiquité. Les égyptiens recouvraient les momies de bitume de Judée et les exposaient au soleil. Le bitume contient des molécules de poids moléculaire élevé qui se dimérisent, trimérisent... par irradiation et conduisent ainsi à une résine qui protège la momie. C'est ce même bitume de Judée que Niepce a utilisé vers 1820 pour faire de la reprographie.

Il existe deux types de résines photosensibles :

- des résines dites positives, dans lesquelles la partie irradiée peut être éliminée du support par un solvant, qui est un non-solvant de la résine non irradiée — on fait ainsi, par irradiation, des trous;
- des résines dites négatives, où, à l'inverse, les parties irradiées sont devenues insolubles dans le solvant qui a été utilisé pour étendre la résine sur le support. On fait ainsi des bosses (figure 24).

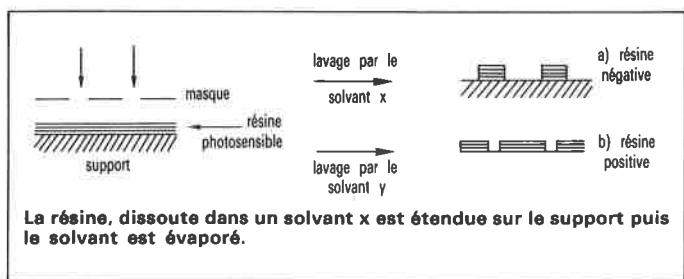


Figure 24. Principes des résines photosensibles :

a) Négatives. Les parties irradiées sont devenues insolubles dans le solvant x. Par lavage la résine est enlevée du support dans les parties non irradiées.

b) Positives. Dans les parties irradiées, une modification de la structure de la résine s'est produite. Les parties irradiées sont devenues solubles dans un solvant y qui est un non solvant des parties non irradiées. Par lavage avec le solvant y, seule est éliminée du support la résine qui se trouvait dans les parties irradiées.

### 1) Systèmes positifs

Les systèmes positifs utilisent le plus souvent des molécules de poids moléculaire élevé, mais non des polymères. Ces molécules voient leur structure transformée par irradiation. On utilise très souvent des  $\alpha$ -diazocétone. Elles sont insolubles dans l'eau. Irradiées, elles sont transformées en cétène par le réarrangement de Wolff. Les cétènes qui donnent des acides par réaction avec l'eau sont solubles dans l'eau alcalinisée. La figure 25 résume ce phénomène et son emploi en photographie. La reprographie « positive » fait également appel à l'emploi simultané d'un sel de diazonium et d'un phénol (figure 26). Il n'y a pas, dans ce cas, création de trous, mais, seules, les parties irradiées ne vont pas être colorées lors du traitement de la plaque par un bain alcalin. Les sels de diazonium y ont été détruits. Ils ne vont donc pas copuler avec le phénol.

La société IBM (figures 25 et 26) vient de mettre au point un procédé positif sans solvant. Il est basé sur l'augmentation de volume des molécules qui se produit lors de la photo-

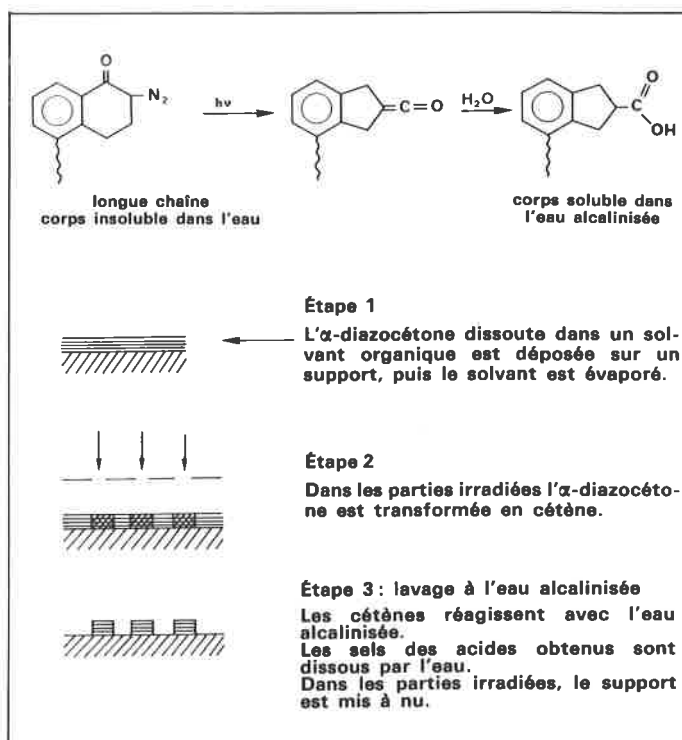


Figure 25. Utilisation d' $\alpha$ -diazocétone pour faire des « trous ». Syste positif.

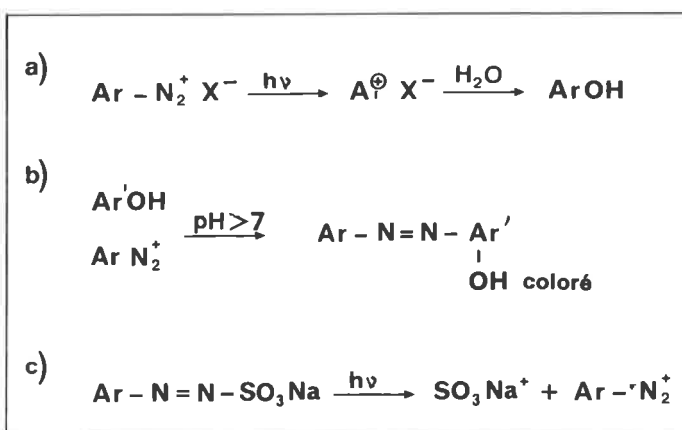


Figure 26.

a) et b) principe du procédé au sel de diazonium. Toutes les parties qui n'ont pas été irradiées vont être colorées lors de l'étape b (procédé positif).

c) et b) principe du procédé au diazosulfonate. Seules les parties irradiées vont être colorées (procédé négatif).

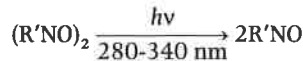
décomposition d'un polymère. Lorsqu'un polymère de type poly(méthylmétacrylate) est irradié à l'aide d'un laser à excimère avec une radiation pulsée de 193 nm de forte intensité, il vole littéralement en éclat. Ceci ne se produisant bien évidemment que sur les parties irradiées, on peut ainsi graver la surface du polymère.

Il existe un procédé de photopolymérisation positif qui allie un photo-amorceur de polymérisation (vide infra) absorbant à une longueur d'onde relativement élevée ( $\lambda \geq 350$  nm) et le dimère d'un composé nitroso qui, lui, n'absorbe que dans la région 280-340 nm (15).

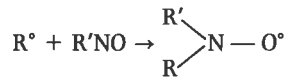
Un rayonnement de  $\lambda \geq 350$  nm sur toute la surface du film sur lequel est déposé le prépolymère provoque la formation de radicaux libres par photodécomposition du photo-amorceur :



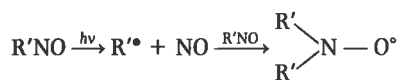
Ces radicaux libres vont initier une polymérisation. Simultanément, un rayonnement de  $280 > \lambda > 340$  nm est envoyé sur des parties particulières du film. Il provoque la dissociation du dimère du composé nitroso :



Les composés nitroso formés réagissant avec les radicaux  $\text{R}^\bullet$



et



en donnant des radicaux nitroxydes stables qui ne sont pas capables d'initier des réactions de polymérisation. Il s'en suit que, dans les zones qui ont subi les 2 irradiations, le prépolymère n'a pas été transformé en polymère. Dans ces zones, ce prépolymère peut être lavé par le solvant qui a servi à déposer le prépolymère en film sur le support. On obtient ainsi une image positive de ce qui a servi à laisser passer sélectivement la radiation de  $280 > \lambda > 340$  nm.

## 2) Systèmes négatifs

Trois méthodes sont employées pour réaliser des résines négatives :  
 — la polymérisation photo-initiée d'un monomère. Si ce monomère est polyfonctionnel, cette polymérisation s'accompagne d'une réticulation,  
 — la photopolymérisation proprement dite,  
 — la photoréticulation.

### a) Polymérisation photo-initiée

#### $\alpha$ ) Photo-amorceurs

La polymérisation initiée par les radiations lumineuses est classique en chimie macromoléculaire. Elle peut être conduite soit en solution, soit en masse, soit à l'état solide. On peut travailler à la température ambiante ou à des températures élevées.

#### Amorceurs de photopolymérisation

Un amorceur de photopolymérisation est une molécule qui produit une espèce active sous l'action d'une radiation de longueur d'onde appropriée. Le tableau 3 suivant donne quelques classes importantes d'amorceurs ainsi que leur domaine de sensibilité.

Tableau 3.

Photo-amorceur	Domaine de sensibilité (en nm)	Exemple type
Composés carbonylés	360-420	éthers de benzoïne acétophénone anthraquinones
Composés soufrés . . . . .	280-400	Arylsulfoxydes
Colorants . . . . .	400-700	Bleu de méthylène Rhodamine

Le « fromage » suivant (figure 27) donne une idée de leur importance relative en 1978.

L'espèce est le plus souvent un radical produit par une réaction de photocouppure comme dans le cas des éthers de benzoïne ou d'autres corps analogues (figure 28).

Des radicaux peuvent être obtenus par arrachement d'un hydrogène d'un solvant hydrogéné par une cétone photo-excitée, du type benzophénone, acétophénone ou anthraquinone. Des couples cétones amines peuvent également être employés (figure 29).

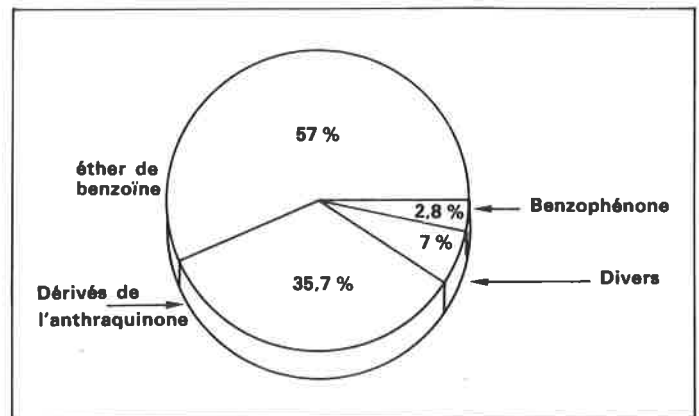


Figure 27. Importance relative en 1978 des différents photo-initiateurs de réactions de polymérisation.

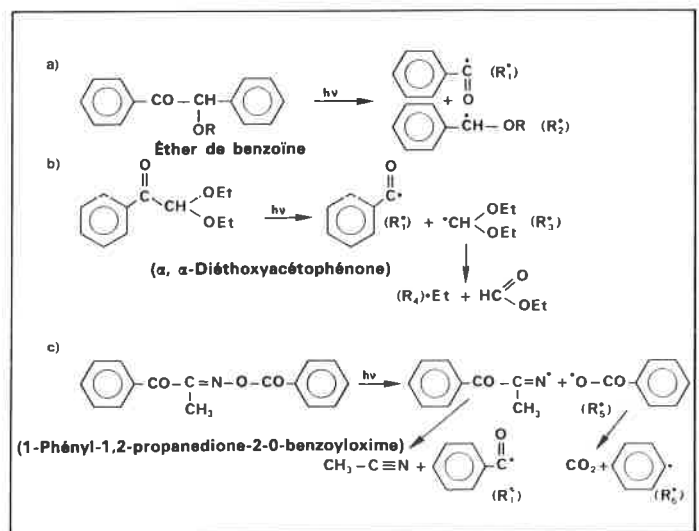


Figure 28. Structure des corps dont la dissociation photochimique monomoléculaire conduit à la formation de radicaux libres capables d'induire des réactions de polymérisation radicalaire.

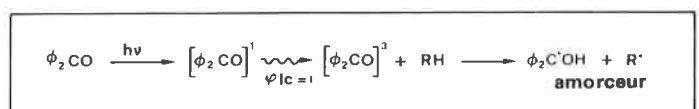


Figure 29. Formation de radicaux libres par abstraction d'hydrogène par un dérivé carbonyle excité dans un état  $n\pi^*$ .

Ces cétones peuvent être photo-excitées en présence d'amines. L'acte primaire de la réaction est, dans ce cas, la formation d'un exciplexe. Il précède le transfert d'hydrogène.

Le schéma suivant (figure 30) résume la façon de former des radicaux à partir de l'excimère de la cétone de Michler ou d'exciplexes formés par interaction de ce corps avec une autre cétone.

Des couples colorants (bleu de méthylène)-ion sulfinate peuvent également engendrer des radicaux libres (figure 31).

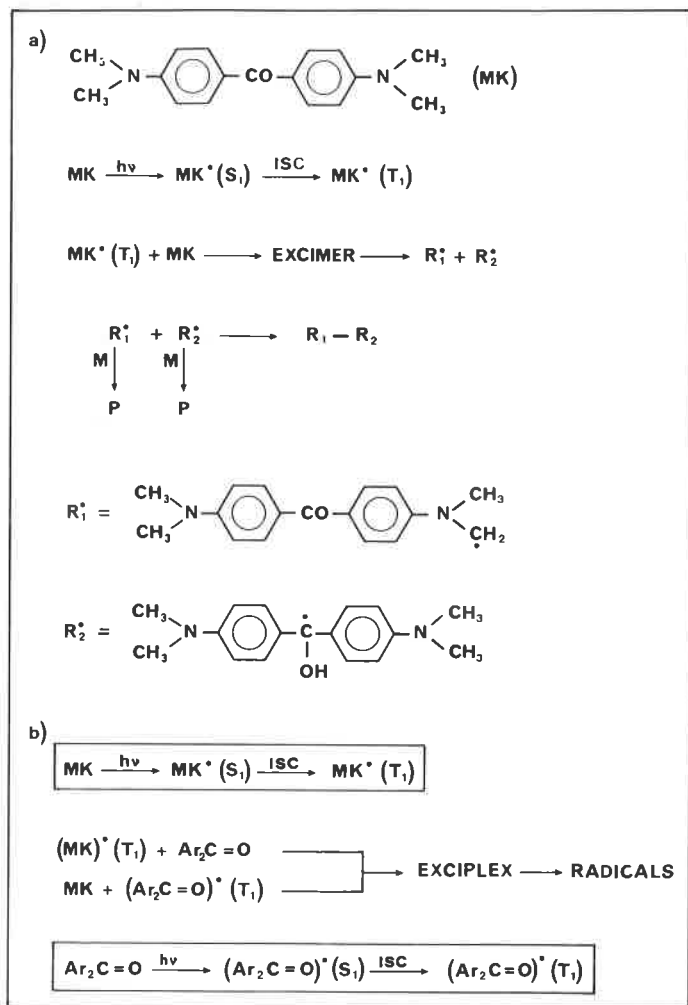
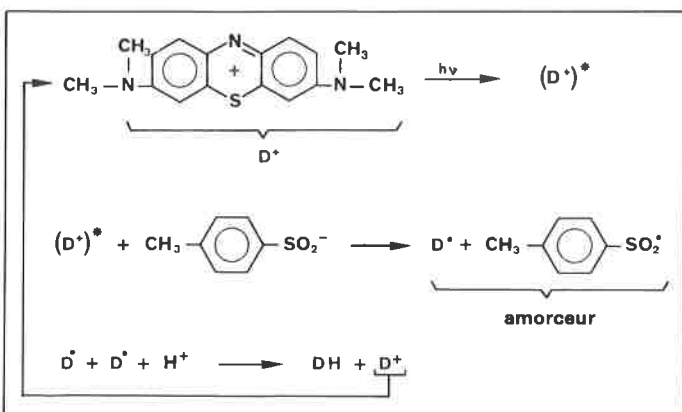


Figure 30. Formation de radicaux libres à partir de la cétone de Michler.

a) Irradiée seule. Il y a intervention d'un excimère.

b) Irradiée en présence d'une autre cétone. Il y a intervention d'un exciplexe.



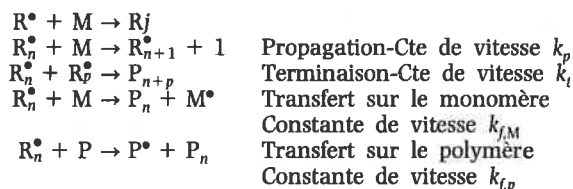
Des aryls sulfoxydes, et en particulier le diphenylsulfoxyde, conduisent également à des radicaux libres par irradiation.

L'intérêt des éthers de benzoïne et des dérivés carbonyle, comme l'acétophénone, est que le processus de photocoupage ou de photo-abstraction d'hydrogène se fait avec un rendement quantique élevé et que les radicaux primaires obtenus ont une très grande efficacité comme amorceurs de polymérisations. De plus, l'oxygène ne semble pas jouer de rôle primordial dans cette étape photochimique de départ. Cependant, la présence d'oxygène est très importante et son rôle dans l'étape de propagation de chaîne sera examiné plus loin.

## β) Polymérisation radicalaire (16)

Schéma général

Partant d'un radical noté  $R^*$  et d'un monomère  $M$ , la polymérisation radicalaire s'écrit classiquement :



A partir de ces équations, la vitesse de polymérisation  $V_p$  et la moyenne en nombre du degré de polymérisation  $\overline{DP}_n$  s'écrivent respectivement :

$$V_p = k_p[M][R^*]$$

$$\overline{DP}_n = \frac{k_p[M][R^*]}{k_t[R^*]^2 + k_{fM}[R^*][M] + k_{fp}[R^*][P]}$$

Ce schéma peut être discuté en considérant tout spécialement les propriétés nécessaires à l'obtention d'un bon revêtement polymère.

a) Le degré de polymérisation  $\overline{DP}_n$  est régi par les valeurs  $E_p$  et  $E_t$  de l'énergie d'activation des réactions de propagation et de terminaison. Dans le cas général  $E_p > E_t$  et lorsque la température croît,  $\overline{DP}_n$  diminue. Aux températures peu élevées utilisées lors de la photopolymérisation de films, un poids moléculaire important pourra être obtenu. Cependant, dans le cas examiné, les macromolécules ne forment pas un réseau insoluble. Une telle structure, nécessaire pour assurer une bonne résistance aux solvants organiques et à l'eau, exige l'addition d'un monomère di- ou polyfonctionnel. Un monomère di- ou polyfonctionnel peut être utilisé seul. C'est-à-dire sans monomère monofonctionnel. Le taux final de conversion  $T_f$  qui peut être obtenu dans un film dépend beaucoup du monomère, ou du mélange de monomères de départ :

- pour un monomère monofonctionnel  $T_f = 100\%$ ;
- pour un monomère difonctionnel  $T_f = 65\%$ ;
- pour un monomère trifonctionnel  $T_f = 45\%$ .

Plus la fonctionnalité du monomère (ou du mélange de monomères) est élevée, plus le réseau est rigide et plus ses pores sont petits. Un réseau très rigide est évidemment cassant. De plus, si un grand nombre de doubles liaisons n'ayant pas réagi est présent dans le réseau, son inertie chimique est fortement diminuée. La présence d'un solvant permet d'améliorer un peu cette situation; cependant pour des raisons économiques et écologiques évidentes, il est souhaitable de développer des mélanges de monomères liquides qui ne nécessitent pas la présence d'un solvant. L'utilisation de prépolymères liquides est tout indiquée. Un tel

## Figure 31. Photo-amorçage à l'aide de colorants.

Exemple : Couple bleu de méthylène,  $D^+$ , ion *p*-toluène sulfinate. Il se produit une réaction photochimique au cours de laquelle cet anion est oxydé en radical.

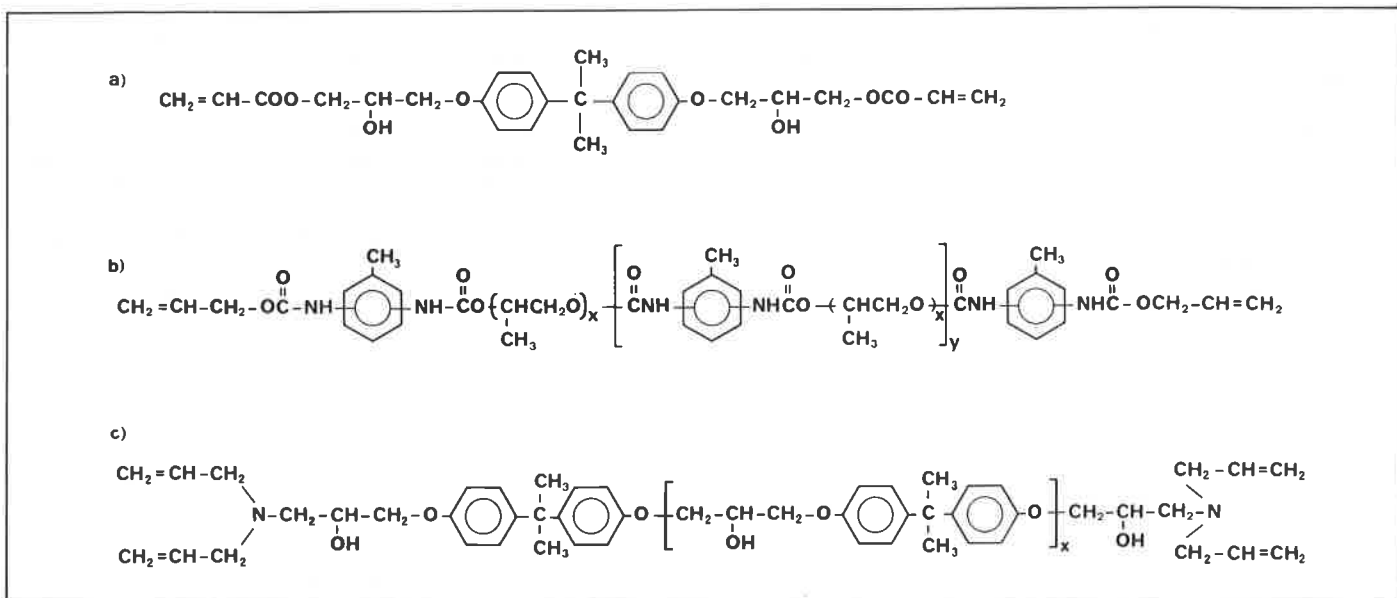


Figure 32. Exemples de polymères liquides utilisés dans les réactions de polymérisation photo-initiées.

- a) Diacrylate de bis phénol A diglycidyléther.  
 b) Diène de poly(étheruréthane) — Élastomère.  
 c) Époxytétraène. La présence à chaque extrémité de deux groupements vinyliques fait de ce corps un agent de réticulation.

prépolymère peut être un composé très élaboré comme un diacrylate de bis phénol A et d'éther diglycidique : ou le diène de poly(étheruréthane) (figure 32).

L'époxytétraène conduit à un système réticulé.

b) La vitesse de la polymérisation dépend de la valeur de la constante de propagation  $k_p$ . Les valeurs du tableau 4 suivant montrent clairement l'intérêt des acrylates qui sont maintenant d'un usage courant dans l'industrie des peintures.

Une bonne vitesse de polymérisation peut être obtenue en utilisant un éther de benzoïne comme photo-amorceur pour polymériser un monomère (ou un prépolymère) acrylique mono- ou poly-fonctionnel. Un avantage intéressant des photo-amorceurs est la possibilité de produire une concentration élevée de radicaux à température ambiante.

#### Rôle de l'oxygène

L'oxygène a toujours un rôle inhibiteur et sa présence diminue fortement la vitesse de polymérisation. Si la polymérisation a lieu au sein d'un film mince, la vitesse de diffusion de l'oxygène à la surface du film est très grande et tout le volume du film est saturé d'oxygène.

Pour certains monomères, des dérivés d'uréthanes en particulier, l'étape de propagation de la chaîne est peu sensible à la présence d'oxygène. Un procédé « astucieux », mis au point par J. Faure et C. Decker (17), permet de consommer l'oxygène dissous dans le film avant l'amorçage de la photopolymérisation d'un monomère acrylique. Un processus en deux temps est réalisé. Dans un premier temps, le bleu de méthylène (BM) est utilisé pour réaliser, grâce à un « flash » (500-800 nm, 20 à 1 200  $\mu$ s), l'oxydation photosensibilisée du 1,3 diphénylisobenzofuranne additionné au monomère. L'oxygène est consommé en une milliseconde. Ce temps est inférieur au temps mis par l'oxygène extérieur pour diffuser à travers le film. Dans ces conditions, la polymérisation radicalaire du monomère acrylique peut être amorcée par un « flash » ultraviolet, grâce à un amorceur comme l' $\alpha$ - $\alpha$ -diméthoxy  $\alpha$ -acétophénone. La polymérisation radicalaire n'est plus affectée par l'oxygène et le

Tableau 4.

Monomère	$k_p$ à 25 °C (1 mole <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
Styrène . . . . .	19
Méthacrylate de méthyle . . . . .	143
Acétate de vinyle . . . . .	1 000
Acrylate de méthyle . . . . .	1 580
Acrylate de butyle . . . . .	2 100
Acrylamide . . . . .	18 000

rendement quantique  $\phi = 30$  obtenu est tout à fait comparable à la valeur  $\phi = 45$  relative à la photopolymérisation conduite en l'absence totale d'oxygène (figure 33).

Dans l'industrie, on élimine souvent l'oxygène des films avant polymérisation en laissant ces films en atmosphère désoxygénée (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>).

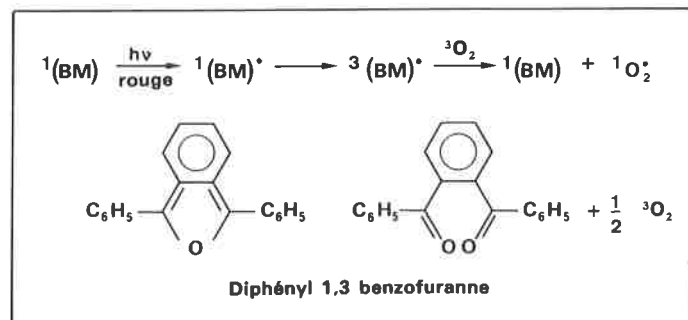


Figure 33. Méthode photochimique permettant de consommer l'oxygène présent dans un film en un temps de l'ordre de 10<sup>-3</sup> s.



### Problèmes liés à l'épaisseur des films ou à la présence de pigments

Ces réactions de polymérisations photo-initiées servent très souvent à fabriquer des films de polymères.

Étant donné l'absorption ultraviolette par les photo-amorceurs et les monomères eux-mêmes, si l'épaisseur du film est trop grande, son irradiation ne peut pas être totale. Si des pigments sont présents, ce problème devient de première importance. Il est nécessaire d'employer des photo-amorceurs qui soient actifs dans un domaine de longueur d'onde où l'absorption des pigments est faible. Par exemple, les dérivés de la thioxanthone absorbent près de la frontière d'absorption du rutile,  $\text{TiO}_2$ , la benzanthrone absorbe dans le visible. Ces photo-amorceurs peuvent être utilisés pour amorcer des polymérisations en présence de  $\text{TiO}_2$ .

Une bonne adhésion du film sur son support n'est obtenue que si les radiations pénètrent jusqu'au support lui-même. Les macroradicaux mis en jeu dans la polymérisation peuvent aisément extraire un atome d'hydrogène du support, ce qui provoque des réactions de recombinaison avec ce dernier. De bonnes propriétés adhésives résultent d'un tel type de réactions qui sont spécialement faciles si le support est cellulosique.

Ces problèmes liés à l'épaisseur du film et à la présence de pigments disparaissent complètement si des faisceaux d'électrons sont utilisés. Cependant le mécanisme d'action des électrons est tout à fait différent. Les espèces actives, ions ou (et) radicaux, sont produites au sein du film sans aucune sélectivité. Des réactions de polymérisation, de dégradation et de réticulation ont lieu simultanément. Dans de nombreux cas, les réactions de réticulation sont favorisées, elles ont lieu à la fois au sein du film et à l'interface film/support. Si on utilise un prépolymère de viscosité élevée, l'irradiation aux électrons peut donner simultanément une bonne réticulation et une bonne adhésion sur le support. Cette technique est d'un grand intérêt pour les encres d'imprimerie. Cependant les rayons X ou gamma peuvent être utilisés de la même manière.

### γ) Polymérisation cationique

Il existe également toute une série de corps qui, par irradiation, sont transformés en des corps qui sont des catalyseurs de polymérisation cationique.

Ces corps peuvent être des sels de diazonium et par exemple servir à amorcer par photo-initiation des polymérisations d'époxydes. Photolysés, ils libèrent des acides de Lewis. Leur taux de conversion est élevé. Il existe de plus un grand choix de composés utilisables (figure 34).

Des sels de diaryliodonium peuvent également être utilisés. Par irradiation ils libèrent des hydracides. Leur photosensibilisation par des colorants permet d'étendre vers le visible leur domaine d'utilisation (figure 35).

L'intérêt des réactions de polymérisation cationique est qu'elles ne présentent pas de phénomène d'inhibition par l'oxygène comme c'est le cas pour les systèmes à initiation radicalaire.

### b) Photopolymérisations vraies

Les photopolymérisations vraies sont des réactions où chaque étape de l'allongement de la chaîne nécessite un photon, fait appel à une réaction photochimique pour se produire.

La sensibilité de ces types de système, dans lesquels le rendement quantique est au maximum de 1, est évidemment très inférieure à celle des réactions de polymérisation photo-induites qui font appel à des réactions en chaînes, et qui peuvent avoir, elles, des rendements quantiques très élevés.

Ces réactions de photopolymérisation vraies peuvent se produire

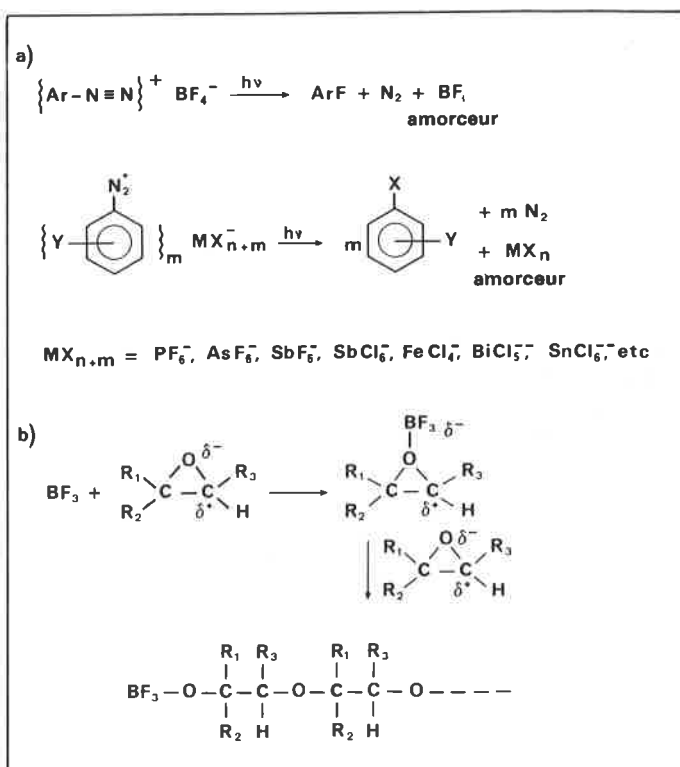


Figure 34.

a) Synthèse d'un amorceur de polymérisation cationique-acide de Lewis par irradiation d'un sel de diazonium.  
b) Exemple d'une telle polymérisation.

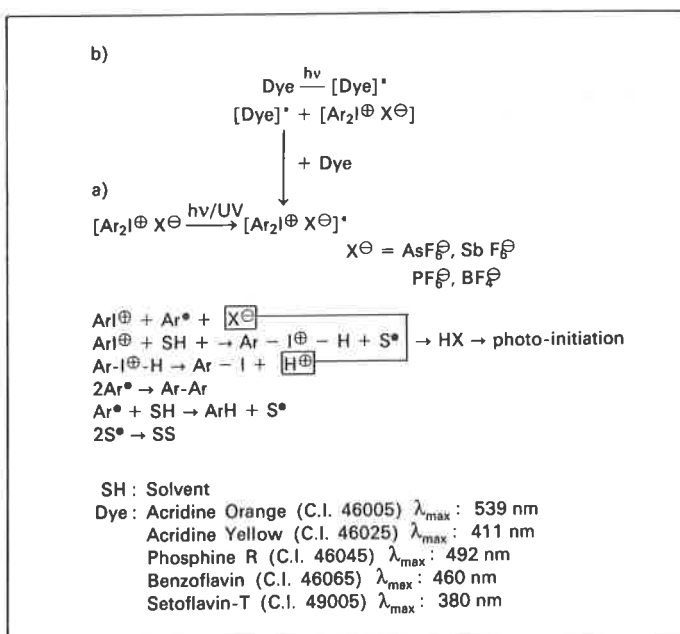


Figure 35. Formation photochimique d'initiateurs cationiques (hydracide) à partir de sels de diaryliodonium :

a) non sensibilisée, b) photosensibilisée.

aussi bien à l'état liquide que dans une matrice amorphe ou à l'état cristallin.

On utilise pour effectuer ces photoréactions des systèmes bi-fonctionnels. Citons comme exemples :

α) Réduction de *p*-dibenzoylbzène par un alcool. Ces réactions de recombinaison de radicaux cétyle ont surtout lieu en solution, le solvant étant l'agent réducteur (figure 36).

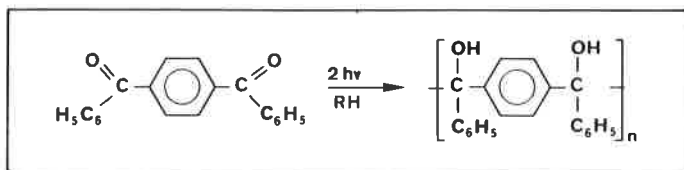


Figure 36. Photopolymérisation directe de *p*.dibenzoylbzène.

La chaîne se forme par combinaison des radicaux cétyle formés par photoréduction de chaque groupement carbonyle avec le solvant RH.

β) Réactions provenant de photo-addition [2 + 2] de groupements éthyléniques ou acétyléniques de composés bi-fonctionnels :  
— photopolymérisation directe de bis maléimides (figure 37);

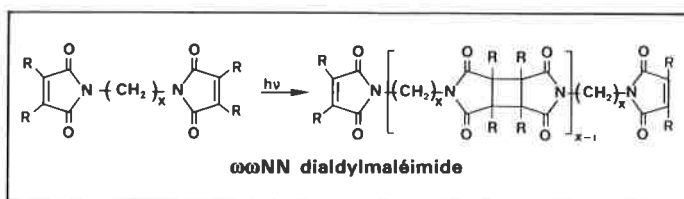


Figure 37. Photopolymérisation directe des bis maléimides.

Intérêt : polymérisation pouvant avoir lieu facilement dans des conditions très différentes :

- état liquide (masse ou solution),
- dans une matrice amorphe,
- dans l'état cristallisé.

— photopolymérisation directe de l'acide *m*.phénylène diacrylique à l'état cristallin (figure 38).

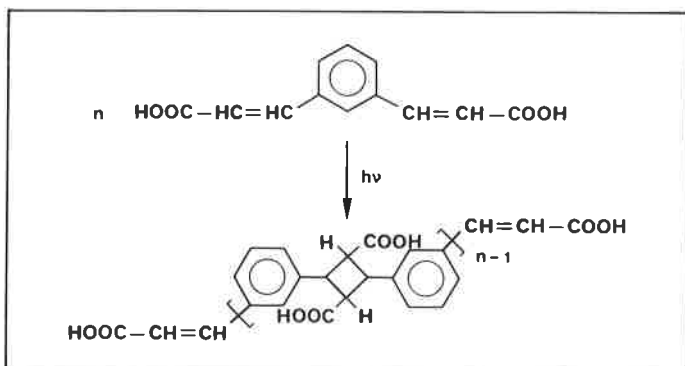


Figure 38. Photopolymérisation directe à l'état cristallin de l'acide *m*.phénylènediacrylique.

Le divinyl 2-5 pyrazine conduit également à des chaînes par photopolymérisation :

— photopolymérisation à l'état cristallin de corps possédant des triples liaisons  $C \equiv C$  conjuguées. On obtient ainsi des systèmes colorés. Ces réactions de dimérisation n'ont lieu que si les diynes sont dans des plans parallèles.

Si, après irradiation, on chauffe le film au-dessus du point de fusion du monomère, on détruit l'arrangement cristallin.

Si, par refroidissement, cet arrangement ne se refait pas — et il ne se refait que très rarement —, il ne sera plus possible de provoquer de photopolymérisation, donc de colorer par une nouvelle irradiation ces parties qui n'ont pas été irradiées avant la fusion. On dit que l'on a fixé par fusion les parties non irradiées (figure 39).

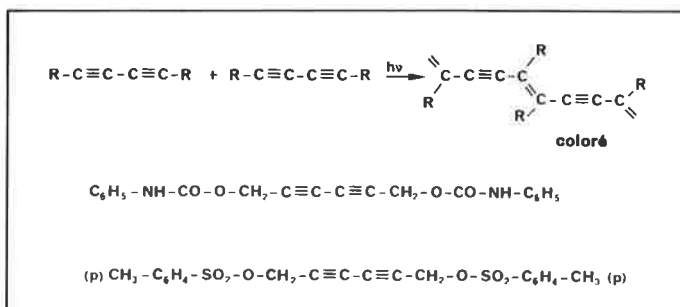


Figure 39. Schéma général des réactions de photopolymérisation directe de diènes conjugués et structure de corps utilisés dans ce type de réaction. Ces réactions se font à l'état cristallin et nécessitent pour avoir lieu que les plans des diènes soient parallèles. On peut « fixer » les parties non irradiées par fusion des cristaux de monomères.

γ) Réactions de Paterno-Buchi de *p*.dibenzoylbzène en présence de furanne (figure 40).

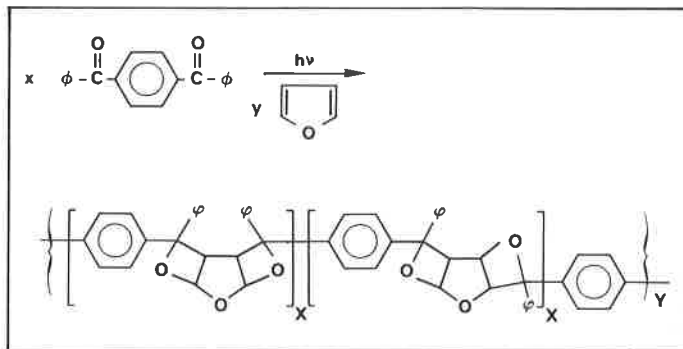


Figure 40. Réaction de photopolymérisation directe du couple *p*.dibenzoylbzène-furanne. La formation de la chaîne est provoquée par une série de photoréaction de Paterno Buchi.

### c) Photoréticulation

Les photoréticulations de chaîne peuvent être effectuées de deux façons différentes :

α) Par réaction photochimique d'un corps, le plus souvent bi-fonctionnel, avec des motifs de la chaîne.

Citons comme exemple :

- L'emploi de bis maléimides pour ponter des chaînes de polystyrène (figure 41).
- L'emploi de bis azides qui par irradiation sont transformés en bis

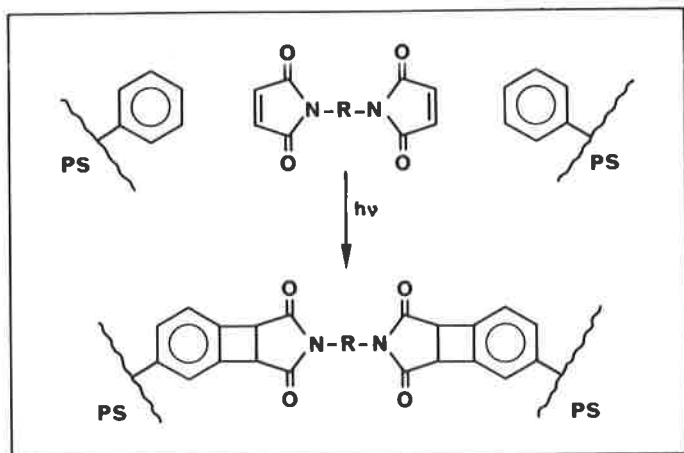


Figure 41. Photoréticulation de deux chaînes de polystyrène par un bis maléimide. La sensibilité de la réaction est très médiocre. Les temps d'irradiation doivent être très longs.

nitrènes qui donnent quand ils sont obtenus à l'état singulet des réactions d'insertion dans la liaison C—H et d'addition sur des doubles liaisons C = C et quand ils sont obtenus à l'état triplet des réactions d'addition sur des doubles liaisons C = C et l'arrachement d'hydrogène. Les radicaux formés en se recombinant induisent eux aussi des réticulations (figure 42).

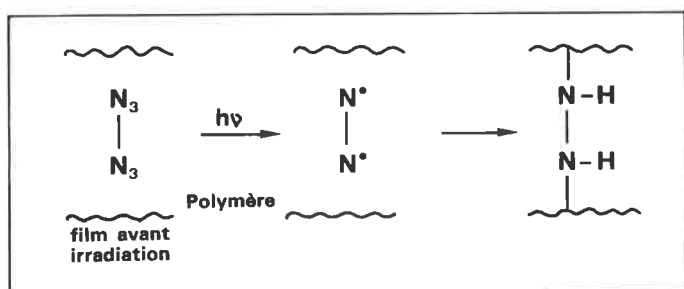


Figure 42. Photoréticulation de polymères à partir de composés contenant deux groupements azides.

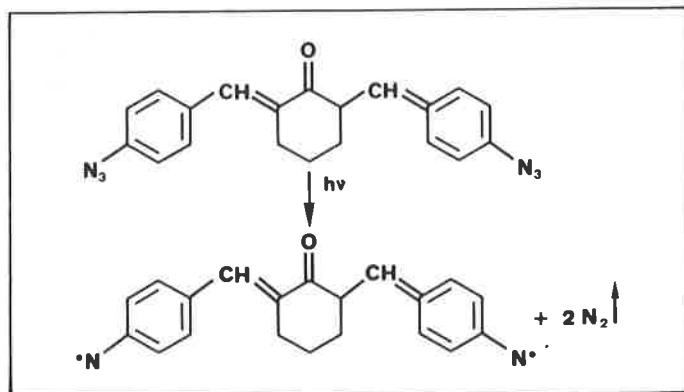


Figure 43. Structure d'un bisazide induisant des photoréticulations de chaînes de polymères.

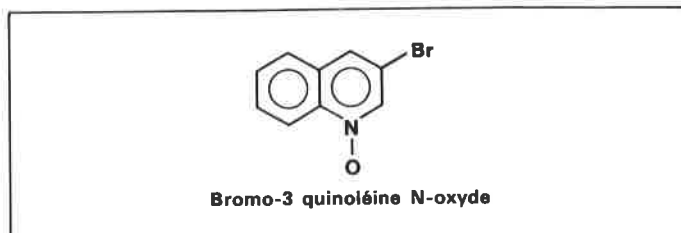
Le 2,6 bis(4'-azidobenzylidène) cyclohexanone est transformé par irradiation en bis nitrène.

La figure 43 donne la structure d'un bis azide utilisé à cet effet.

• Amine N-oxydes.

Les amines N-oxyde du type pyridine N-oxyde, irradiés à l'état triplet sont le siège d'une réaction de rupture de la liaison ylturique N—O. L'oxygène ainsi libéré arrache des hydrogènes provoquant la formation de radicaux.

Leur recombinaison induit des réticulations de chaînes de polymères aussi bien en solution qu'à l'état de film. Le composé le plus actif est la bromo-3 quinoléine N-oxyde (18).



β) Par réactions photochimiques de groupements portés par les chaînes des polymères.

— Groupements type cinnamate-pontage par photo-addition [2 + 2] de liaisons éthyléniques.

Ce sont des systèmes qui sont, et de loin, les plus employés pour obtenir des systèmes négatifs. Ils reposent pour la plus grande majorité d'entre eux sur la photodimérisation de l'acide cinnamique.

La figure 44 illustre ce type de photoréticulation.

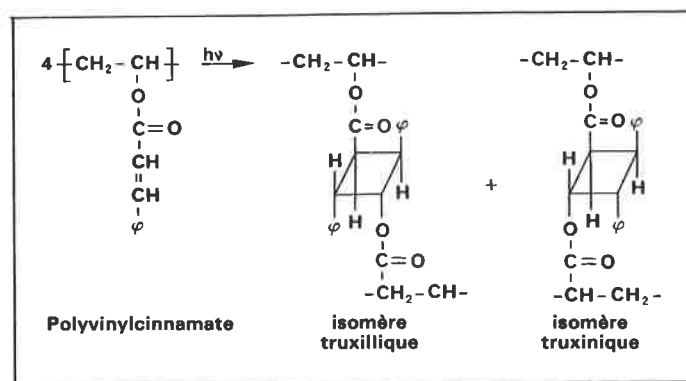


Figure 44. Réaction de photoréticulation de l'acide poly(vinylcinnamique).

De très nombreux polymères ou copolymères contenant des groupements cinnamates, cinnamildèneacétique, chalcone ou autres ont été synthétisés. Ils sont tous le siège de réactions de photoréticulations.

La figure 45 donne la structure de quelques monomères vinyliques utilisés pour synthétiser ces polymères ou ces copolymères. C'est le plus souvent par polymérisation cationique que sont obtenues les chaînes polymériques à partir de ces monomères. Ces polymérisations évitent l'intervention des doubles liaisons des substituants.

D'autres motifs que des groupements cinnamate ou dérivés peuvent également être utilisés. La figure 46 montre un polymère qui se photoréticule par dimérisation d'une fonction imide.

De très nombreux travaux ont été effectués pour augmenter la

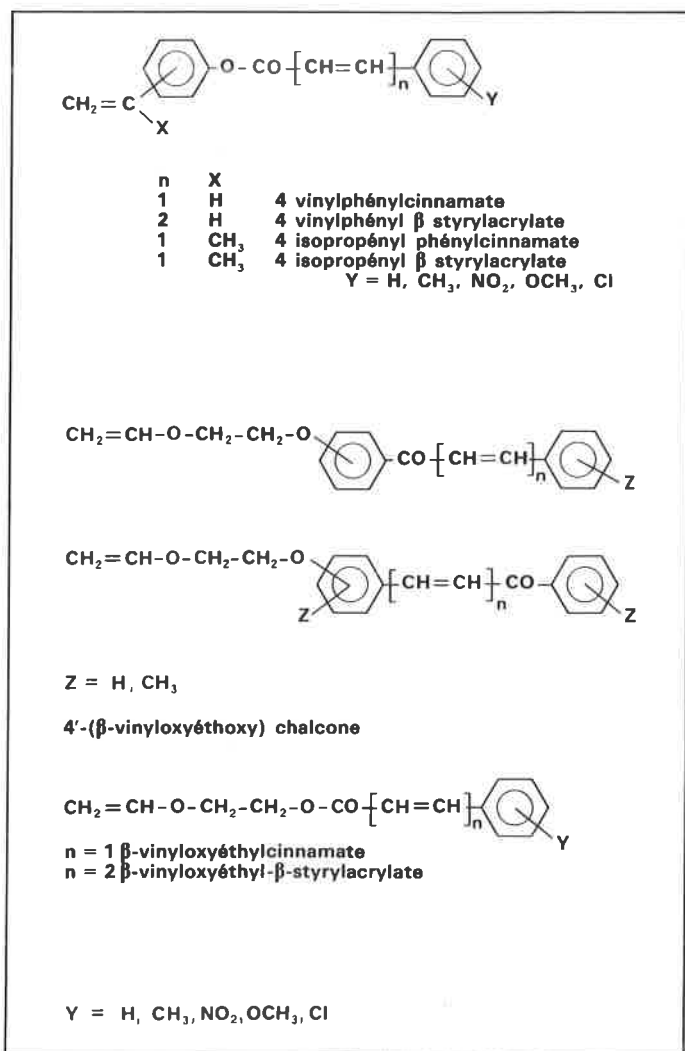


Figure 45. Structure de quelques monomères utilisés pour synthétiser des polymères ou des copolymères de type cinnamate, ou dérivés, photoréticulables.

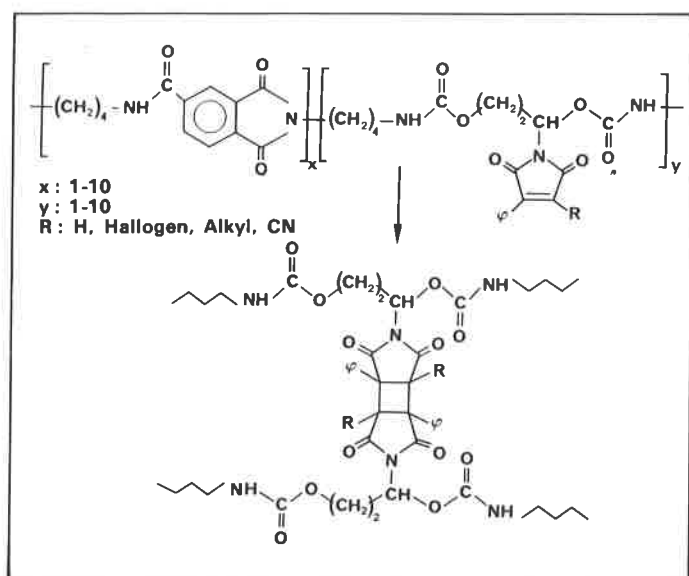


Figure 46. Photoréticulation d'un prépolymère par photocycloaddition [2 + 2] de groupements malimide.

sensibilité de films de ces polymères et pour déplacer vers le visible leur zone d'absorption (19), on ajoute industriellement des photosensibilisateurs (10 % en poids en moyenne) en masse au polymère que l'on veut réticuler.

La figure 47 suivante montre les domaines d'absorption d'un certain nombre de systèmes couramment utilisés.

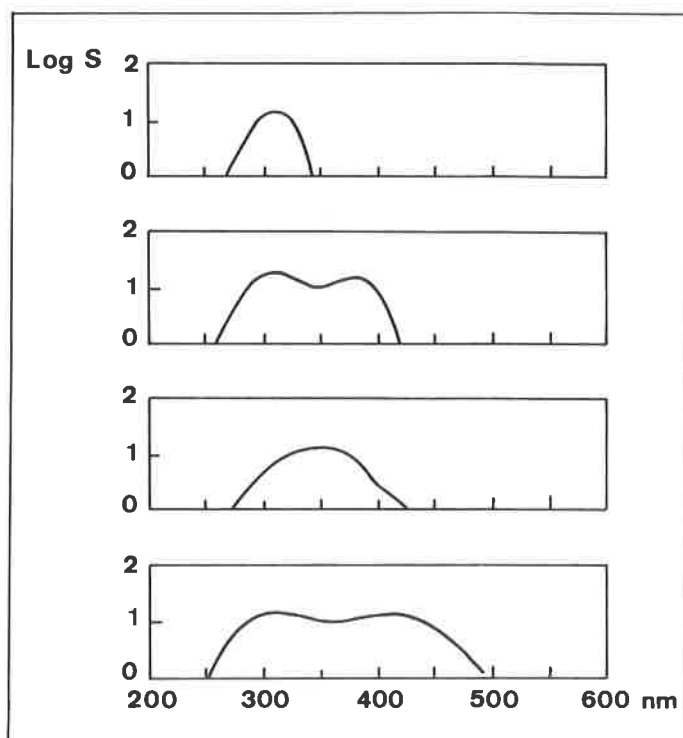


Figure 47. Sensitogramme de polymères photoréticulables :

- poly(vinylcinnamate) non photosensibilisé,
- poly(vinylcinnamate) sensibilisé par la cétone de Michler,
- poly(vinylcinnamylidène acétate) non photosensibilisé,
- poly(vinylcinnamylidène acétate) sensibilisé par la 9-10 phénanthrénequinone.

Les réactions de photo-addition [2 + 2] type acide cinnamique sont le plus souvent des réactions de triplet. Un des meilleurs sensibilisateurs est le « BN » mis au point par la société Kodak. La figure 48 donne sa structure et son spectre d'absorption. L'intervention de pontage radicalaire lors de ces réactions de photoréticulation ne peut néanmoins être exclue.

La présence d'un bromure de pyridinium augmente considérablement la photosensibilité des composés. C'est ainsi que des polymères contenant des groupes cyanocinnamylidène pyridinium ont, en l'absence de photosensibilisateur, une photosensibilité supérieure aux produits commerciaux (Kodak KPR, Kodak PE 4125) qui sont, eux, photosensibilisés (20) (figure 49).

— Groupement conduisant à un oxène, un carbène ou un nitrène par irradiation.

D'autres chromophores que des cétones éthyléniques peuvent être employés pour induire des photoréticulations de chaînes. C'est en particulier le cas du groupement pyridine N-oxyle (21) ou du groupement dicyanométhylure de pyridinium (22) (figure 50), ou de groupement azides (figure 51).

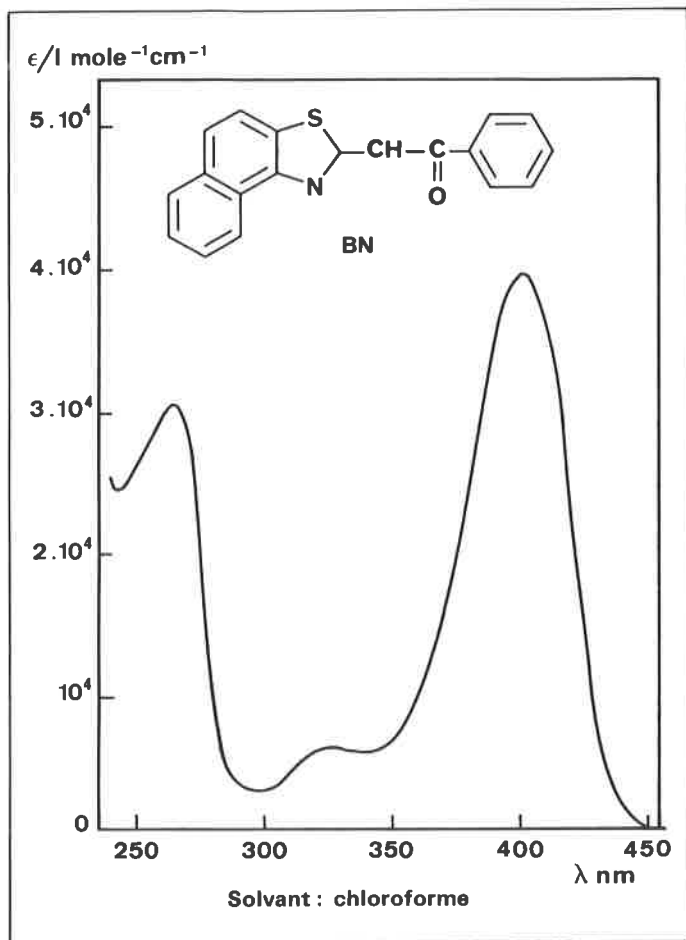


Figure 48. Spectre UV du N-méthyl-2 benzoyl- $\beta$  naphthathiazoline, qui est l'un des meilleurs photosensibilisateurs des réactions de photoréticulation des polymères du type acide poly(vinylcinnamique).

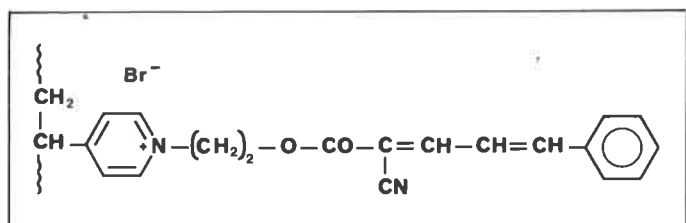


Figure 49. Structure d'un polymère contenant le groupe cyanocinnamylidène pyridinium. Sa photosensibilité est, en absence de photosensibilisateur, supérieure à celle des produits commerciaux (Kodak KPR, Kodak PE 4125) qui contiennent eux 10 % en poids de photosensibilisateur.

### 3) Système photochromes

Des polymères contenant des groupements spiropyranes photochromes ont été synthésés. D'incolores avant irradiation, ils deviennent colorés par irradiation. Le retour de la forme mérocyanine à la forme spiropyranne se fait par une réaction thermique (figure 52).

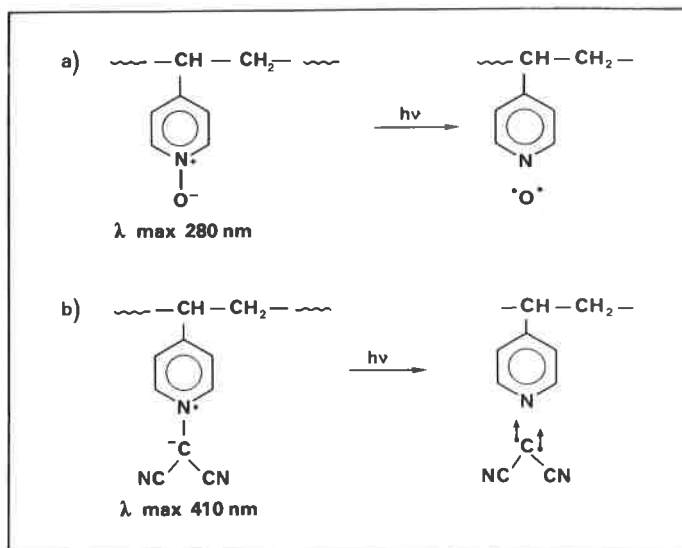


Figure 50. Exemples de polymères photoréticulables. Les réactions de rupture des liaisons yuriques sont des réactions de triplet. Lorsque des films de tels polymères sont irradiés l'oxène (ou le radical anion oxygène) et le carbène libéré arrachent des hydrogènes aux chaînes des polymères. La recombinaison des radicaux libres ainsi formés provoque la réticulation des chaînes.

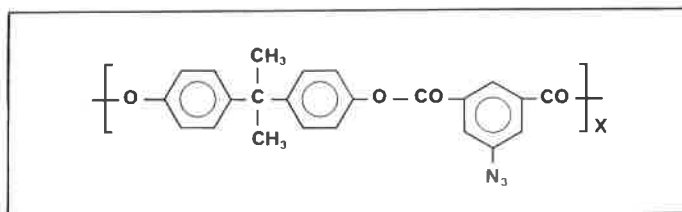


Figure 51. Structure d'un azido polyester photoréticulable. Un nitrène est formé par irradiation.

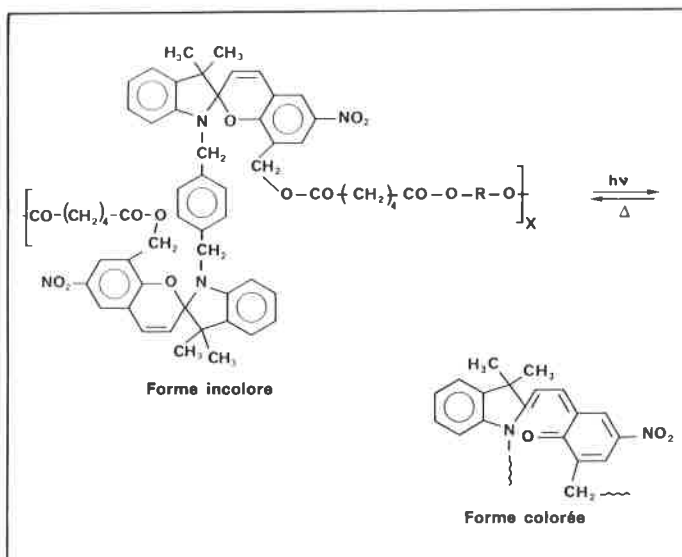


Figure 52. Copolyester photochrome.

## Conclusion

On a cherché à montrer dans cet article que les lois de la photophysique et les réactions photochimiques définies et mises en évidence sur des petites molécules peuvent être transposées aux macromolécules.

En photochimie, l'aspect particulier des polymères réside surtout dans les possibilités de migration de l'énergie électronique le long des chaînes.

## Bibliographie

- (1) Série traitant de cette question : Developments in Polymer photochemistry, Edited by N.-S. Allen, Applied Science Publishers, London, Volume I : 1980, II : 1981, III : 1982. Un ouvrage traitant de cette question devrait paraître fin 1984 ou début 1985 : Polymer Photophysics and Photochemistry. An introduction to the study of photoprocesses in macromolecules, by J. Quillet, Cambridge University Press.
- (1bis) Pour une revue plus détaillée sur ce sujet voir : N.-J. Turro, *Pure and Applied Chem.*, 1977, 49, 405; G. Geuskens et C. David, idem, p. 479; R.-B. Fox, idem, 1973, 34, 235; J.-E. Guillet, idem, 1977, 49, 249; D. Phillips et A.-J. Roberts. Photophysics of synthetic polymers, *The Royal Institution. Science Reviews*, Northwood, G.B., 1982.
- (2) Ce traitement cinétique est détaillé dans tous les ouvrages de photochimie. Voir en particulier : Principles of Photochemistry, J.-A. Barltrop et J.-D. Coyle, John Wiley and Sons, Chichester, G.B., 1975, p. 149.
- (3) Le lecteur désireux de lire un article général sur les problèmes de transferts d'énergie le trouvera dans n'importe quel ouvrage de photochimie. Citons : « Modern Molecular Photochemistry », N.-J. Turro, The Benjamin Cummings Publ. Co Inc, Meulo Park (Calif.), 1978, ou « Energy transfer and organic photochemistry », A.-A. Lamola et N.-J. Turro, Interscience Publ., 1969.
- (4) Pour une introduction à ce sujet, voir par exemple : réf. (1), p. 101.
- (5) Le lecteur intéressé peut se rapporter à :
  - Photodegradation, photooxydation and photostabilization of polymers, B. Ranby et J.-F. Rabek, Wiley Interscience, New York, 1975;
  - Degradation and stabilization of Polymers (G. Geuskens, Ed.), Applied Science Publ. Ltd, Londres, 1975;
  - Photochemistry of Man Made Polymers, J.-F. McKellar et N.-S. Allen, Applied Science Publ., Londres, 1979;
  - Degradation and stabilization of polymers (N.-S. Allen, Ed.), Elsevier Applied Science Publishers Ltd, Barking, 1983;
  - Weathering of Polymers, A. Davies et D. Sims, Applied Science Publishers, Barking, 1983.
- (6) Pour une synthèse de ce sujet, voir : Singlet oxygen. Reactions with organic compounds and polymers, B. Ranby et J.-F. Rabek, Wiley Interscience, New York, 1978.
- (7) G. Geuskens et C. David, *Pure and Appl. Chem.*, 1979, 51, 233.
- (8) Pour des revues sur ce sujet, voir : Degradation and stabilization of Poly (vinylchloride) (E.-D. Owen, Ed.), Elsevier Applied Science Publ., Barking, 1983; Commercial aspects of

Rappelons, enfin, que c'est dans le domaine des polymères que la photochimie a le plus d'applications industrielles. Elles ont trait tant aux problèmes liés au vieillissement des polymères à l'air et à la lumière, qu'à l'utilisation de plus en plus répandue des résines photosensibles.

Remerciements : L'auteur remercie Madame A.-M. Caze d'avoir réalisé les figures.

- polymer photostabilization, W.-B. Hardy, in Developments in Polymer Photochemistry, vol. 3 (N.-S. Allen, Ed.), Applied Science Publ., Londres, 1982.
- (9) Pour une revue de ce sujet, voir, entre autres :
  - J.-E. Guilert, *Pure and Appl. Chem.*, 1972, 30, 140 et H.-J. Heller et H.-R. Blattmann, *ibid.*, p. 145;
  - Photochemistry of Dyed and Pigmented polymers (N.-S. Allen et J.-F. McKellar, Ed.), Elsevier Applied Sc. Publ., Barking, 1980.
- (10) Pour des revues sur ce sujet, voir par exemple :
  - J. Lemaire, *Pure and Appl. Chem.*, 1982, 54, 1667;
  - J. Lemaire, R. Arnaud et J.-L. Gardelle, *ibid.*, 1983, 55, 1603.
- (11) Pour une revue, voir : N.-S. Allen, in réf. 1, vol. 2, p. 239.
- (12) Pour une revue sur ce sujet, voir : H.-J. Heller et H.-R. Blattmann, *Pure and Applied Chem.*, 1973, 36, 141.
- (13) Pour une revue sur ce sujet, voir : G. Scott, *Pure and Appl. Chem.*, 1972, 30, 267; J. Pospisil, in réf. 1, vol. 2, p. 53.
- (14) De très nombreux articles et ouvrages traitent de cette question. Citons : G.-A. Delzenne, *Makromol. Chem.*, 1979, suppl. 2, 169; G.-A. Delzenne, in *Advances in Photochemistry*, Vol. 11, p. 1; J.-N. Pitis, G.-S. Hammond, K. Gollnick et D. Grosjean, Ed. Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York, 1979; S. Tazuke, in réf. 1, vol. 3, p. 53; K.-J. Jacobson et R.-E. Jacobson, Imaging systems, The Focal Press, Londres, 1976; C.-G. Roffey, Photopolymerization of surface coatings, John Wiley and Sons, New York, 1982; E. Brinckman, G. Delzenne, A. Poot et J. Willems, Unconventional Imaging Processes, The Focal Press, Londres, 1978.
- (15) A.-U. Khan et D.-R. Kearns, *J. Chem. Phys.*, 1968, 48, 3272.
- (16) Voir C. Loucheux, *Double liaison. Chimie des peintures*, n° 297, juin 1980, p. 263/40.
- (17) C. Decker, J. Faure, M. Fizet et L. Rychla, *Photographic Sc. and Engineering*, 1979, 23, 137; C. Decker, *Makromol. Chemie*, 1979, 180, 2027.
- (18) J.-L. Decout, A. Lablache-Combier et C. Loucheux, *Photographic Sciences and Eng.*, 1980, 24, 255.
- (19) Pour une revue sur ce sujet, voir : J.-L.-R. Williams et al., *Pure and Appl. Chem.*, 1977, 49, 523.
- (20) C. Roucoux, C. Loucheux et A. Lablache-Combier, *J. Appl. Polym. Sc.*, 1981, 26, 1221.
- (21) J.-L. Decout, A. Lablache-Combier et C. Loucheux, *J. Polymer Sc.*, 1980, 18, 2371-2391.
- (22) J.-J. Cottart, C. Loucheux et A. Lablache-Combier, *J. Appl. Polym. Sc.*, 1981, 26, 1233.



D. Camboli  
J. Besançon

# Chimie de coordination et métallothérapie antitumorale

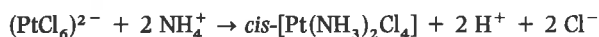
Dans cette première partie, nous présentons l'évolution des recherches sur les complexes du platine utilisés comme médicaments antitumoraux, ainsi que les relations qui ont été établies entre la structure des complexes et leur efficacité. Dans une deuxième partie, nous aborderons la description de complexes d'autres métaux et plus particulièrement ceux du palladium. Les complexes présentés seront essentiellement des complexes qui portent comme groupes A des bases puriques ou pyrimidiques, ainsi que les nucléosides et les nucléotides qui en dérivent. Nous passerons ensuite en revue les méthodes utilisées pour préciser les différents sites de complexation.

## Historique

La découverte par B. Rosenberg de l'activité antitumorale des complexes du platine a été fortuite. C'est au cours d'investigations sur l'effet exercé par un champ électrique sur le développement des bactéries que Rosenberg et coll. (1) ont constaté l'inhibition du processus de la division cellulaire.

Une longue série d'expériences de contrôle a démontré que ce phénomène était dû à de petites quantités de platine (de l'ordre de 10 ppm) présentes dans le milieu de culture par suite de la dissolution d'électrodes supposées « inertes ». En réalité, comme l'a montré Camus (2), ces électrodes sont quand même faiblement attaquées.

Les particules métalliques réagissent avec le chlorure d'ammonium existant dans le milieu pour donner  $(\text{NH}_4)_2(\text{PtCl}_6)$ . Ce composé subit la réaction photochimique suivante :



Les quatre complexes de Pt(IV) et Pt(II), présentés dans la figure 1, ont ensuite été synthétisés et testés (3, 4). Il a été constaté que les isomères *cis* étaient des inhibiteurs de la division cellulaire, tandis que les isomères *trans*, soit ne possédaient pas cette propriété, soit ne la possédaient que d'une façon fort atténuée. Les conclusions sur les réactivités comparées des complexes de ces « classes » se trouvent dans des travaux classiques [voir par exemple (5, 6)].

L'observation du pouvoir inhibiteur devait conduire naturellement à tester ces composés dans le traitement des tumeurs malignes chez des animaux. Les premiers résultats ont été obtenus par Rosenberg et coll. (7, 8) et ces résultats étaient très encourageants. Ils sont à la base de toute une série de travaux sur une très grande variété de cancers [voir, par exemple, l'article d'ensemble (9)]. Les effets thérapeutiques des complexes du platine étaient, dans la grande majorité des cas traités, très spectaculaires : survie d'un fort pourcentage d'animaux testés, régression évidente des tumeurs qui étaient, avant le traitement, dans un stade avancé, amélioration de l'état général des animaux.

De toutes ces recherches préliminaires, Rosenberg (10) a conclu que les complexes de platine pouvaient aussi être envisagés comme inhibiteurs de tumeurs chez l'homme. D'autres chercheurs (11) ont ensuite confirmé cette possibilité.

Avant de publier ses résultats, l'équipe de Rosenberg a mis plusieurs années, de 1961 à 1969, pour entreprendre des études approfondies sur le sujet.

Ces études préliminaires ont nécessité la participation de spécialistes venant de domaines très variés : la chimie de coordination, la biochimie, la biophysique, la biologie moléculaire, la physiologie, la pathologie, la pharmacologie, la microscopie électronique, l'immunologie et enfin la médecine clinique.

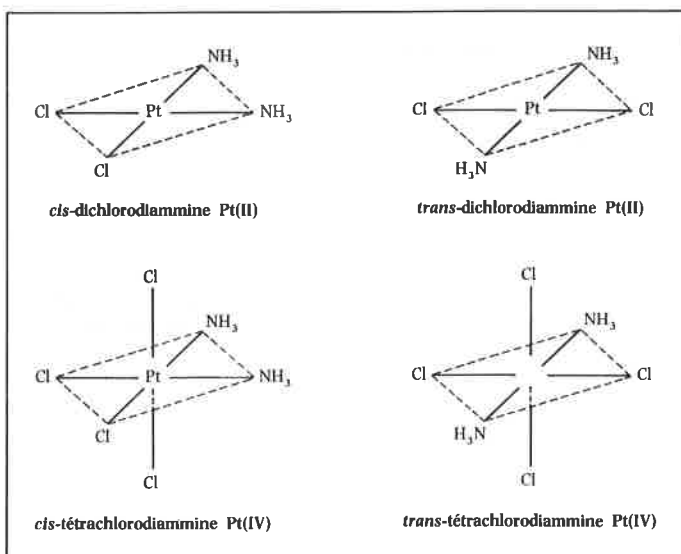
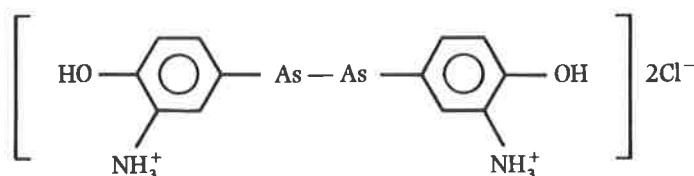


Figure 1. Les complexes chloroamminés de Pt(II) et Pt(IV).

Étant donné, d'une part, la complexité du problème et, d'autre part, son intérêt majeur, il s'est créé un vaste réseau de laboratoires qui ont, dès le début, collaboré entre eux. Naturellement, ces équipes ont continué et développé leurs recherches.

## I. Action des métaux

Dans un court aperçu historique (12), Rosenberg rappelle que des composés de certains métaux (As, Sb, Hg) avaient déjà été utilisés, avec succès, au début du siècle comme médicaments, par exemple le Salvarsan (dichlorhydrate de diamino-3,3' dihydroxy-4,4' arsénobenzène) de formule :



dans le traitement de la syphilis. Rosenberg signale également les travaux de Dwyer (13, 14) sur l'activité biologique d'un certain nombre de complexes de formule générale  $[M(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ , ou  $M = \text{Fe}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Ru}(\text{II})$  et  $\text{phen} = \text{phénantroline}$ . Ces complexes sont stables tant en milieu acide qu'en milieu basique et la dissociation de l'entité  $[M(\text{phen})_3]^{2+}$  est extrêmement faible. Les expériences sur les souris ont mis en évidence leurs propriétés bactériostatiques, mais aussi leur toxicité, les doses létales étant très rapprochées pour la série de complexes. La similitude des effets biologiques et du comportement chimique a permis donc de conclure que l'action de ces composés était due au cation complexe dans son ensemble et non à l'atome métallique.

Comme le reconnaît Rosenberg lui-même (12), l'éventualité d'utiliser les complexes métalliques comme médicaments antitumoraux a provoqué des réactions mitigées : l'enthousiasme des chimistes minéralistes, pendant trop longtemps écartés des recherches dans ce domaine (du fait du fantastique essor de la chimie pharmaceutique organique), mais aussi le scepticisme des médecins à l'égard des métaux.

En effet, des études de toxicologie [voir par exemple (15, 16)], ont démontré que, d'une part, certains métaux sont des bioactivateurs intervenant dans un grand nombre de réactions biochimiques, mais que, d'autre part, les métaux lourds sont, en règle générale, des poisons pour l'être vivant. Tous les métaux bioactivateurs sont des oligoéléments c'est-à-dire qu'ils sont présents dans l'organisme à des taux très faibles par rapport à ceux des autres constituants. En revanche, les métaux lourds ne sont pas des oligoéléments naturels, mais des éléments *exogènes* ou *xénobiotiques*. On peut citer comme présentant un grave danger d'intoxication les éléments suivants : Hg, Pb, Tl, Cr, As, Sb, Ba (ses sels solubles). Le risque est d'autant plus grand que ce sont des poisons cumulatifs, leur élimination de l'organisme étant très difficile. Il est à noter que même certains oligoéléments (Mn, Cu) peuvent devenir nocifs à un taux plus élevé.

Dans un rapport récent (17) de l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé), est traité en détail le problème des risques encourus par des personnes qui par leur profession sont en contact permanent avec les métaux lourds ou leurs composés.

Par ailleurs, dans leur article d'ensemble sur les métaux et les mutations génétiques, Loeb et Zakour (18) font le point sur l'effet cancérigène des métaux.

Les résultats d'une série de travaux (19, 24) ont démontré que l'introduction par voie orale, intramusculaire, péritonéale, sous-cutanée ou intraveineuse de divers métaux ou de leurs composés provoquait des cancers chez des animaux. Les métaux incriminés étaient Be, Cd, Zn, Co, Cr, Pb, Mn, Ni, Ti. Le titane et le zinc ne sont nocifs que sous forme de dérivés organiques introduits à fortes doses.

Initialement, l'induction de tumeurs par les particules métalliques a été interprétée comme une forme de cancérogénèse « à l'état solide », par analogie avec le même effet produit par introduction de plastiques inertes du point de vue chimique. On avait conclu que la distorsion de la géométrie cellulaire, conséquence de la présence d'un corps étranger, pouvait provoquer les tumeurs. Par la suite, il a été prouvé (25) que la cancérogénèse était indépendante de l'état physique du métal introduit et également indépendante de son degré d'oxydation.

Selon les conclusions de Loeb et Zakour (18), il serait difficile d'identifier avec certitude les espèces ioniques responsables des cancers. On peut seulement supposer que les métaux s'oxyderaient à l'intérieur des cellules et que les cations résultants initieraient le processus. Vu la complexité des cellules et les multiples degrés d'oxydation des métaux, toujours selon Loeb et Zakour, on doit être très circonspect quant aux espèces ioniques qui provoqueraient les cancers.

Il apparaît finalement que tous les travaux concernant l'utilisation de complexes métalliques comme médicaments antitumoraux ont à résoudre le problème délicat suivant : trouver le remède le plus efficace et le moins toxique.

## II. Les complexes du platine

### II.1. Le choix du cisplatine

Les résultats des recherches sur les animaux, évoqués plus haut, étaient donc très encourageants et ont amené l'Institut National du Cancer des États-Unis (NCI) à choisir le complexe de Rosenberg, *cis*-dichlorodiammine Pt(II) ou *cis*platine pour des tests cliniques sur l'homme car ce composé était apparu le plus efficace parmi tous ceux testés sur les animaux.

D'après ces tests (12), le cisplatine possède les caractéristiques suivantes :

- il présente une activité antitumorale marquée;
- il est actif tant vis-à-vis de tumeurs résistantes aux médicaments antérieurement utilisés que vis-à-vis de tumeurs sensibles à ces médicaments;
- il réagit sur les tumeurs à évolution rapide mais également sur celles à évolution lente;
- il fait régresser des tumeurs transplantables, ainsi que celles provoquées par des virus ou par des substances cancérogènes;
- il est utilisable dans le cas de tumeurs disséminées telles les leucémies, mais aussi dans celui des tumeurs solides bien localisées, les sarcomes, par exemple;
- dans certains types de tumeurs, le médicament, introduit quelques jours avant la mort de l'animal, peut sensiblement améliorer son état général;
- enfin, pour ce qui concerne son action sur les animaux, ce produit ne manifeste pas de spécificité car il est efficace dans le cas des souris et des rats et aussi dans celui des poulets.

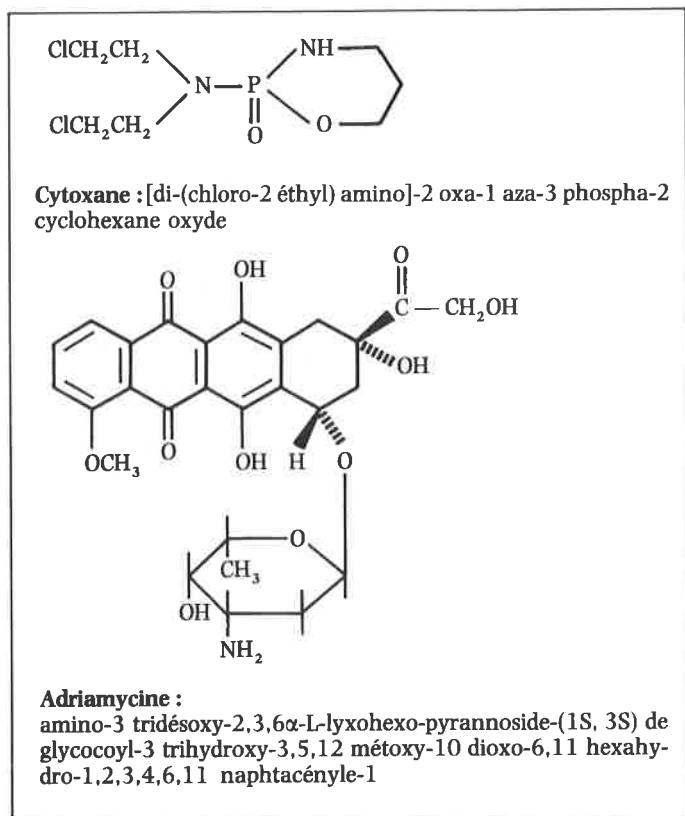
Quelques années après la découverte du cisplatine et la publication des premiers résultats concernant son activité sur les animaux, ont paru les travaux de Higby (26) et de Soloway (27, 28) relatant les essais cliniques sur l'homme. Ensuite, de très nombreuses équipes ont axé leurs recherches sur la question et ont démontré de façon indiscutable que le cisplatine était le médicament le plus efficace dans le traitement de plusieurs variétés de cancers, en particulier ceux des voies génito-urinaires mais aussi le cancer du poumon et celui de la région cervicale\*.

### II.2. L'effet synergique

Divers auteurs (30-38) citent des traitements par le cisplatine associé à d'autres médicaments anticancéreux (vinblastine,

\* Dans l'ouvrage d'ensemble (29), on peut trouver de très nombreuses références bibliographiques sur le traitement des cancers chez l'homme.

bléomycine, adriamycine, cytoxane, etc.):



Les formules d'autres médicaments, non reproduites ici, peuvent être trouvées dans des ouvrages spécialisés, par exemple (39-41).

Il est opportun d'évoquer l'éventuel effet synergique des substances cancérogènes : si un produit A représente un risque de  $a\%$ , un autre produit B un risque de  $b\%$ , l'introduction simultanée dans l'organisme de A + B peut présenter un risque *additif*  $a + b$ , *antagoniste*  $a - b$ , mais aussi *synergique*  $a \times b$ . D'après plusieurs études (36, 42, 43), c'est cet effet synergique qui a le plus souvent lieu en pratique. Les mêmes effets se retrouvent aussi dans le cas de médicaments antitumoraux. Le synergisme constaté (30, 31, 32, 38) peut justifier les multiples travaux cliniques concernant les traitements « combinés ».

Dans leur article (44), Burchenal et coll. citent de nombreux travaux sur l'action simultanée d'autres complexes du platine avec plusieurs médicaments et relèvent l'effet synergique dans ces traitements.

Un autre genre de traitement combiné est évoqué dans l'article de Douple et Richmond (45) : il s'agit de l'action simultanée du cisplatine (ou de ses analogues) et de radiations ionisantes. Les premiers essais sur les animaux sont ceux de Zak (46), Wodinsky (47), Douple (48). Il est intéressant de noter que, d'après ces derniers auteurs, l'effet synergique était plus important pour les combinaisons *trans*-isomères + radiations que pour les *cis*-isomères + radiations.

Ces recherches ont ensuite été poursuivies avec des résultats fort encourageants\*.

D'autre part, Hahn (49) et plus récemment Douple (50) ont expérimenté l'action combinée de l'hyperthermie (élévation importante de la température) et des produits chimiques. Des tests chimiques\* aboutissent à des résultats prometteurs obtenus par l'action simultanée de la chimio- et de la radiothérapie, mais, comme l'indiquent les auteurs de l'article (45), ce champ d'investigation reste à explorer plus systématiquement.

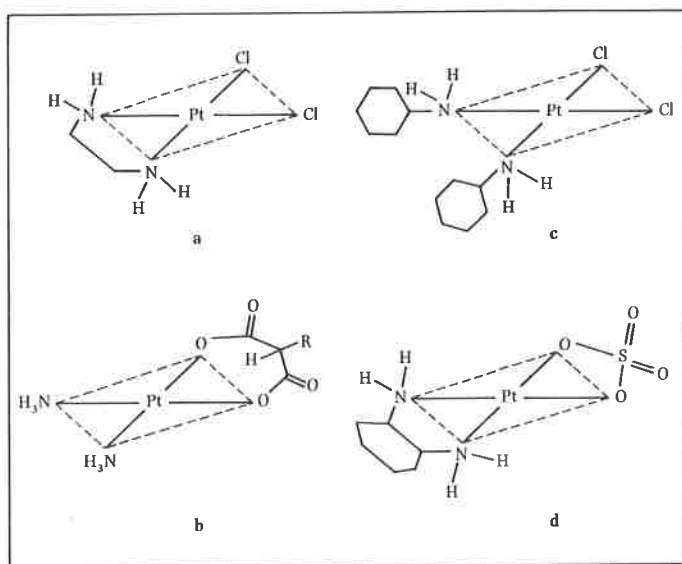
\* Pour les références bibliographiques, se reporter à l'article (45).

Malheureusement, le cisplatine a aussi des effets secondaires, souvent très sévères, tels que nausées, vomissements, néphro- et ototoxicités. Ces effets sont signalés dans tous les travaux publiés sur le sujet [voir par exemple les notes (51, 52)] et l'article d'ensemble (53).

## II.3. La deuxième génération de complexes\*

### II.3.1. Caractéristiques générales

Rosenberg a publié (54, 55) les résultats obtenus lors du traitement par des complexes de platine d'une très grande variété de tumeurs. Dans son article déjà cité (12), Rosenberg présente (figure 2) certains complexes des plus actifs. Il mentionne par ailleurs qu'on a pu dégager certaines caractéristiques communes à ces complexes.



**Figure 2. Structures moléculaires de quelques complexes du platine présentant une forte activité antitumorale.**

- a** : dichloroéthylènediamine Pt(II)  
**b** : malonato (substitué) diammine Pt(II)  
**c** : *cis*-dichlorobis (cyclohexylamine) Pt(II)  
**d** : sulfato-1,2-diaminocyclohexane Pt(II)

Ces caractéristiques sont les suivantes :

1. Les complexes n'échangent rapidement que certains des ligands dans leurs réactions avec les molécules biologiques.
2. Les complexes doivent être neutres du point de vue électrique, bien que la forme active puisse être chargée par suite d'échanges de ligands dans le milieu biologique.
3. La géométrie des composés est soit carrée plane, soit octaédrique.
4. Deux ligands monodentés situés en position *cis* ou un groupe bidenté « partants » sont nécessaires. En règle générale, les isomères *trans* sont peu ou pas du tout réactifs.
5. Le taux d'échange de ces groupes doit correspondre à un domaine bien précis : une trop grande réactivité ferait réagir le produit trop rapidement tandis qu'une réactivité trop faible ne lui permettrait pas de réagir sur ces cellules.

\* Sous ce nom, on désigne généralement les complexes antitumoraux du platine autres que les quatre composés présentés dans la figure 1.

6. Les groupes « partants » doivent avoir des dimensions voisines de 3,4 Å, en relation avec les espaces entre les plans parallèles des deux bases successives du même brin de l'ADN\*.

Les groupes « restants » doivent présenter des liaisons fortes avec le métal, du type des liaisons inertes des amines.

Rosenberg souligne néanmoins que ces règles, quoique très générales, ne sont ni exclusives, ni restrictives.

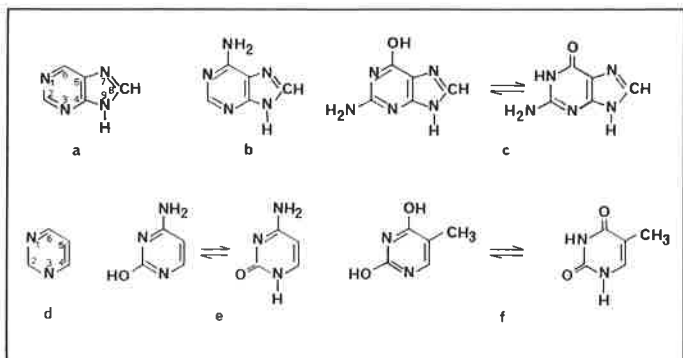


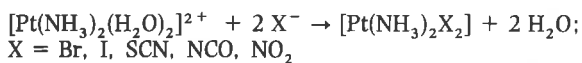
Figure 3. Bases puriques et pyrimidiques de l'ADN. a : Purine; b : Adénine; c : Guanine; d : Pyrimidine; e : Cytosine; f : Thymine.

### II.3.2. Méthodes de synthèse

L'espoir de trouver des produits actifs faisant partie de la même classe de complexes que le cisplatine, mais, dans la mesure du possible, moins toxique que ce dernier, a stimulé de très nombreuses équipes de chercheurs. Des essais ont été entrepris pour synthétiser de tels composés, en prenant comme modèle le cisplatine.

Ces composés de formule générale  $(PtA_2X_2)$  ont été préparés par deux méthodes :

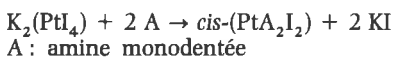
1. Dans une première étape, on fait réagir le cisplatine  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  avec le nitrate d'argent et on obtient  $cis[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$ -*cis* diaquodiammine Pt(II) (57). Ce composé, traité par une solution aqueuse contenant l'anion approprié, conduit au complexe recherché :



On a aussi obtenu des complexes contenant des ligands X bidentés ( $X_2$  = oxalate, malonate ou malonate substitué)

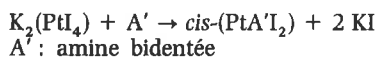
2. La deuxième méthode utilise la possibilité de varier les ligands A, selon un procédé préconisé par Dhara (58). On fait réagir  $K_2(PtCl_4)$  avec la quantité stœchiométrique de KI et on obtient, en solution, le complexe  $K_2(PtI_4)$ .

En faisant réagir sur cette solution des amines A (mono ou bidentées), on observe la transformation suivante :



\* On peut, à cette occasion, rappeler que selon l'hypothèse fondamentale de Watson et Crick (56), l'ADN a une structure en double hélice constituée par deux brins enroulés l'un autour de l'autre, le diamètre de l'hélice étant voisin de 2 nm. Les deux brins sont maintenus ensemble par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. La macromolécule de poids très élevé ( $> 10^6$ ) est formée par un grand nombre de nucléotides dont chacun comporte un groupe phosphorique un sucre (désoxyribose) et une base azotée. Deux des quatre bases dérivent de la purine (l'adénine et la guanine), les deux autres de la pyrimidine (la cytosine et la thymine), en équilibre avec leurs formes tautomères (figure 3).

ou



On traite ensuite les complexes diiodés par le nitrate d'argent et par des solutions d'anions appropriés et on obtient (comme dans la première méthode) les composés  $(PtA_2X_2)$ .

On peut aussi synthétiser les aminocomplexes à partir du complexe  $K_2(PtCl_4)$ , mais, en règle générale, cette voie d'accès aux composés  $(PtA_2X_2)$  est moins aisée.

Dans un article de Wolpert (59), il est indiqué que, depuis 1955, le Conseil National du Cancer des États-Unis (NCI) a examiné les résultats des tests entrepris sur plus de 11 000 complexes de quelque 55 métaux. Des données expérimentales obtenues, on a pu tirer la conclusion que les complexes du platine étaient les plus prometteurs.

Ce même organisme avait homologué, jusqu'en 1979, 1 055 complexes de platine, dont 18 % présentaient une certaine activité antitumorale. Même si la plupart sont moins efficaces que le cisplatine, souvent ils présentent une moindre toxicité (60, 61).

Plusieurs travaux (62, 68) ont été consacrés à l'étude détaillée du comportement chimique des complexes diamminés dianionique du platine divalent  $(PtA_2X_2)$ . A partir de ces études, Cleare a pu, dans une publication récente (70), mettre en évidence deux critères simples liés à l'activité antitumorale, à savoir la neutralité électrique du complexe et la présence dans ce dernier de deux groupes réactifs X adjacents (structure *cis*). D'autre part, il a été constaté que la liaison Pt-N était forte et que, par conséquent, le groupe « partant » était toujours le ligand X.

On voit donc que les conclusions de Cleare concordent avec celles de Rosenberg citées plus haut (12).

Dans ce qui suit, nous allons discuter du rôle des groupes A et des groupes X des complexes dans l'activité antitumorale tel qu'il résulte des nombreux travaux consacrés à ce sujet.

### II.3.3 Influence des ligands A

Quoique ces groupes soient relativement inertes à la substitution, ils exercent néanmoins un certain effet sur les propriétés antitumorales des complexes.

Tobe, Connors et coll. (67, 69) ont travaillé sur la série  $(PtA_2Cl_2)$  où A = amine alicyclique ( $C_3$ - $C_7$ ), amine alkylée à chaîne non ramifiée ou ramifiée ( $C_2$ - $C_5$ ), amine hétérocyclique (cycle saturé de 3 et 5 atomes).

Ils ont constaté que des changements relativement mineurs dans la structure pouvaient provoquer d'importantes variations de l'indice thérapeutique\*, mais que souvent un bon indice allait de pair avec l'accroissement de la toxicité. C'est le cas de certains complexes (67) beaucoup plus actifs que le cisplatine mais aussi très toxiques.

Les travaux de Bradner (61, 71) confirment l'efficacité dans le traitement des cancers des complexes de type  $(PtA_2Cl_2)$ , A étant une alkyl- ou une cycloalkylamine. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour  $C_3$  et  $C_4$ . Certains composés seraient moins néphrotoxiques que le cisplatine. Les amines à chaînes ramifiées donnent généralement des produits plus actifs que leurs isomères à chaînes non ramifiées.

Dans les conclusions de leurs travaux (37, 67, 68, 71), les auteurs recommandent toutefois une certaine prudence dans les extrapolations de type comparatif. Ils soulignent le fait que souvent

\* « L'indice thérapeutique » est le rapport entre la dose d'un produit qui provoque la mort de 50 % des animaux testés et celle qui provoque la régression d'une tumeur pour 90 % des animaux testés.

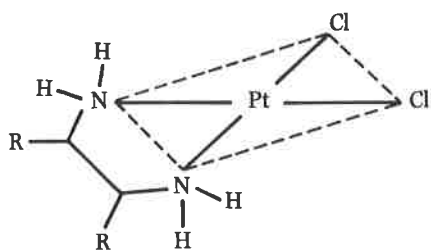
les médicaments se comportent de façon fort différente envers les diverses variétés de cancers sur lesquels ils sont testés.

De nombreuses équipes de recherche ont aussi étudié des complexes de platine contenant des amines chélatées. Une série de travaux a été consacrée à ce sujet\*. Des complexes de formule générale (PtAX<sub>2</sub>) ont été obtenus et testés.

L'intérêt de Berg et de Bradner s'est porté vers les diamines suivantes :

- 1,1-diaminométhylcyclohexane; 1,1-diaminométhylcyclopentane;
- 2,2-diméthyl-1,3-diaminopropane; 2,2-diéthyl-1,3-diaminopropane;
- 2-méthyl-2-éthyl-1,3-diaminopropane; 1,3-diaminopropane.

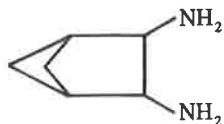
Dans ses travaux, Kidani reprend les expériences de Berg et montre l'efficacité des complexes contenant comme ligand A le 1,1-diaminométhylcyclohexane. D'autres chercheurs japonais ont étudié des complexes dérivés d'acides aminés de formule générale :



R = CH<sub>3</sub>OOC —; HOOC —; NaOOC —; KOOC —.

Ces complexes ne semblent pas présenter une activité plus importante que celle du cisplatine mais ils ont l'avantage d'être beaucoup plus solubles et manifestent une moindre néphrotoxicité (tests sur des lapins).

A partir du 1,2-diaminocyclohexane (1,2-dac), Totani et coll. ont synthétisé une série de complexes de formule [Pt(1,2-dac)X<sub>2</sub>] où X<sub>2</sub> = 2Cl<sup>-</sup>, 2NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, oxalate, malonate, glucuronate. Ils ont aussi utilisé la diamine pour réaliser la même série qu'avec 1,2-dac.



exo-cis-2,3-diaminobiscyclo(2,2,1) heptane

Macquet et Armand (75) complètent la série de Totani en y incluant comme ligands X le citrate et l'isocitrate, tandis que Gale utilise les ions malonate, nitrate et sulfate. Lippert (76) confirme la bonne activité de ce type de complexes envers plusieurs variétés de cancers.

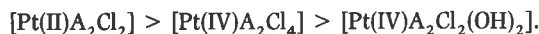
Des complexes de la même classe (PtAX<sub>2</sub>) ont fait l'objet des travaux de Burchenal (72) et Ridway (77). Des expériences *in vitro* et *in vivo* (sur des animaux) ont été réalisées avec des complexes [Pt(1,2-dac)X<sub>2</sub>] où 1,2-dac est le 1,2-diaminocyclohexane et X un groupe anionique, soit monodenté (chlore), soit bidenté (sulfate, malonate, phtalate). Les tests sur l'homme ont montré que dans le

\* On peut trouver une bibliographie détaillée dans les articles d'ensemble (70-74).

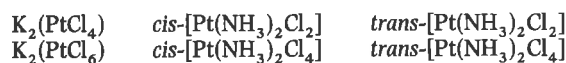
cas du malonate ou du phtalate la néphrotoxicité était moins importante. Les produits présentent d'assez bonnes activités (administrés seuls ou associés à d'autres agents antitumoraux, par exemple l'adriamycine) envers la leucémie aiguë et les tumeurs testiculaires.

Rappelons que, dans leurs premiers travaux (7), Rosenberg et van Camp avaient annoncé que les complexes *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (où le platine est divalent) et (PtCl<sub>4</sub>)<sup>\*</sup> (où il est tétravalent) présentaient envers le Sarcoma 180 pratiquement la même activité.

Cette affirmation a incité Connors (67, 68) et Bradner (61, 71) à expérimenter des complexes de Pt(IV), contenant en règle générale les mêmes amines que les composés de Pt(II) décrits plus haut et Cl<sup>-</sup> comme ligand X. Selon ces auteurs, l'ordre décroissant de l'activité était le suivant :



De nombreux essais (61, 68, 69, 78, 79) ont été faits avec des composés du platine tétravalent dans le but d'accroître la solubilité des complexes. Dans un récent article (73), Macquet étudie les paramètres de toxicité, ceux de l'inhibition du cancer et de survie des animaux testés, pour six complexes de platine di- et respectivement tétravalent :



D'après ses conclusions, on trouve des valeurs similaires pour chaque paire (Pt(II)-Pt(IV)), seul leur taux d'hydrolyse varie, par suite des différences de solubilité.

Dans sa mise au point sur l'activité antitumorale de complexes du platine, Drobnik (74) part de l'hypothèse selon laquelle l'oxydation dans les cellules de complexes carrés plans de Pt(II) donne lieu à des composés octaédriques de Pt(IV) beaucoup plus stables (80, 81). Dans les conditions physiologiques, les quatre ligands en positions équatoriales ne peuvent pas être remplacés, les deux autres en positions axiales le sont très lentement.

Il en résulte donc que les complexes de Pt(IV) ne peuvent redevenir actifs qu'après réduction. D'après une étude plus ancienne de Thomson (82), la réduction *in vivo* peut intervenir très rapidement. D'autre part, en mesurant la dose optimale de dérivés de Pt(IV) et la dose toxique de composés de Pt(II) correspondants, Bradner (61) constate que la première est en général plusieurs fois supérieure à la dernière. Ceci indiquerait que la réduction se produirait lentement et qu'une grande partie des complexes de Pt(IV) serait éliminée sans modification. Des résultats récents (83) confirment cette hypothèse.

Toutefois, les auteurs mettent en garde contre des conclusions trop hâtives. En effet, ils ont constaté d'importantes différences individuelles entre les quantités de composés de Pt(IV) éliminés. Ceci réduit l'intérêt d'introduire chez les malades des médicaments antitumoraux à base de complexes de Pt(IV) non toxiques et stables qui, progressivement, se réduiraient en fournissant les complexes de Pt(II) correspondants actifs mais plus toxiques.

Les recherches de Inagaki (84) ont montré que si le ligand A porte une charge, le composé correspondant est inactif. D'après Cleare (63), les amines tertiaires ne donnent pas de complexes actifs. En d'autres termes, la présence d'un atome d'hydrogène sur l'azote aminique est nécessaire pour former des liaisons hydrogène.

Toujours selon Drobnik (74), les ligands A manifestent *in vitro* des liaisons fortes avec le métal central, mais on pourrait penser que *in vivo* ces liaisons sont rompues entraînant la dissociation des complexes.

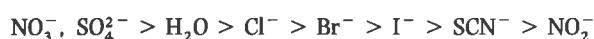
\* en = éthylène diamine.

De tous ces travaux, on peut tirer comme conclusion que la nature des groupes A exerce une assez faible influence sur la réactivité des complexes. Les différences dans l'activité seraient plus vraisemblablement dues aux différences dans les propriétés biophysiques, telles que la pénétration à travers une membrane par exemple.

Il est nécessaire de signaler, toutefois, le cas de groupes aminiques volumineux. A cause des influences stériques, ils ont tendance pendant les recristallisations de complexes, à donner préférentiellement les isomères *trans* (85), donc à diminuer ou même à annihiler l'effet antitumoral.

### II.3.4 Influence des ligands X

Les recherches sur les groupes partants X des complexes du platine ont été entreprises en utilisant la classification de ces groupes proposée par Basolo (86) qui établit l'ordre de labilité suivant :



Après avoir étudié un grand nombre de complexes ( $\text{PtA}_2\text{X}_2$ ), où A =  $\text{NH}_3$  ou amine et  $\text{X}_2$  = soit deux ligands monovalents, soit un ligand divalent, Cleare (64, 65) propose de classer les complexes en trois catégories, suivant leurs réactivités :

- les espèces réactives, rapidement hydrolysées et qui en milieu physiologique se transforment ensuite en chlorocomplexes [ $\text{ex}(\text{PtASO}_4)$ ], [ $\text{PtA}_2(\text{NO}_3)_2$ ],
- les composés de moyenne réactivité, ne réagissant avec l'eau ou les solutions de chlorures qu'après environ 1-3 heures (ex. le cisplatine),
- les complexes contenant des groupes bidentés carboxylés (oxalate, malonate, malonate substitué, phtalate) et qui présentent une telle inertie *in vitro* qu'il a été suggéré (62, 87) un mécanisme d'activation *in vivo*.

Les aquocomplexes résultant de l'hydrolyse des complexes ont une nette tendance à la polymérisation et sont tous toxiques. Des recherches cliniques entreprises à ce sujet (76, 88) ont montré que ce sont les dimères qui présentent la plus grande toxicité.

Au sujet de l'hydrolyse des complexes du platine, il est intéressant à signaler que dans un article publié récemment (89), sur le comportement en solution aqueuse de certains complexes, Rosenberg affirme avoir obtenu, en fonction du temps et du pH, plusieurs composés à partir des mêmes réactifs.

Dans une note publiée en 1979 (72), Burchenal et coll. proposent une approche rationnelle de la synthèse des analogues du cisplatine (appelés la seconde génération de complexes de platine). Leurs efforts ont été naturellement axés vers l'obtention de médicaments moins toxiques, et efficaces sur un nombre important de cancers. Leurs résultats concordent avec les conclusions d'autres recherches déjà citées. Cependant, ils proposent de « bloquer » l'effet toxique mais pas l'effet thérapeutique, par la thiourée ou d'autres réactifs sulfurés tels que la méthionine ou le thiouracyle.

Dans son article déjà cité (73), Macquet tire certaines conclusions sur les ligands labiles. En passant en revue une série de composés chlorés (auxquels aboutissent en définitive tous les complexes en milieu physiologique), il trouve que deux composés présentent la meilleure activité antitumorale contre la leucémie : le cisplatine et le trichloromonoammine platinat (II) de potassium [ $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ] et  $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ .

Ces résultats sont en bon accord avec ceux d'autres travaux antérieurs (59, 71). Le comportement antitumoral du deuxième composé peut paraître surprenant car le complexe n'est pas électriquement neutre, comme le préconisait Rosenberg. Il suggère que ce composé pourrait être à la base d'une nouvelle classe de produits antitumoraux. Cette conclusion rejoint le travail récent de Brown et coll. (90) qui, eux aussi, ont réalisé des essais avec des complexes portant trois groupes A et un seul groupe X. Les composés synthétisés par cette équipe présentent une bonne activité antitumorale associée à une toxicité moyenne.

Les résultats de l'ensemble des travaux montrent que la recherche de complexes ayant de bonnes performances cliniques ne peut pas se limiter aux analogues de cisplatine, même si ce dernier, malgré ses effets secondaires, reste le produit antitumoral le plus efficace et donc le plus utilisé.

## Bibliographie

- (1) B. Rosenberg, L. van Camp et J. Krigas : *Nature (London)*, 1965, 205, 698.
- (2) A. Camus : *B.U.P.*, 1974, 567, 1162.
- (3) B. Rosenberg, E. Renshaw, L. van Camp, J. Hartwick et J. Drobnik : *J. Bacteriol.*, 1967, 93, 716.
- (4) B. Rosenberg, L. van Camp, E. Grimley et A. J. Thomson : *J. Biol. Chem.*, 1967, 242, 1437.
- (5) F. A. Cotton et G. Wilkinson, « *Advanced Inorganic Chemistry* », Wiley, N.-Y., 1972.
- (6) F. R. Hartley, « *The Chemistry of Platinum and Palladium* », Wiley, N.-Y., 1973.
- (7) B. Rosenberg, L. van Camp, J. E. Trosko et V. H. Mansour : *Nature (London)*, 1969, 222, 385.
- (8) B. Rosenberg et L. van Camp : *Cancer Res.*, 1970, 30, 1799.
- (9) K. P. Beaumont et C. A. McAuliffe : *Inorg. Chim. Acta.*, 1974, 105.
- (10) B. Rosenberg : *Platin Metals Rev.*, 1971, 15, 3.
- (11) J. H. Burchenal : *Biochimie*, 1978, 60, 915.
- (12) B. Rosenberg : « *Platinum Complexes for the Treatment of Cancer* », in « *Nucleic Acid-Metal Ion Interactions* », ed. by Th. G. Spiro, A. Wiley Interscience Publication, J. Wiley and Sons, N.-Y., 1980, pp. 1-29.
- (13) F. P. Dwyer, E. C. Gyarfás et M. F. O'Dwyer : *Nature*, 1950, 167, 1036.
- (14) F. P. Dwyer, E. C. Gyarfás, W. P. Rogers et J. H. Koch : *Nature*, 1952, 170, 190.
- (15) R. Fabre, R. Truhaut : « *Précis de Toxicologie* », t. II, Société d'Édition de l'Enseignement Supérieur, Paris, 1965.
- (16) A. Goudot-Perrot : « *Les métaux des mécanismes de la vie* », Ed. Maloine S. A., 2<sup>e</sup> Édition, Paris, 1982.
- (17) Rapport OMS, Série des rapports techniques, 647, Genève, 1980.
- (18) L. L. Loeb et R. A. Zakour : « *Metals and Genetic Miscoding* », in « *Nucleic Acid-Metal Ion Interactions* », Wiley, N.-Y., 1980, p. 115.
- (19) A. L. Reeves et A. J. Vorwald : *Cancer Res.*, 1967, 27, 446.
- (20) A. Mazabryad : *Bull. Cancer.*, 1975, 62, 49.
- (21) G. C. Heath, M. R. Daniel, G. T. Dingle et M. Webb : *Nature*, 1962, 193, 592.
- (22) G. J. van Esch et R. Kroes : *Br. J. Cancer*, 1969, 23, 765
- (23) G. D. Stoner, M. B. Shimkin, M. C. Troxell, T. L. Thomson et L. S. Terry : *Cancer Res.*, 1976, 36, 1744.
- (24) F. W. Sunderman, Jr. : *Am. J. Pathol.*, 1965, 46, 1027.
- (25) F. W. Sunderman, Jr., R. M. Maenza, P. R. Alpass, J. M. Mitchell, I. Damjanov et P. J. Goldblatt : *Adv. Exp. Med. Biol.*, 1978, 91, 57.
- (26) D. J. Higby, J. H. Wallace Jr. et J. F. Holland : *Cancer Chemother. Rep.*, 1973, 57, 459.
- (27) M. S. Soloway : *Cancer*, 1975, 35, 333.
- (28) M. S. Soloway, C. Martino, C. Hyatt et J. C. Marrone : *Nat. Cancer Inst. Monograph.*, 1978, 49, 293.
- (29) « *Cisplatin : Current Status and New Developments* », Acad. Press., 1980, M. S. Soloway, S. B. Masters, V. M. Murphy, p. 345.
- (30) J. R. Durant : in ref. (29), p. 317.
- (31) S. D. Williams et L. H. Einhorn : in ref. (29), p. 323.
- (32) S. Seeber et al. : in ref. (29), p. 329.
- (33) J. F. Holland, H. W. Bruckner, C. J. Cohen, R. C. Wallach, S. B. Gusberg, E. M. Greenspon et J. Goldberg : in ref. (29), p. 383.
- (34) R. J. Woodman, A. E. Sirica et M. Gang : *Chemotherapy*, 1973, 18, 169.
- (35) G. R. Gale, L. M. Atkins et S. J. Meischen : *Cancer Treat. Rep.*, 1977, 61, 445.
- (36) J. H. Burchenal, K. Kalaher et K. Dew : *Biochimie*, 1978, 60, 961.



- (37) J. H. Burchenal, K. Kalaher et T. O'Toole : *Cancer Res.*, 1977, 37, 3455.
- (38) J. P. Bergerat, B. Barlogie, W. Gohde, D. A. Johnston et B. Drewinko : *Cancer Res.*, 1979, 39, 4356.
- (39) « Dénominations communes de médicaments », Doin Éditeurs, 1972.
- (40) « The Merck Index », 9th Edition, 1976.
- (41) « Index Nominum », Zürich, 1982.
- (42) G. Levy et J. F. Labarre : *B.U.P.*, 1983, 654, 1017.
- (43) J. H. Burchenal, T. O'Toole et K. Kalaher : *Cancer Res.*, 1977, 37, 4008.
- (44) J. H. Burchenal, L. Lokys, J. Turkevich et G. Gale : in ref. (29), p. 113.
- (45) E. B. Douple et R. C. Richmond : in ref. (29), p. 125.
- (46) M. Zak et J. Drobnik : *Strahlentherapie*, 1971, 142, 112.
- (47) I. Wodinsky, J. Swiniarski, C. J. Kenlser et J. M. Venditti : *Cancer Treat. Rep.*, 1974, 4, 73.
- (48) E. B. Douple, R. C. Richmond et M. E. Logan : *J. Clin. Hematol. Oncol.*, 1977, 7, 585.
- (49) G. M. Hahn : *Cancer Resp.*, 1974, 34, 3117.
- (50) E. B. Douple et al. : Proc. 7th Ann. N. E. Bioeng. Conf., 1979, 248.
- (51) U. Schaeppi et al., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1973, 25, 230.
- (52) J. Levi, C. Jacobs, S. M. Kalman, M. McTigue et M. W. Weiner : *J. Pharm. Exp. Ther.*, 1980, 213, 545.
- (53) K. R. Harrap, M. Jones, C. R. Wilkinson, H. Mc. D. Clink, S. Sparrow, B. Mitchley, S. Clarke et A. Veasey : in ref. (29), p. 193.
- (54) B. Rosenberg : *Naturwissenschaften*, 1973, 60, 399.
- (55) B. Rosenberg : *Biochimie*, 1978, 60, 859.
- (56) J. D. Watson et F. H. C. Crick : *Nature*, 1953, 171, 737.
- (57) H. J. S. King : *J. Chem. Soc.*, 1938, 1338.
- (58) S. C. Dhara : *Indian J. Chem.*, 1970, 8, 143.
- (59) M. K. Wolpert-de Filippes : in ref. (29), p. 183.
- (60) A. Guarino et al. : *Cancer Treat. Rep.*, 1979, 63, 1475.
- (61) A. W. Prestayko, W. T. Bradner et J. B. Huftalen : *Cancer Treat. Rep.*, 1979, 63, 1503.
- (62) M. J. Cleare et J. D. Hoeschele : *Bioinorg. Chem.*, 1973, 2, 187.
- (63) M. J. Cleare et J. D. Hoeschele : *Platinum Metals Review*, 1973, 17, 2.
- (64) M. J. Cleare, P. C. Hydes, B. W. Malerbi et D. M. Watkins : *Biochimie*, 1978, 60, 835.
- (65) M. J. Cleare, P. C. Hydes, D. R. Hepburn et B. W. Malerbi : in ref. (29), p. 149.
- (66) J. Basolo, R. G. Pearson : « Mechanisms of Inorganic Reactions », 2nd Ed., Wiley, N-Y, 1967, p. 359.
- (67) T. A. Connors, M. Jones, W. C. J. Ross, P. D. Braddock, A. R. Khokhar et M. L. Tobe : *Chem.-Biol. Interactions*, 1972, 5, 415.
- (68) P. D. Braddock, T. A. Connors, M. Jones, A. R. Khokhar, D. M. Melzack et M. L. Tobe : *Chem.-Biol. Interactions*, 1975, 11, 145.
- (69) M. L. Tobe et A. R. Khokhar : *J. Clin. Hematol. Oncol.*, 1977, 7, 114.
- (70) M. J. Cleare : *Rev. Pharmacol.*, 1983, 3, 59.
- (71) W. T. Bradner, W. C. Rose et J. B. Huftalen : in ref. (29), p. 171.
- (72) J. H. Burchenal, K. Kalaher et K. Dew, L. Lokys : *Cancer Treat. Rep.*, 1979, 63, 1493.
- (73) J. P. Macquet et J. L. Butour : *J.N.C.I.*, 1983, 70, 899.
- (74) J. Drobnik : *Cancer Chemother. Pharmacol.*, 1983, 10, 145.
- (75) J. P. Macquet et J. P. Armand : *Proc. Am. Assoc. Cancer Res.*, 1981, 22, 60.
- (76) B. Lippert : *J. Clin. Haem. Oncol.*, 1977, 7, 26.
- (77) R. J. Speer, H. J. Ridway, D. P. Stewart, L. M. Zapata et J. P. Hill : *J. Clin. Haem. Oncol.*, 1977, 7, 210.
- (78) A. L. Konovalova, M. A. Presnov, N. N. Jeligoyskaya et E. M. Trestchalina : *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1977, 234, 223.
- (79) P. Schwartz, S. J. Meischen, G. R. Gale, L. M. Atkins, A. B. Smith et E. M. Walker : *Jr.*, *Cancer Treat. Rep.*, 1977, 61, 1519.
- (80) I. I. Tchernyaev et N. N. Krasnovskaya : *Zh. Neorg. Khim.*, 1958, p. 2024.
- (81) N. S. Budanova, N. N. Zheligovskaya et V. I. Spicyn : *Koord. Khim.*, 1978, 4, 930.
- (82) A. J. Thomson, R. J. P. Williams et S. Reslova : *Struct. Bonding (Berlin)*, 1972, 11, 1.
- (83) L. Pendyala, J. W. Cowens et P. J. Creaven : *Cancer Treat. Rep.*, 1982, 66, 509.
- (84) K. Inagaki, Y. Kidani, K. Suzuki et T. Tashiro : *Chem. Pharm. Bull.*, 1980, 28, 2286.
- (85) J. P. Bradford, R. Faggiani et C. J. L. Lock : *Acta Crystall.*, 1981, B 37, 243.
- (86) F. Basolo, H. B. Gray et R. G. Pearson : *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, 4200.
- (87) M. J. Cleare : *Coord. Chem. Rev.*, 1974, 12, 349.
- (88) J. A. Broomhead, D. P. Fairlie et M. W. Whitehouse : *Chem. Biol. Interactions*, 1980, 31, 113.
- (89) A. Woollins et B. Rosenberg : *J. Inorg. Biochem.*, 1984, 20, 23.
- (90) D. B. Brown, A. R. Khokhar, M. P. Hacker, J. J. McCormack et R. A. Newman : *ACS Symp. Ser.*, 1983, 209, 265.



# Appréciation du risque par une commission d'experts

M. Vaillant

## Décision collective et notion d'interaction

Comme la plupart des autres industries, l'industrie chimique est confrontée au défi moderne de réduire au minimum des risques qui se présentent désormais sous de multiples formes. La complexité des problèmes posés exige de faire appel aux compétences d'experts variés. Le chimiste s'y trouve impliqué en compagnie de biologistes, toxicologues, ingénieurs mécaniciens, économistes, fonctionnaires de l'administration, etc. Pour fixer les idées, la décision à préparer concerne, par exemple, les précautions prises à l'égard de la santé humaine et de l'environnement : la commission d'experts les estime-t-elle suffisantes ou non, pour commercialiser dans les meilleures conditions possibles telle nouvelle substance ? ou pour implanter tel nouvel atelier sur tel site ? Sous un aspect complémentaire du même genre de décision, le risque peut être lié à un succès plutôt qu'à une catastrophe : par exemple, dans un ensemble de projets de recherche répondant à un appel d'offres, quels sont ceux que l'on financera ?

Dans tous les cas, l'origine du risque est essentiellement l'insuffisance de nos connaissances. Et nous considérons ici la situation générale où l'on doit, malgré tout, prendre une décision, parce qu'il est illusoire d'attendre de tout connaître avant de rien entreprendre : c'est même une définition de la décision. Il est évidemment utopique de compter sur une procédure universelle de

décision collective, mais une floraison récente de travaux théoriques a déjà trouvé quelques applications pratiques. Il n'est pas question d'en faire une revue complète ici, mais il est possible d'en présenter sommairement les aspects que nous pensons utiles à l'art de l'ingénieur.

Dans une première partie, nous partirons de la *décision individuelle* de l'expert dans sa spécialité, en soulignant que sa prudence a deux conséquences qui serviront par la suite. L'ingénieur les admettra également, même s'il les exprime rarement ainsi, pour la simple raison qu'un véritable décideur ne perd pas son temps à philosopher sur les méthodes de décision.

La deuxième partie précise le problème de la *décision collective* en introduisant la notion d'interaction : il ne s'agit plus directement des experts, et encore moins de psychologie de groupe; nous ne considérons ici que les critères mêmes de décision, et la liaison entre leurs effets sur la décision elle-même.

La troisième partie résume, à titre d'exemple, une application qui ne prétend pas apporter de solution définitive malgré son apparence bien formalisée : elle montre que, faute d'éliminer l'arbitraire, il est bon de s'obliger du moins à l'explicitation.

## 1. La décision individuelle de l'expert dans sa spécialité

A vrai dire, nous n'avons pas trouvé de réponse satisfaisante à la question préalable : qu'est-ce qu'un expert ? Ou plutôt, certaines des qualités souhaitées heurtent à tel point le sens commun qu'il nous paraît plus facile de définir le non-expert. Ainsi, notre repoussoir serait précisément l'image des scientifiques, apparemment flatteuse, que les médias entretiennent encore auprès du public. Alors, en accentuant à peine la caricature, les traits suivants se dégagent : le non-expert ne peut pas se tromper, il ne demande l'avis de personne, il sait. Effectivement, avec un peu de lucidité, chacun de nous peut se surprendre en flagrant délit, d'émettre des affirmations d'autant plus péremptives qu'il a moins travaillé personnellement le sujet, et répète littéralement ce qu'il a lu ailleurs. Et, sans vergogne, pour cet article même, l'auteur plaide coupable d'avance.

Au contraire, notre maturité dans la démarche scientifique se reconnaît à la prudence avec laquelle nous apprécions nos propres limites, et nous prenons conseil auprès d'autres personnes de la même spécialité. Cette prudence du véritable expert a deux conséquences intéressantes pour maintenir dans des limites réalistes le problème de la décision collective.

La première est de renoncer à une évaluation absolue des risques, et d'effectuer seulement des *comparaisons*, entre substances chimiques, ou entre ateliers, ou entre projets de recherche, etc. Intuitivement, c'est bien ainsi que l'expert raisonne, en cherchant des analogies avec les situations déjà rencontrées qui constituent son « expérience ».

Or, cette « expérience » permet à l'expert d'interpréter correctement les données numériques disponibles, parce qu'elle englobe implicitement des connaissances supplémentaires, même sommaires, voire purement qualitatives. Ainsi, la prudence scientifique a une seconde conséquence plus inattendue : il convient de prendre garde à l'illusion du quantitatif quand il s'agit d'aboutir à une décision. Cela dérange les habitudes des ingénieurs, auxquels leur formation fait difficilement admettre qu'on peut raisonner scientifiquement hors du mesurable. Mais il faut accepter l'idée qu'une décision n'est pas une synthèse de connaissances; elle correspond plutôt à une réduction progressive des informations existantes, qui peut être poussée, à l'extrême limite, jusqu'à l'alternative simple : par exemple, dans le contrôle de qualité, accepter ou refuser un lot. C'est une opération mentale assez

complexe puisqu'elle part souvent de données très dissemblables, mais assez banale aussi, puisque nous l'effectuons quotidiennement (sans l'analyser) chaque fois que nous émettons un jugement.

Cependant, nous avons affirmé en introduction que personne ne pouvait plus prétendre appréhender dans leur totalité certains sujets très complexes. Alors, nous devons diversifier le plus possible les critères de décision, au lieu d'approfondir seulement ceux que nous savons exprimer quantitativement. Donc, en première

approximation, nous renonçons aux savantes constructions de fonctions quantitatives d'utilité, comme disent les économistes, et nous traduisons toutes les données, même quantitatives, en une *appréciation qualitative* du genre fort/moyen/faible (ou, pour mieux s'orienter vers la future décision, favorable/douteux/défavorable). Nous verrons (§ 3) comment la multiplication de critères pertinents et indépendants compense l'indigence de cette évaluation qualitative de chacun, pris isolément.

## 2. Une décision collective est-elle possible ? Notion d'interaction

Le problème de logique qui se pose maintenant est de fournir aux divers experts d'une commission le moyen de forger ensemble un jugement commun, globalement cohérent avec les jugements individuels. Comme annoncé, nous excluons ici une quelconque recette de psychologie de groupe; nous n'en nions pas l'intérêt, mais, pour bien confirmer notre propos, nous effacerons la personnalité de l'expert au profit de sa seule compétence. Par conséquent, au lieu de parler de l'expert, nous ne ferons plus désormais que citer le ou les critères qu'il est de sa compétence d'évaluer. Énoncée dans l'abstrait, la question peut alors se formuler ainsi : à partir des classements différents, obtenus selon des critères distincts, pour des objets déterminés, comment élaborer « au mieux » un classement collectif unique ? « Au mieux » est une expression délibérément vague, parce que contenter tout le monde est encore plus difficile que ne le racontait La Fontaine dans la fable où le meunier et son fils partent vendre leur âne à la foire et ne trouvent, pour le transporter, aucune solution qui ne récolte aussitôt quolibets et critiques.

Cette impossibilité a même été mise sous forme de théorème par les économistes qui ne cessent de réfléchir aux choix des consommateurs. Pour l'établir, J. K. Arrow a eu l'idée d'imposer au classement collectif des conditions (ou axiomes) de simple bon sens. En simplifiant notablement, nous les limitons aux trois suivantes : — universalité : aucun classement possible n'est exclu *a priori* ; — unanimité : si, pour tous les critères, un objet est préféré à un autre, la même préférence doit se retrouver dans le classement collectif ;

— indépendance : les positions relatives de deux objets dans le classement collectif ne dépendent que de leurs positions dans les classements fournis par chacun des critères, et non pas des positions des autres objets. En d'autres termes, ajouter ou enlever un troisième objet ne doit pas modifier l'ordre adopté pour les deux objets considérés.

*Théorème* : le seul classement qui respecte ces trois conditions à la fois est le classement individuel qui s'est imposé à tous les autres. Ou encore, aucun classement collectif différent des classements individuels ne respecte les trois conditions.

C'était aussi la conclusion du meunier de La Fontaine :

« Qu'on dise quelque chose, ou qu'on ne dise rien, »  
« J'en veux faire à ma tête. »

## 3. Une expression particulière de l'interaction

Cette notion fondamentale d'interaction s'exprime de manière assez simple dans la méthode dite des « déclassés comparés ». Nous donnons, en conclusion, la référence de l'article publié par le groupe de travail qui l'a adaptée à l'examen de dossiers officiels : il s'agit d'une comparaison des risques que diverses substances témoins peuvent présenter pour l'homme et son environnement.

Nous allons maintenant exposer brièvement les réflexions de ce groupe de travail. Afin de montrer qu'elles se généralisent aisément aux autres exemples cités en introduction (implantation d'ateliers, sélection de projets de recherche), nous employons le même

Mais quand La Fontaine achève :

« Il le fit et fit bien. »

il en reste à la décision individuelle. Vis-à-vis de la décision collective, il serait désolant de déduire du théorème d'Arrow que la dictature est inéluctable. Encore une fois, le despotisme que manifesterait tel expert n'a rien à voir ici ; la tyrannie d'un critère unique est déjà suffisamment néfaste. Pour l'illustrer, supposons un instant que les options stratégiques d'une entreprise ne se déterminent qu'en fonction du bénéfice net actualisé, ou encore, que les promotions universitaires ne dépendent que du nombre des publications : les conséquences en seraient incroyablement funestes.

Au contraire, l'intérêt du théorème d'Arrow est d'indiquer une issue : il suffirait, en principe, de s'affranchir de l'une des trois conditions imposées au départ. Nous admettons que les deux premières, universalité et unanimité, sont plus difficiles à contourner qu'il n'y paraît. C'est la troisième qui a été la plus étudiée. Avouons tout de suite qu'il en résulte de grandes complications, mais il est effectivement bénéfique de réfuter l'axiome d'indépendance par son contraire, à savoir la notion d'*interaction*, qui se traduit dans d'autres domaines par les mots « synergie » ou « antagonisme » suivant les cas.

Il s'agit alors de donner forme à une situation couramment vécue dans les cas concrets : certains critères dont les estimations sont indépendantes ont pourtant sur la décision des influences qui sont liées entre elles ; leurs influences ne s'ajoutent pas par simple juxtaposition, comme dans les méthodes où l'on pondère et additionne des notes quantitatives, dans les examens scolaires par exemple. Même dans cet exemple de la docimologie classique, la préoccupation de l'interaction peut se manifester : les jugements portés sur chaque candidat dans les diverses matières sont soumis à l'ultime délibération du jury rassemblant tous les examinateurs.

De manière plus précise, supposons que l'appréciation d'un objet selon un certain critère soit défavorable, ainsi que les appréciations du même objet portées selon d'autres critères ; alors, prendre en compte l'interaction du premier critère avec les autres a pour conséquence d'aggraver le jugement global résultant pour cet objet. Par exemple, la capacité d'une future installation sera plus sévèrement soumise à discussion, si la population concernée, extérieure au site, a une forte densité.

vocabulaire abstrait qu'au § 2. La méthode proposée s'exécute en deux phases distinctes qui requièrent toutes deux des compétences d'experts : la construction d'échelles de risques, puis l'utilisation de ces échelles.

La première phase de construction d'échelles passe par les trois étapes qui suivent. En premier lieu, on fait l'inventaire des critères pertinents et indépendants qui serviront au jugement des experts. Comme on l'a vu au § 1, on attribue à chaque critère des modalités (ou niveaux) notées 0 pour favorable, *d* pour défavorable, et s'il en est besoin, *m* pour une modalité médiane ; il n'est guère utile

**Tableau 1. — Attribution de critères de décision aux deux dimensions du risque.**

1 <sup>er</sup> cas :	Appréciation des dossiers en écotoxicologie	Exposition dispersion sur le marché persistance répartition eau/air/sol .....	Effet mutagénèse toxicité subaiguë toxicité aiguë sensibilisation .....
2 <sup>e</sup> cas :	Implantation d'ateliers	Probabilité complexité du procédé stabilité des substances corrosivité .....	Gravité densité population extérieure importance circulation extérieure capacité inflammabilité .....
3 <sup>e</sup> cas :	Sélection de projets de recherche	Atouts savoir-faire circuit d'information aval position brevets coût du projet .....	Enjeu taux de croissance du marché délai d'apparition sur le marché chiffre d'affaires escompté investissements à suivre .....

d'introduire une quatrième modalité. Par exemple, considérant l'exposition à une substance chimique, la dispersion sur le marché a trois modalités :

- 0 = maillon d'une chaîne de synthèse en système clos,
- m = usage uniquement industriel,
- d = usage grand public.

Cette première étape aboutit donc à définir un code : chaque objet sera caractérisé par une combinaison particulière de modalités, à raison d'une, et une seule, par critère. Le tableau 1 présente un rudiment de code sur lequel nous reviendrons.

La deuxième étape de construction d'échelles exige de reconnaître que les différents critères n'ont pas tous la même importance et qu'ils doivent être ordonnés en plusieurs classes. Il est entendu que plusieurs critères peuvent être rangés ex aequo dans une même classe. Deux nouveaux concepts permettent d'atteindre plus facilement un ordre définitif des critères.

L'un provient justement du mode d'expression de l'interaction dans la méthode adoptée, où ce serait très laborieux de formuler une interaction entre critères d'une même classe. La conséquence est une sorte de réciproque : si l'on estime d'avance qu'il existe une interaction entre deux critères, il est pratiquement interdit de les mettre dans une même classe.

L'autre idée destinée à faciliter le classement des critères est issue des travaux des fiabilistes en sécurité des systèmes : le risque est désormais une grandeur à deux dimensions, de telle sorte que les critères s'ordonnent plus facilement au sein de deux catégories plus homogènes. Ces deux dimensions sont :  
— la probabilité d'un événement redouté (ou souhaité),  
— la gravité (ou les avantages) de ses conséquences.

Le tableau 1 montre comment quelques critères de décision, donnés ici à titre indicatif, relèvent sans trop d'ambiguïtés de l'un ou l'autre aspect du risque. En tout cas, il importe de maintenir ces deux dimensions soigneusement séparées jusqu'au stade ultime de la décision; nous verrons qu'elles fournissent les deux axes de référence d'une représentation graphique.

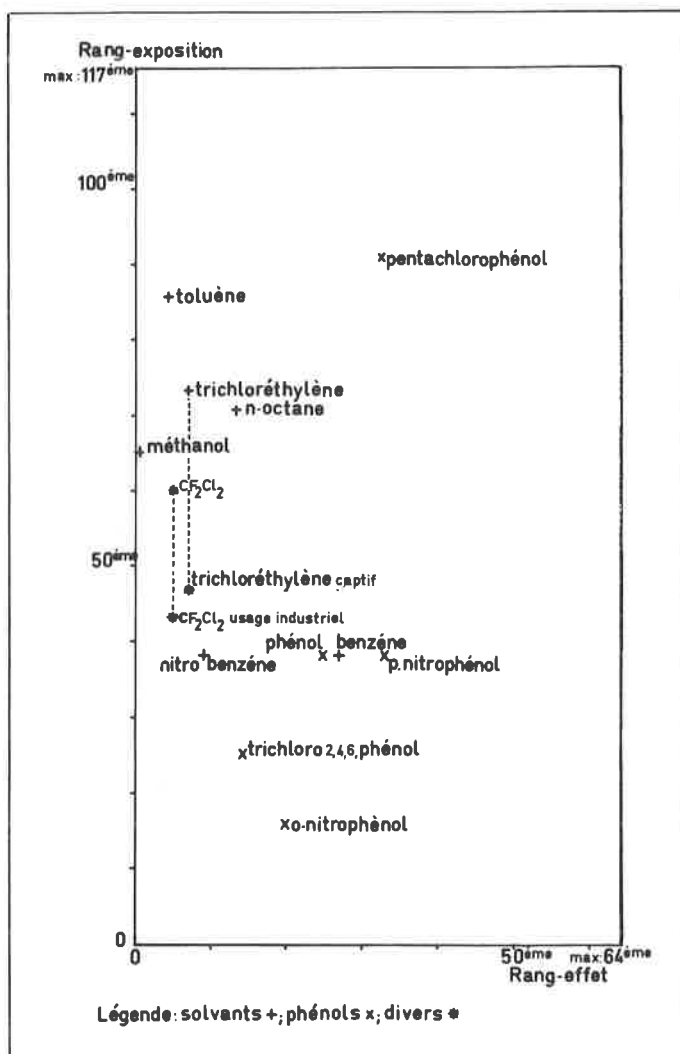
La troisième étape, plus technique, est la graduation des deux échelles de probabilité et de gravité. L'origine commune des échelles est l'objet idéal réunissant les modalités 0 les plus favorables de tous les critères; il n'est pas gênant que cette origine soit fictive. Ensuite, pour chaque modalité moins favorable (différente de 0) qui caractérise un objet réel, on décompte une certaine pénalisation, sous la forme d'un nombre entier d'unités. Son évaluation obéit au principe simple que la pénalisation est d'autant plus grande que le critère considéré est plus important. Les règles logiques qui en résultent sont détaillées dans l'article cité en conclusion.

Nous n'énonçons ici que la plus originale, la règle d'interaction : si un critère prend une modalité défavorable, on augmente les pénalisations *d* de tous les critères qui lui succèdent dans l'ordre de préférence. Ainsi, pour un même critère, la pénalisation *d* augmentera au fur et à mesure que se dégradent les situations envisagées dans les classes antérieures. On note que les critères de

**Tableau 2. — Exemple de présentation d'échelle.**

Classe 1	Classe 2		Classe 3 . . . .
Critère 1	Critère 2	Critère 3	.....
0	0	0	{ ..... ..... }
0	{ d = ..... 0	0 d = ..... }	{ ..... ..... }
m = .....	{ d = ..... 0	0 d = ..... }	{ ..... ..... }
d = .....	{ d = ..... 0	0 d = ..... }	{ ..... ..... }

*Légende :* les critères 2 et 3 étant équivalents dans la classe 2, les deux combinaisons (d,0) et (0,d) de leurs modalités engendrent naturellement la même interaction dans les classes 3 et suivantes.



Sur chaque axe, on reporte le rang-exposition et le rang-effet correspondant à une substance donnée. Celle-ci est alors représentée par son point-image. Si l'on constate que les substances possédant le même usage (ou une même fonction chimique) occupent une zone assez bien définie, l'attention est attirée du même coup sur les exceptions. Sur cet exemple simplifié, le benzène se détache du groupe des solvants, par un effet plus grave, et le pentachlorophénol se sépare du groupe des phénols, par une exposition plus importante.

Si une substance présente simultanément deux modalités distinctes, pour la dispersion sur le marché par exemple, elle est représentée par deux points-images : ainsi, le trichloréthylène passe du rang 73° en exposition, quand il est solvant « grand public » au rang 47° s'il est intermédiaire de synthèse. De même, le difluorodichlorométhane  $CF_2Cl_2$  passe du rang 60° au rang 43°, selon qu'il est destiné au grand public ou limité à un usage purement industriel.

L'effet nul du méthanol provient simplement de ce que certains critères ne sont pas pris en considération au niveau du dossier de base utilisé pour cet exemple.

On note enfin que le rang étant une variable qualitative, discontinue, il est absurde de faire le rapport de deux rangs : l'effet de rang 20° n'est pas la moitié de l'effet de rang 40°, et transformer un rang en pourcentage du rang maximum de l'échelle n'a pas de sens.

la classe 1 auront, seuls, des pénalisations invariables, puisque leur classe ne succède à aucune.

Pour achever les trois étapes de cette première phase, il apparaît commode de présenter les échelles obtenues, sous la forme de tableaux, dont les colonnes portent les critères rangés dans l'ordre des classes, et les lignes, les diverses combinaisons possibles des modalités, rangées pour chaque colonne dans l'ordre 0/m/d. L'ensemble a la structure ramifiée du tableau 2. Si l'on estime les combinaisons de modalités trop nombreuses, on regroupe sur une même ligne celles que l'on admet assez proches pour que leurs influences par interaction sur la dernière classe soient identiques : cette simplification peut faire l'objet de règles particulières (voir l'article cité en conclusion).

Il est remarquable de constater que ces principes apparemment peu contraignants assurent l'équivalent d'un système de pondération des critères, sans recourir à l'hypothèse beaucoup plus restrictive de coefficients numériques invariables (comme dans les examens scolaires). En outre, le procédé permet d'étendre les échelles qualitatives jusqu'à un nombre d'unités assez élevé, surtout dans les situations défavorables : cela revient à mieux adapter les échelles aux nuances à exprimer dans les futures décisions.

La deuxième phase annoncée concerne l'utilisation des échelles que l'on suppose maintenant fixées. La première opération, qui réclame encore le discernement des experts, consiste à coder chaque objet, de façon à le caractériser par sa combinaison particulière de modalités 0/m/d, à raison d'une, et une seule par critère. Ensuite on lit sur chaque tableau représentant une échelle, les valeurs numériques des pénalisations à retenir, en suivant soigneusement, de proche en proche, l'ordre des colonnes : les valeurs retenues appartiennent alors au même cas d'interaction, et il devient licite de les additionner. Ce total fournit soit le rang-gravité, soit le rang-probabilité, de chaque objet. Si on reporte ces rangs sur les deux axes d'un graphique (voir encadré, fig. 1), les objets examinés sont représentés chacun par leur point-image. En comparant leurs positions relatives vis-à-vis d'objets « similaires » à risque reconnu, les experts peuvent confronter de manière cohérente leurs points de vue respectifs.

Pour conclure, nous rappelons qu'il n'existe pas de méthode générale, et encore moins automatique, d'aide à la décision collective. Ce long détour théorique nous inciterait plutôt à rendre un hommage appuyé au bon vieux pifomètre. Cependant nous croyons opportun de formuler comme il suit quelques propositions utiles pour mieux délimiter la part d'arbitraire qui demeure inévitable en toute décision :

- comparer des risques entre eux plutôt que les évaluer dans l'absolu,
- traduire les critères de décision en modalités purement qualitatives,
- distinguer les deux dimensions du risque, probabilité et gravité, et représenter chaque objet par son point-image dans un plan rapporté à ces deux axes de référence,
- reconnaître que les influences particulières de critères distincts sur la décision ne sont pas toujours indépendantes. Cette notion, appelée *interaction*, joue un rôle capital pour ordonner les critères selon leur importance et pour graduer des échelles de probabilité et de gravité.

Il reste à souligner que cette tentative ne constitue qu'un exemple des nombreuses recherches que nous évoquions en introduction. Mais leurs applications sont encore limitées, et ne deviendront réellement convaincantes qu'en développant les échanges d'idées à partir d'autres initiatives.

Une publication détaillée est aujourd'hui disponible (\*) au secrétariat de l'Association Chimie et Écologie, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris, Tél. : 551-06-99.

(\*) J. M. Jouany, M. Vaillant, B. Blarez, R. Cabridenc, M. Ducloux, S. Schmitt. : Une méthode qualitative d'appréciation des dossiers en écotoxicologie : cas des substances chimiques. *Sci. Vét. Méd. Comp.* 1983, 85, n° 3, 5-23.

Figure 1. Les deux dimensions du risque. Examen de quelques dossiers simplifiés.



# Les phénomènes de combustion en phase gazeuse : l'autoinflammation

S. Antonik

## Introduction

L'étude de l'autoinflammation de mélanges gazeux combustible-comburant avait surtout pour but, à l'origine, la détermination de températures d'inflammation pour des raisons de sécurité (mines de charbon, manipulation de mélanges gazeux explosifs...). Afin d'atteindre ce but quatre méthodes ont été couramment employées :

1. Une ampoule scellée contenant le mélange gazeux combustible-comburant est plongée dans une enceinte ou un bain portés à une certaine température. Cette méthode, un peu rudimentaire, peu commode pour l'étude de ces phénomènes, a été utilisée pour la première fois en vue de la détermination d'une température d'inflammation, en 1891, par Krause et Meyer (1). Ces derniers trouvent, pour les mélanges hydrogène-oxygène, une température d'inflammation comprise entre 518 et 606 °C.

2. La méthode du pyromètre, due à Mallard et Le Chatelier (2) : on introduit brusquement le mélange dans un récipient porté à une température donnée et dans lequel on a réalisé préalablement le vide. En recommençant plusieurs fois l'expérience, on peut déterminer une température au-dessous de laquelle le mélange ne s'enflamme jamais, et au-dessus de laquelle il y a toujours inflammation.

3. La méthode des tubes concentriques, due à Dixon (3) : le combustible et le comburant sont envoyés séparément par deux tubes concentriques dans une enceinte chauffée. La température d'inflammation est déterminée comme dans la méthode précédente.

4. La méthode de compression, due à Nernst (4) mais réalisée pour la première fois par Falk (5) : le mélange, à une température initiale  $T_0$  et occupant un volume  $V_0$ , est comprimé adiabatiquement jusqu'au volume  $V$ . On détermine le rapport de compression  $\frac{V_0}{V}$  juste nécessaire pour produire l'inflammation. La température d'inflammation est donnée par la formule :

$$T = T_0 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\gamma-1}$$

Pour des raisons de compréhension des phénomènes d'oxydation en chimie et de combustion dans les moteurs, de nombreuses études furent réalisées au moyen de ces techniques, auxquelles il y a lieu de rajouter celle de la compression dynamique par onde de choc, utilisée beaucoup dans les années 1950-1970 (44). Cette dernière étude dont l'origine remonte à 1899 avec les travaux de

Vielle (45) permet notamment d'accéder à la mesure des délais d'inflammation très courts (quelques microsecondes à quelques dizaines de microsecondes...).

Lors de l'autoinflammation des composés hydrocarbonés, plusieurs types de phénomènes macroscopiques sont susceptibles de se produire. Leur apparition est fonction des paramètres pression, température et concentration. Le diagramme isochoire est celui qui illustre le mieux la complexité de ces divers modes de réactivité. Dans le plan pression-température, on distingue ainsi plusieurs domaines (figure 1).

## 1. Le domaine des explosions normales (F.N.)

Les explosions normales sont obtenues à des hautes températures : de 400 à 500 °C et plus. Elles sont facilement visibles dans le réacteur, de couleur bleue ou jaune suivant les concentrations et les pressions. Sur les enregistrements de pression et d'intensité lumineuse, elles se manifestent par un pic très intense dû à leur caractère très énergétique.

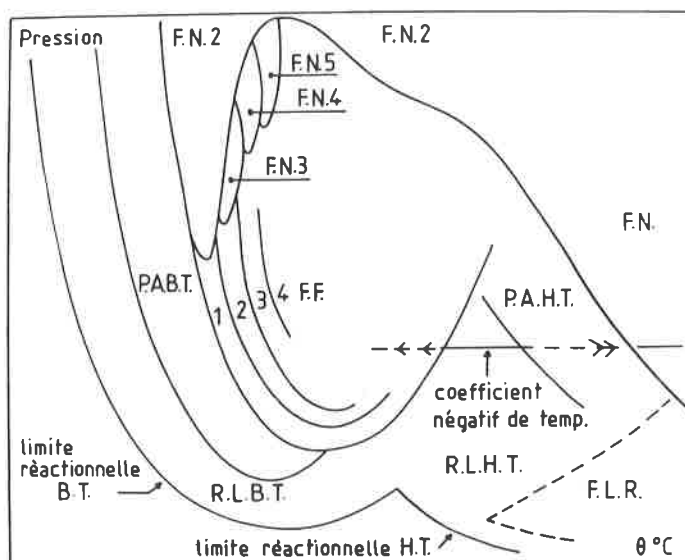


Figure 1. Diagramme isochoire théorique d'un composé hydrocarboné.

## 2. Le domaine des explosions froides multiples (F.F.)

Les explosions froides se produisent généralement à des températures inférieures à 400 °C. Du côté des faibles pressions, le domaine des flammes froides est séparé de celui des explosions normales par une zone dite de « coefficient négatif de température » (intervalle de température au cours duquel la vitesse de la réaction d'oxydation passe par un minimum en fonction de la température). Dans le cas du méthane, elles n'apparaissent qu'à partir de 550 °C. Elles se manifestent par des pics successifs d'amplitude bien inférieure à celle d'une explosion normale. L'explosion froide est visible à l'œil sous forme d'une lueur bleue.

## 3. Le domaine des explosions normales de second stade (F.N.2)

Les explosions normales de second stade se produisent dans le domaine de température des explosions froides. On observe d'abord une explosion peu lumineuse (une flamme froide), suivie immédiatement par une flamme normale bien plus intense. Les flammes dites de deuxième stade sont bleues ou jaunes, et beaucoup plus intenses que les flammes froides qui les provoquent. Ces explosions de second stade jouent un rôle très important dans le fonctionnement des moteurs diesel et dans le mécanisme du phénomène de cliquetis observé parfois dans les moteurs à allumage commandé.

## 4. Les domaines des explosions normales de troisième, quatrième et cinquième stades (F.N.3, F.N.4 et F.N.5)

Pour certains combustibles, on observe la présence d'un domaine d'explosions normales de troisième stade, et même dans le cas du propane dans certaines conditions, de domaines d'explosions normales de quatrième et cinquième stades. Ces domaines sont fermés par la limite des explosions normales de second stade.

Ces inflammations normales de  $n^{\text{ème}}$  stade sont identiques aux inflammations normales de second stade à la différence près que ce n'est plus la première flamme froide qui « allume » le reste du mélange, mais respectivement la deuxième, la troisième et la quatrième flammes froides.

## 5. Le domaine des flammes dites à long retard (F.L.R.)

C'est une explosion parasite qui se produit à haute température pour les mélanges riches en oxygène. Comme son nom l'indique (F.L.R.) elle se produit au bout d'un temps assez long. Elle est due à une accumulation d'hydrogène et de monoxyde de carbone qui se retrouvent dans leurs propres conditions d'inflammation. Pour ces derniers combustibles ( $H_2CO$ ) il existe en fait un « coefficient négatif de pression » qui se traduit sur un diagramme isochore, par l'apparition de trois limites en fonction de la pression (figure 2).

## 6. Les domaines de « pic d'arrêt » de basse (P.A.B.T.) et de haute (P.A.H.T.) températures

Le phénomène de « pic d'arrêt » de basse et de haute températures se produit dans les zones de réaction lente en chaînes ramifiées de basse et de haute températures, en fin de réaction lorsque tout l'oxygène est pratiquement consommé. Il se manifeste par une brusque émission lumineuse ainsi qu'une accélération de la vitesse de la réaction...

Il m'a paru intéressant d'établir un historique sur le cheminement qui a conduit à la description macroscopique de ces divers

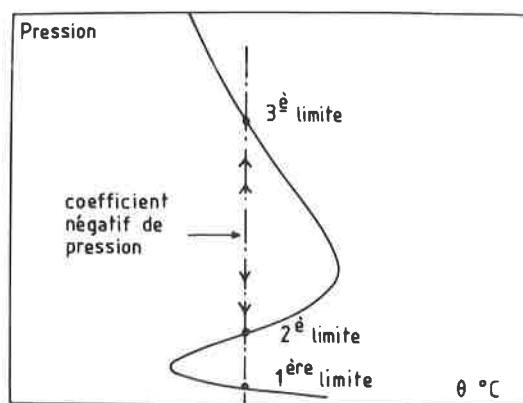


Figure 2. Diagramme isochore théorique d'un combustible type  $H_2$  ou  $CO$ .

phénomènes. Il n'est malheureusement pas question ici de citer toutes les études et tous les chercheurs qui ont travaillé sur la question, mais de dégager, à chaque fois, le ou les auteurs qui ont eu le mérite d'être les premiers à mettre en valeur un fait expérimental nouveau contribuant ainsi à une meilleure connaissance de chaque phénomène.

## Historique

Alors que les méthodes d'études plus ou moins élaborées datent des années 1880-1910, d'un point de vue purement historique en ce qui concerne les phénomènes, nous prendrons comme point de départ l'année 1816 avec les travaux de Sir Davy (6). Ce dernier est surtout connu, dans le monde entier, pour la lampe de sûreté dont il a doté les mineurs. Mais, il a également eu le mérite d'observer des réactions lentes de combustion (7). Il semblerait aussi que l'idée du « pyromètre » soit de lui : en effet, en faisant détonner un mélange cyanogène-oxygène 1-2, et en mesurant le déplacement d'eau produit par le phénomène, il aboutit, par le calcul, à une température minimale de 2 760 °C (7). Lors de ses travaux sur les inflammations au moyen de fils de platine portés au rouge, il observe avec plusieurs combustibles, le phénomène connu sous le nom de « lampe sans flamme » (8). Enfin, au cours d'expériences menées dans l'obscurité, avec de l'éther, il observe une lumière pâle, « phosphorescente » (8), qu'en 1882 Perkins (9) identifia puis nomma « flamme froide » après l'avoir également observée avec d'autres composés organiques.

Avec la méthode du pyromètre (utilisé alternativement comme thermomètre à air et comme chambre de combustion), perfectionnée par Mallard et Le Chatelier, en 1880 apparaissent les premières valeurs crédibles de température d'inflammation de divers mélanges combustibles-comburants. On peut même déjà tracer une limite comportant trois points, qui est une isobare, compte tenu du fait que ces auteurs ont fait varier la concentration hydrogène-oxygène (2).

Mais la première limite publiée apparaît seulement en 1906 avec les travaux de Falk (5), utilisant la méthode de compression et travaillant sur des mélanges hydrogène-oxygène (figure 3). Malheureusement les déterminations calculées de ces températures d'inflammation sont obtenues à des pressions différentes comprises entre 35 et 70 atmosphères.

Avec la méthode dynamique des tubes concentriques (3), Dixon et Coward, en 1909, en envoyant le combustible et le comburant séparément dans une enceinte chauffée, trouvent au moyen d'un thermocouple que les températures d'inflammation de combustibles en mouvement sont nettement supérieures à celles observées avec des mélanges réalisés préalablement en méthode statique. Ceci avait été déjà signalé par Gautier et Helier en 1896 (10), qui en

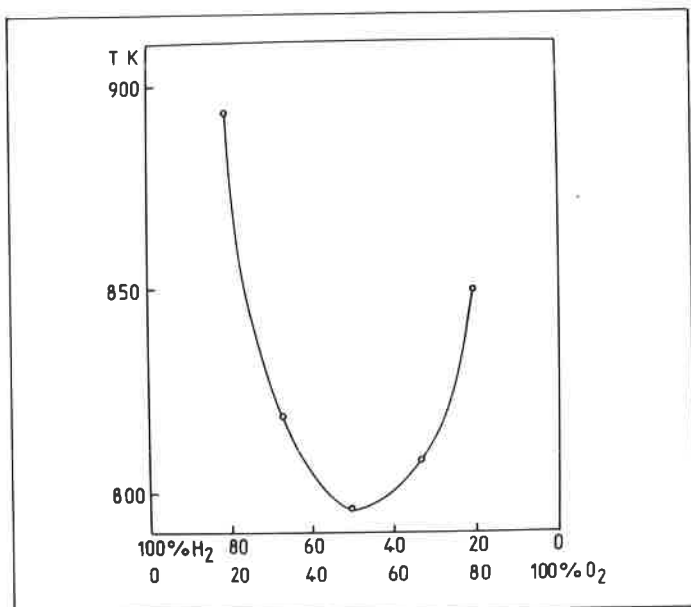


Figure 3. Diagramme des mélanges :  $H_2-O_2$ , obtenu par compression adiabatique (d'après référence 5).

travaillant en dynamique, quoique avec un réacteur rempli de fines baguettes vernissées, sur le mélange  $2H_2-O_2$ , n'observent d'inflammation qu'à  $840^\circ C$ , alors que Mallard et Le Chatelier avec le même mélange l'obtiennent à  $550^\circ C$ . Dans les deux cas, la température d'inflammation était mesurée avec un pyromètre à air.

En 1913, Taiffanel et Le Floch en perfectionnant la méthode du pyromètre conçue par Mallard et Le Chatelier, par l'adjonction d'un thermocouple et d'un manomètre permettant la mesure de la variation de pression au moyen d'un dispositif photographique, sont les premiers à montrer :

- que les retards à l'inflammation du méthane étaient fonction de la concentration et de la température (11);
- mais surtout que la température d'inflammation dépendait du volume du réacteur (12).

De plus, le relevé de leurs mesures permet de tracer les premières véritables isobares concernant les mélanges méthane-air. D'un point de vue théorique, ces deux auteurs ont eu le mérite (non reconnu) de poser qualitativement le principe de la théorie thermique (11) développée d'une manière mathématique par Semenov seulement en 1928 (13).

En 1917, David (14) mesure des températures d'inflammation de mélanges de plusieurs combustibles et d'air au moyen d'une technique assez originale. Celle-ci consiste à enflammer, dans l'obscurité, une bulle de savon contenant le prémélange, par un fil de platine chaud dont la température stabilisée est repérée au moyen d'un thermocouple. Mais White et Price (15), dès 1919, montrèrent sur des mélanges éther-air, que cette méthode pouvait fournir des résultats très différents suivant la nature de la source chaude utilisée.

Les premiers isothermes apparaissent seulement en 1928, grâce aux travaux de Sagulin (16), notamment sur l'oxydation des mélanges  $H_2-Cl_2$  (figure 4) et des mélanges hydrocarbures légers-oxygène. Le premier isochore est publié à peine un an après, en 1929, avec les travaux de Thompson et Hinshelwood (17) sur le mélange  $H_2-O_2$ ; le résultat est d'autant plus spectaculaire qu'il s'agit en fait de la deuxième limite de l'hydrogène (figure 5).

A partir de 1929 et dans les années qui vont suivre, la connaissance de tous ces phénomènes va s'accroître, grâce à une multitude de travaux effectués dans ce domaine par de nombreux chercheurs. Ainsi, en 1929, Laffite et Prettre (18), en améliorant la qualité du vide de leur enceinte réactionnelle, démontrent

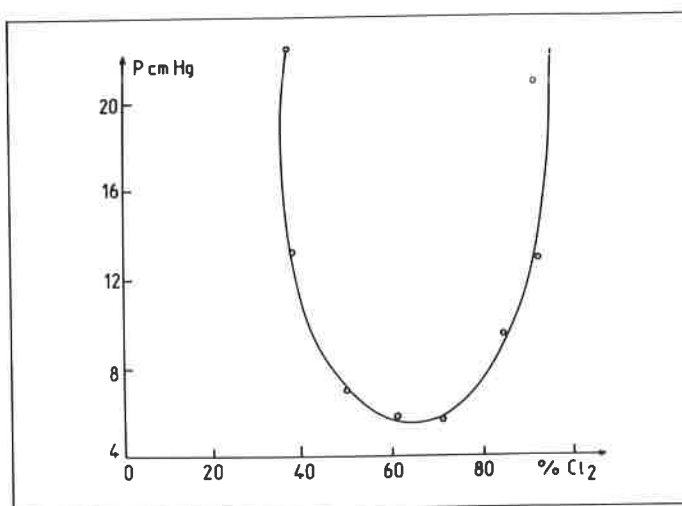


Figure 4. Diagramme isotherme des mélanges :  $H_2-Cl_2$  (d'après référence 16).

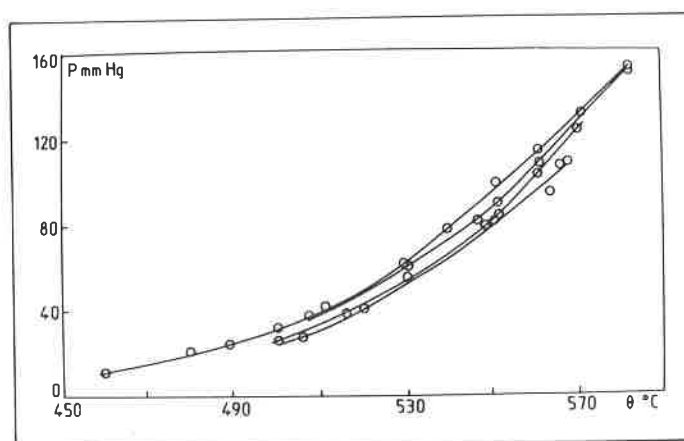


Figure 5. Diagrammes isochores des mélanges :  $2H_2-O_2$  (d'après référence 17).

Conditions opératoires : réacteur en silice, réacteur en silice rempli de baguettes, réacteur en porcelaine, réacteur en silice en présence d'argon.

clairement que les divergences observées entre les différents auteurs concernant les limites des mélanges hydrogène-air et monoxyde de carbone-air, étaient essentiellement dues à la mauvaise qualité du vide produit par la trompe à eau (pression résiduelle généralement comprise entre 12 et 35 Torr); ces chercheurs vérifient notamment que la présence de gaz brûlés résiduels ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ) perturbe considérablement les limites. Ces mêmes auteurs, un an après (19), mettent en évidence la présence d'un coefficient négatif de température en travaillant en dynamique sur des mélanges pentane-air. Malheureusement pour eux, ils ont été devancés dans cette voie par Pease (20) qui, en 1929, décrit et nomme ce phénomène observé par lui lors d'une étude de l'oxydation du propane en dynamique.

L'année 1930 est mémorable car Kondratiev (21) identifie le spectre de « phosphorescence » observé et décrit pour la première fois en 1926 (22) avec les flammes froides de l'éther, ensuite avec celles de l'acétaldéhyde, du propanal et de l'hexane [en 1929 (23)] par Hemeleus. Kondratiev l'attribue au formaldéhyde excité.

En 1931, Neumann et Serbinoff (24) sont les premiers à présenter pour le méthane un diagramme isochore à trois limites (figure 6). Par malheur, ces auteurs ne se sont pas rendu compte qu'il s'agissait en fait de flammes dites à long retard se produisant dans

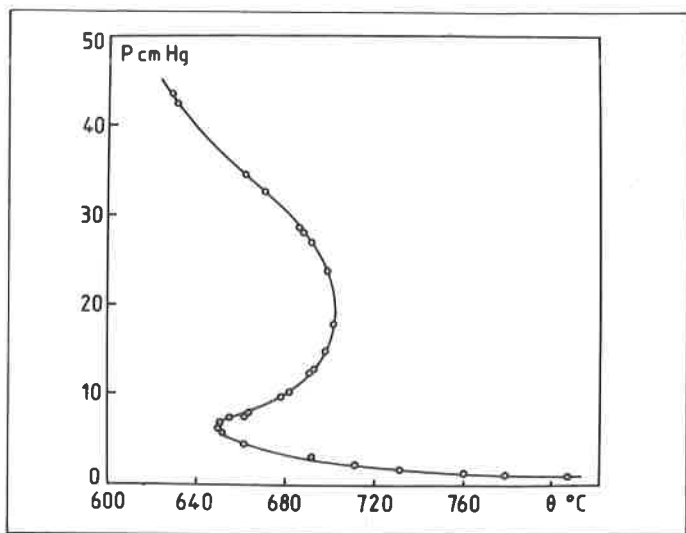


Figure 6. Diagramme isochore des mélanges :  $\text{CH}_4\text{-O}_2$  (d'après référence 24).

la zone basse pression de leur diagramme. C'est seulement en 1939 que Freling et Laffitte (25), lors de leur étude sur l'inflammation d'hexane normal et d'air (figure 7), identifient et caractérisent ce type d'explosion sans aucun rapport avec les explosions normales.

Au cours de la période 1933-1938, on observe les limites des explosions normales dites de second stade, comportant un ou deux lobes (figure 8), grâce aux travaux réalisés au-dessus de la pression atmosphérique par Townend et al. (26, 27, 28, 29). En dessous de la pression atmosphérique, grâce à la méthode du pyromètre, c'est en 1937 qu'est obtenu le diagramme isochore classique du propane (figure 9), presque complet, par Newitt et Thornes (30).

Ensuite, il faut attendre la période d'après guerre pour voir apparaître de nouveaux phénomènes. Ainsi, pour ce qui est du méthane, Mullins signale, dans un article publié en 1953 (31), qu'il a observé les flammes froides du méthane, dès 1947, en envoyant de l'air chaud porté à la température de 650 °C sur du méthane frais. Mais c'est Vanpée qui le premier en 1956 (32) publie un diagramme isochore complet du méthane (figure 10) comportant deux flammes froides.

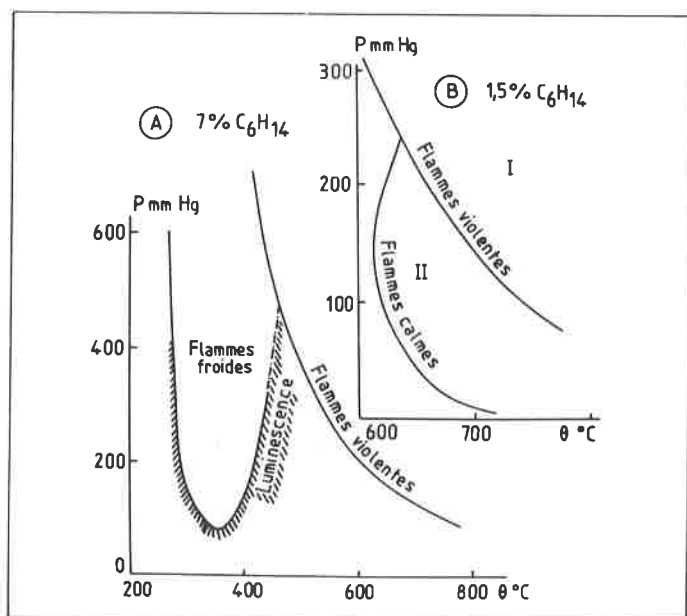


Figure 7. Diagrammes isochores de mélanges :  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{-air}$  (d'après référence 25).

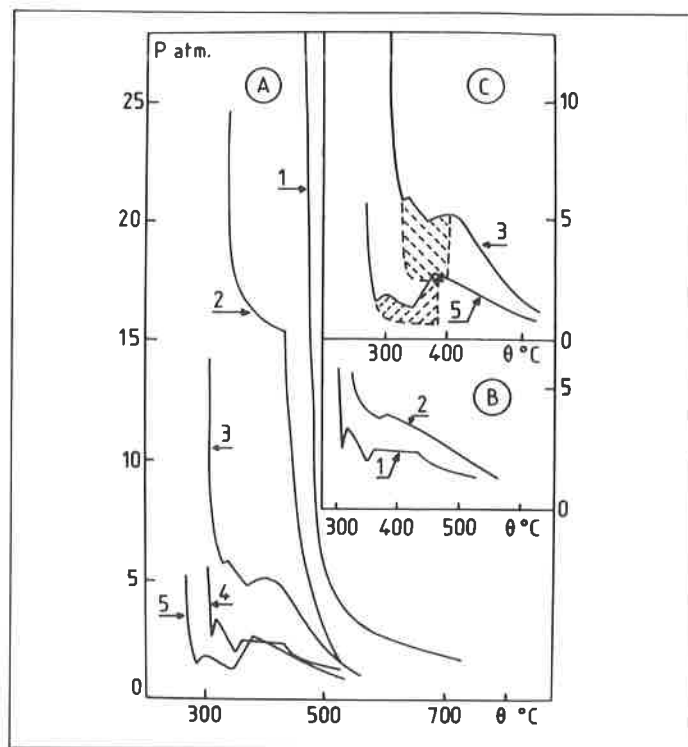


Figure 8. Diagrammes isochores des mélanges :  
 A courbes : 1 (méthane-air : 13 %) — 2 (éthane-air : 10 %) — 3 (propane-air : 5 %) — 4 (butane-air : 3,8 %) — 5 (hexane-air : 2,7 %);  
 B courbes : 1 (butane-air : 3,8 %) — 2 (isobutane-air : 3,8 %);  
 C courbes 3 et 5 de A avec zones de F.F.  
 (d'après références 26, 27, 28, 29).

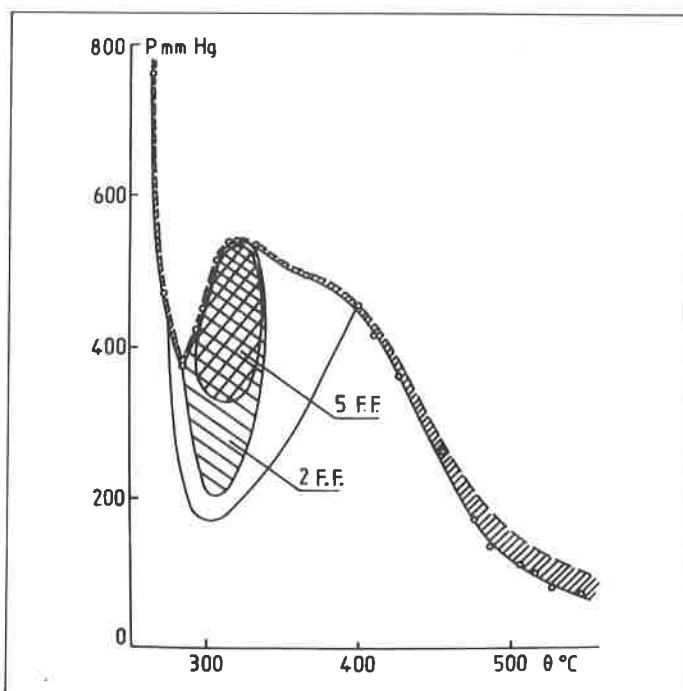


Figure 9. Diagramme isochore des mélanges :  $\text{C}_3\text{H}_8\text{-O}_2$  (d'après référence 30).

En ce qui concerne les explosions normales de n<sup>ème</sup> stade, la situation peut se résumer de la manière suivante. Dès 1951,

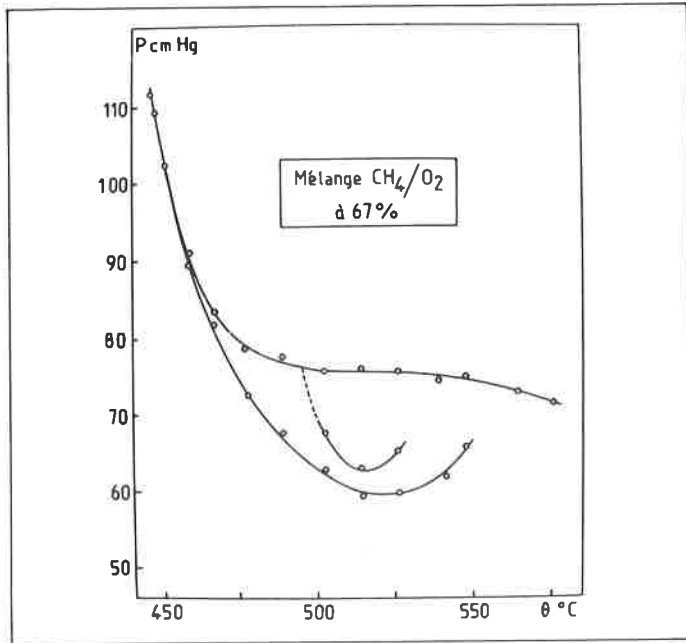


Figure 10. Diagramme isochore des mélanges :  $\text{CH}_4\text{-O}_2$  (d'après référence 32).

Bardwell et Hinshelwood (33) signalent que la deuxième explosion froide de la butanone peut se transformer dans certaines conditions en une explosion normale. Mais, c'est en 1955 que Bardwell (34) délimite un domaine fermé d'explosions normales dites plus tard de « troisième stade », lors de la combustion de basse température du butane (figure 11). En 1962, Lorek (35), lors de la combustion du propane, observe des explosions normales de quatrième stade (figure 12); Lucquin et l'auteur de ce présent article, quant à eux, en 1972 (36), lors d'une étude de la combustion de basse température du propane en présence de bromure de méthyle, observent en plus des explosions normales de cinquième stade (figure 13).

Enfin, pour terminer cet aperçu historique, il y a lieu de dire quelques mots sur le « pic d'arrêt », pratiquement le dernier né de tous ces phénomènes. En 1953, Vanpée (37), en mesurant la vitesse d'oxydation du formaldéhyde à haute température au

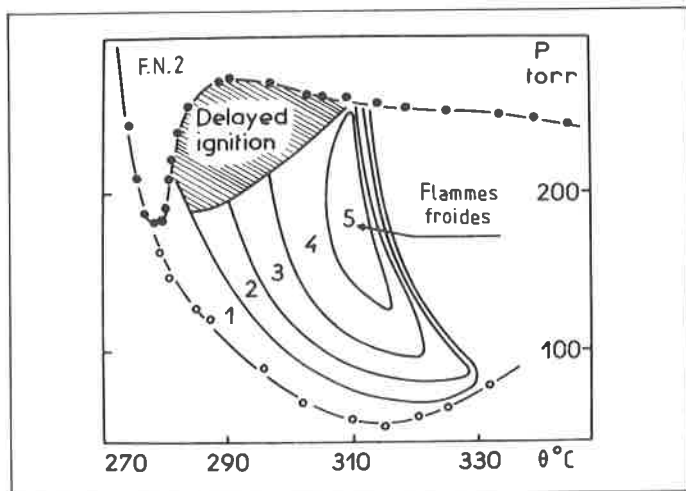


Figure 11. Diagramme isochore des mélanges :  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{-O}_2$  (d'après référence 34).

Traduction de « delayed ignition »: « inflammation normale retardée » appelée plus tard de « troisième stade ».

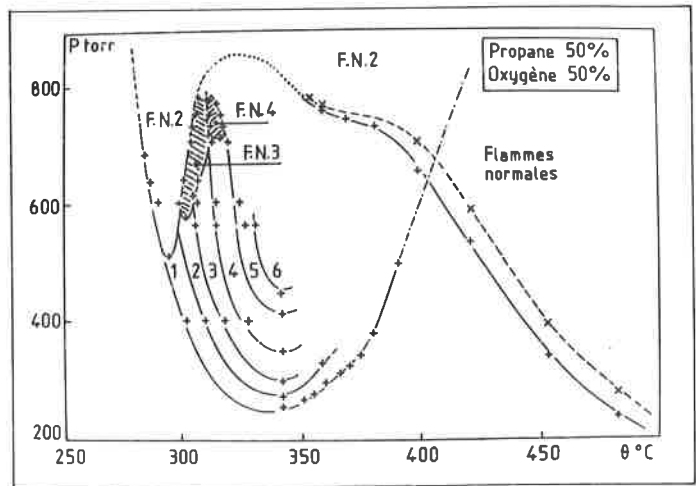


Figure 12. Diagramme isochore des mélanges :  $\text{C}_3\text{H}_8\text{-O}_2$  (d'après référence 35).

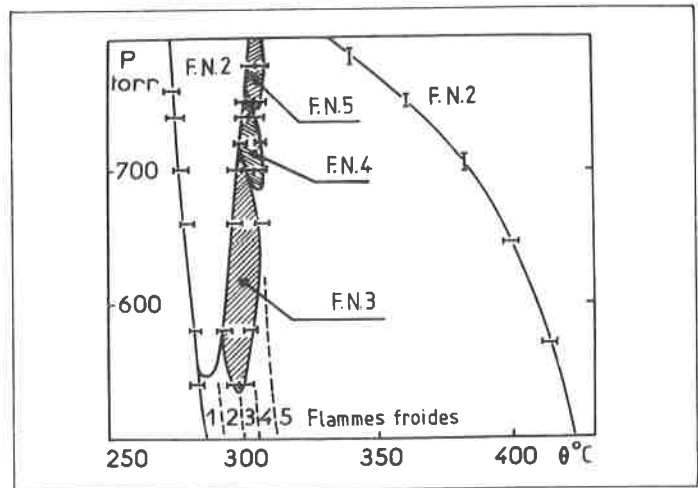


Figure 13. Diagramme isochore des mélanges :  $\text{C}_3\text{H}_8\text{-O}_2\text{-CH}_3\text{Br}$  (d'après référence 36).

moyen d'un thermomètre à résistance, observe un arrêt plus ou moins brusque en fin de réaction, pour les mélanges riches en combustibles. Simultanément il apparaît une augmentation brusque de la pression des gaz dans le réacteur. L'auteur attribue l'arrêt thermique à la disparition complète de l'oxygène et l'augmentation de pression à la décomposition d'un peroxyde moléculaire. Ce même auteur (38) signale également, la même année, une chute plus ou moins brusque de la vitesse d'oxydation dans les dernières étapes de la réaction lente de haute température de l'éthane, de l'éthylène, du propane, de l'isobutane, de l'oxyde de diméthyle et du méthanol. Lucquin note les mêmes effets de pression (39) et de température (40) dans l'oxydation du pentane normal, mais à basse température. En associant le comportement thermique de fin de réaction à la brusque émission lumineuse qu'il détecte à l'aide d'un photomultiplicateur, Lucquin (41) définit alors le « pic d'arrêt ». Ben Aïm et Lucquin effectuent alors, en 1959 (42), la première étude de l'évolution du phénomène en fonction des divers paramètres, puis en déterminent la zone paramétrique d'existence pour le phénomène de basse température. Sochet quant à lui (43) étudie et délimite le domaine d'existence du « pic d'arrêt » de haute température du propane. Les deux domaines se situent à l'intérieur des zones dites de réactions lentes en chaînes ramifiées, dont les limites détectées par des effets de pression et d'émission lumineuse (41) sont introduites pour la première fois par Ben Aïm et Lucquin et appelées: « limites réactionnelles » de basse et de haute températures...

## Conclusion

Dans cet article, je le répète, je me suis volontairement cantonné à ne mentionner que les auteurs dont les travaux ont contribué, par un nouvel apport, à la connaissance des phénomènes d'autoinflammation. Un livre complet aurait été nécessaire pour citer toutes les études et tous les chercheurs qui ont travaillé dans ce domaine. Ce travail reste encore à faire.

D'un point de vue cinétique et mécaniste, beaucoup des phénomènes décrits sont encore mal élucidés. Des théories contradictoires existent, aussi faudra-t-il encore faire d'autres études approfondies de ces divers phénomènes au moyen de ces méthodes classiques, peu coûteuses, en y adjoignant le cas échéant d'autres méthodes plus sophistiquées (spectroscopie de masse, RPE, spectroscopie Raman...).

## Bibliographie sommaire

- (1) A. Krause et V. Meyer : *Annalen der chemie*, 1891, **264**, 85.
- (2) F. E. Mallard et F. Le Chatelier : *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1880, **91**, 825.
- (3) H. B. Dixon et H. F. Coward : *J. Chem. Soc.*, 1909, **95**, 514.
- (4) W. Nernst : *Z. Physik.*, 1904, **5**, 777.
- (5) K. G. Falk : *J. Am. Chem. Soc.*, 1906, **28**, 1517.
- (6) M. H. Davy : *Phil. Trans.*, 1816, **7** et *Annales de Chimie Physique*, 1816, **1**, 136.
- (7) M. H. Davy : *Annales de Chimie Physique*, 1817, **4**, 260.
- (8) M. H. Davy : *Annales de Chimie Physique*, 1817, **4**, 337.
- (9) W. H. Perkin : *F.R.S., J. Chem. Soc.*, 1982, **41**, 363.
- (10) A. Gautier et H. Helier : *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1896, **122**, 566.
- (11) Taffanel et Le Floch : *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1913, **156**, 1544.
- (12) Taffanel et Le Floch : *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1913, **157**, 469.
- (13) N. Semenov : *Z. Physik.*, 1928, **48**, 571.
- (14) J. W. Mac David : *J. Chem. Soc.*, 1917, **111**, 1003.
- (15) A. G. White et T. W. Price : *J. Chem.*, 1919, **125**, 1462.
- (16) A. B. Sagulin : *Zur. Phys. Chem.*, **1 B**, 1928, 275.
- (17) H. W. Thompson et C. N. Hinshelwood : *Proc. Roy. Soc.*, 1919, **122**, 610.
- (18) P. Laffitte et M. Prettre : *Bull. Soc. Chim.*, 1929, **45**, 785.
- (19) M. Prettre, P. Dumenois et P. Laffitte : *C.R., Acad. Sci. Paris*, 1930, **191**, 329.
- (20) R. N. Pease : *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1839.
- (21) V. Kondratiev : *Z. Physik.*, 1930, **63**, 322.
- (22) H. J. Hemeleus : *J. Chem. Soc.*, 1926, 2948.
- (23) H. J. Hemeleus : *J. Chem. Soc.*, 1929, 1733.
- (24) M. Neumann et A. Serbinoff : *Nature*, 1931, **128**, 1040.
- (25) E. Freling et P. Laffitte : *C.R., Acad. Sci. Paris*, 1939, **208**, 1905.
- (26) D. T. A. Townend et M. Mandlekar : *Proc. Roy. Soc. A*, 1933, **141**, 484 et 1934, **143**, 168.
- (27) D. T. A. Townend, L. Cohen et M. Mandlekar : *Proc. Roy. Soc. A*, 1934, **146**, 113.
- (28) G. P. Kane, E. A. C. Chamberlain et D. T. A. Townend : *J. Chem. Soc.*, 1937, 436.
- (29) M. Maccormac et D. T. A. Townend : *J. Chem. Soc.*, 1938, 238.
- (30) D. M. Newitt et L. S. Thornes : *J. Chem. Soc.*, 1937, 1656.
- (31) B. P. Mullins : *Fuel, London*, 1953, **32**, 343.
- (32) M. Vanpée : *C.R., Acad. Sci. Paris*, 1956, **243**, 804.
- (33) J. Bardwell et Sir C. N. Hinshelwood : *Proc. Roy. Soc. A*, 1951, **205**, 375.
- (34) J. Bardwell : V<sup>e</sup> Symp. (Int.) on Comb., Reinhold, New York, 1955, 529.
- (35) G. Lorek : Diplômes d'Études Supérieures, Lille, 1962.
- (36) M. Lucquin et S. Antonik : *Comb. and Flame*, 1972, **19**, 311.
- (37) M. Vanpée : *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1953, **62**, 285.
- (38) M. Vanpée : *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1953, **62**, 468.
- (39) M. Lucquin : Thèse Paris, 1956, *Rev. Inst. Français du Pétrole*, 1957, **12**, 1079 et 1957, **12**, 1168.
- (40) R. Ben Aïm et M. Lucquin : *Rev. Inst. Français du Pétrole*, 1958, **4**, 438.
- (41) M. Lucquin : *J. Chim. Phys.*, 1958, **55**, 827.
- (42) R. Ben Aïm et M. Lucquin : *J. Chim. Phys.*, 1959, **56**, 649.
- (43) L. R. Sochet : Thèse, Lille, 1967, 26.
- (44) H. B. Palmer : *J. Inst. Fuel. G.B.*, 1961, **34**, 359.
- (45) P. Vieille : *C.R., Acad. Sci. Paris*, 1899, **129**, 1228.

P. Cassoux  
R. Dartiguepeyron  
P.-L. Fabre  
D. de Montauzon

# Appareillage destiné à des études électrochimiques géré par micro-ordinateur

Les techniques électrochimiques sont de plus en plus reconnues comme des moyens utiles pour caractériser les systèmes chimiques (1). Toutes ces techniques (polarographie, voltamétrie linéaire, voltamétries cycliques, à tension alternative surimposée, impulsionnelle normale ou différentielle, coulométrie...) génèrent un potentiel, fonction du temps entre deux électrodes : une électrode de référence et une électrode indicatrice dite « électrode de travail ». L'appareillage de base nécessaire à l'ensemble des techniques électrochimiques consiste donc en un générateur de fonction, un potentiostat large bande et un système d'acquisition de données analogiques.

Un appareillage idéal devrait réaliser seul les tâches ingrates de contrôle du processus, de saisie et de traitement des données, tout en permettant à l'utilisateur d'en rester le maître d'œuvre (2). Pour cette raison, nous avons été amenés à réaliser un ensemble électrochimique automatique.

Si l'on considère le modèle de la cellule électrochimique proposé par Randles et al. (3), il apparaît que les systèmes analogiques couramment utilisés commettent, au niveau des mesures, des erreurs systématiques sur la lecture du courant, mais aussi sur la valeur réelle de la tension de double couche appliquée à l'interface électrode-double couche. En particulier, le courant de charge (courant capacitif du condensateur de double couche) est le principal facteur de limitation de la sensibilité. Quant au potentiel de double couche, il est sujet à une erreur due au fait que l'on ne peut réaliser la mesure directement aux bornes de la double couche. Le courant passant à travers la résistance de l'électrolyte entre les points de mesure réels crée une chute de tension qui s'ajoute au potentiel imposé.

Ce phénomène est connu sous le nom de « résistance incompensée » et a fait l'objet de nombreuses études (4). L'utilisation de solvants de faible constante diélectrique, ce qui est fréquemment le cas en chimie organique ou organométallique, provoque des distorsions considérables des courbes de polarisation. Il en est de même lorsque les intensités de courant mesurées sont relativement élevées. Dans le système proposé, la correction de la résistance incompensée est réalisée automatiquement, à 100 % et en temps réel.

## Description du système

Le Dacfamov Modèle 01 est un système de mesures électrochimiques intégrant, dans un seul module, un potentiostat et

une interface spécifique de conditionnement, de contrôle et de mesure de données analogiques.

Il est directement couplé en amont à un micro-ordinateur et en aval à des électrodes classiques.

Dans une configuration de base typique (figures 1 et 2), le système complet comprend donc :

### 1) Le micro-ordinateur

Dans la configuration type, le micro-ordinateur est un Apple II Plus (ou un Apple II<sup>e</sup>). Il est bâti autour du microprocesseur 6502 et est utilisé avec une configuration mémoire de 48 K octets. Les périphériques utilisés sont un moniteur vidéo (par exemple OPC modèle OVM 9 PGR), un lecteur de disquettes et une imprimante graphique (par exemple Epson 82 FT).

Le micro-ordinateur communique avec le module Dacfamov modèle 01 par l'intermédiaire de deux interfaces :

— la première est constituée d'un convertisseur numérique-analogique affecté au pilotage et de deux circuits intégrés programmables MCS 6522 (adaptateur d'interface multifonctions)

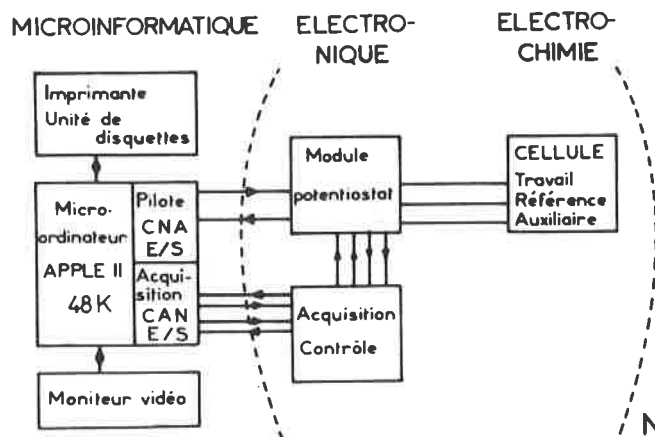


Figure 1. Configuration de base de l'appareillage.



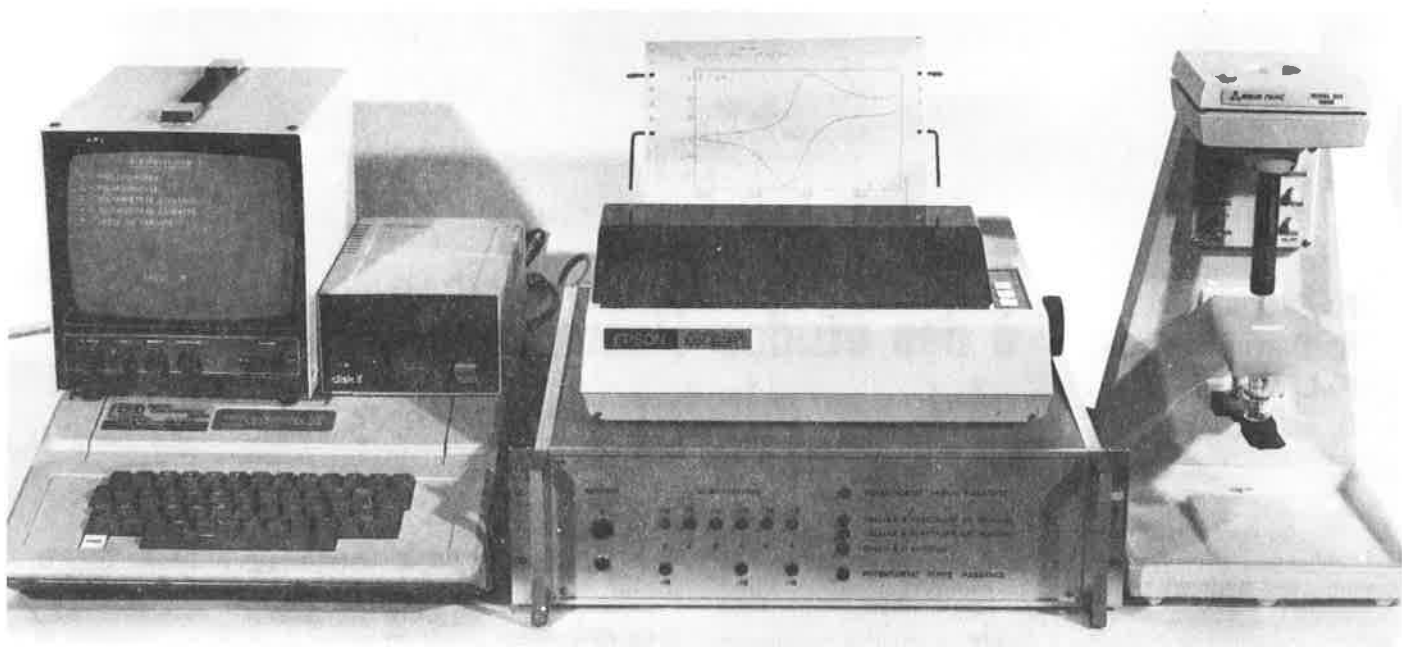


Figure 2. Système destiné à des études électrochimiques contrôlé par micro-ordinateur.

pour le contrôle. Ces circuits comportent chacun 20 E/S programmables et deux temporisateurs programmables. Ces derniers registres jouent le rôle d'horloge temps réel et permettent de synchroniser les différentes opérations;

— la deuxième interface est une chaîne d'acquisition de données analogiques. Elle est principalement constituée d'un multiplexeur (16 voies d'entrée ou 8 voies différentielles), d'un amplificateur à gain programmable, d'un échantillonneur-bloqueur, d'un convertisseur analogique-numérique et de buffers pour communiquer avec le microprocesseur. Cette deuxième interface a pour fonction l'acquisition en mémoire centrale des données I et E.

## 2) Le module Dacfamov

Il s'agit d'un potentiostat large bande et d'une interface de conditionnement, de contrôle et de mesure de signaux analogiques. Ce potentiostat est piloté par le convertisseur numérique-analogique (DAC 80; 12 bits). Il est utilisé dans un large éventail de signaux d'entrée (rampe, impulsion, triangulaire, sinusoïde... et leurs combinaisons). Il est stable pour des créneaux de front raide et d'amplitude élevée (2  $\mu$ s et 4 V respectivement) et son temps de réponse (2  $\mu$ s) est compatible avec les techniques voltamétriques les plus rapides.

Le contrôle du potentiostat par le micro-ordinateur s'effectue au niveau de plusieurs paramètres :

- correction des erreurs sur la mesure de tension dues à la résistance incompensée de la cellule électrochimique et aux pertes ohmiques (liaisons et contacts potentiostat-électrodes);
- correction des erreurs sur la mesure du courant dues au courant capacitif et au courant induit;
- correction des dérives analogiques (potentiostat, circuits de mesure de courant et de la tension de double couche);
- optimisation de la bande passante du potentiostat en fonction de la nature de la technique électrochimique utilisée;
- choix de la cellule électrochimique;
- automatisation des mesures du courant par le biais du contrôle du gain de l'amplificateur de lecture.

## 3) Les électrodes

Ces électrodes sont disponibles dans le commerce. Dans la configuration type sont utilisées une électrode à goutte statique de mercure EGG-PAR modèle 303 et une électrode tournante Tacussel type EDI.

La commande et le contrôle des électrodes sont assurés via le module (2 interfaces spécifiques sont prévues à cet effet) par le micro-ordinateur.

## 4) Les programmes

Les programmes généraux sont écrits en langage BASIC.

La gestion du processus (sortie sur le convertisseur numérique-analogique, contrôle, acquisition) fait appel à des sous-programmes écrits en langage assembleur.

Les techniques actuellement disponibles sont :

- la polarographie normale et impulsionnelle,
- la redissolution anodique,
- les voltamtries linéaire et cyclique,
- l'électrolyse.

L'organigramme simplifié du programme « polarographie » est donné à la figure 3.

Des logiciels de test permettent de vérifier le fonctionnement du système.

La rédaction de tous ces logiciels a été faite de telle sorte que tout opérateur, même non spécialiste, puisse converser avec le système, par l'intermédiaire du clavier et du moniteur vidéo, en sélectionnant les conditions de l'expérience sur différents menus (ensemble de questions appelant des réponses) clairs et accessibles à tous.

Cette simplicité d'emploi n'exclut pas, pour l'utilisateur, la possibilité d'étendre les logiciels disponibles ou d'écrire ses propres logiciels pour les adapter à ses besoins particuliers.

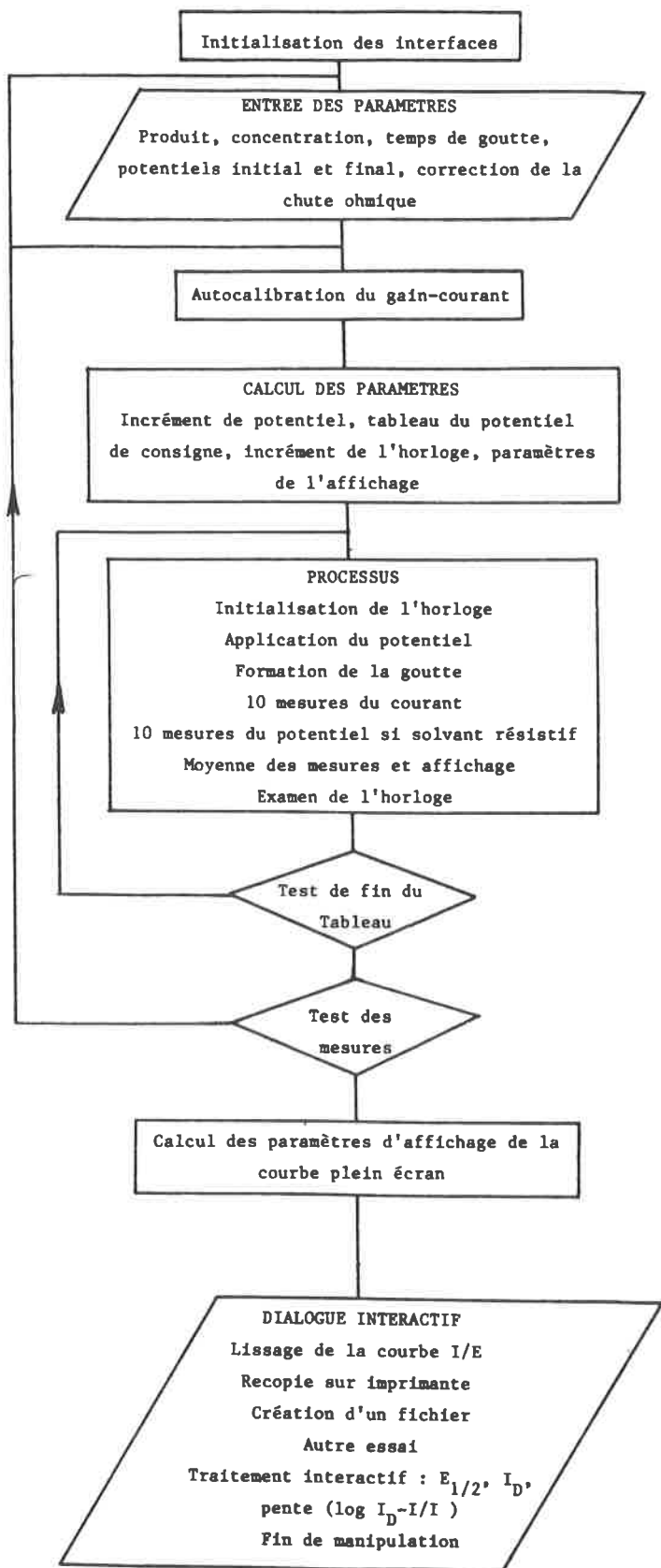


Figure 3. Organigramme simplifié du programme « polarographie ».

## Fonctions assumées par le module Dacfamov. Les logiciels

- Présentation de menus pour le choix de la technique électrochimique utilisée. Dans le même temps, le système est initialisé et un autotest des chaînes de mesure est effectué.

- Contrôle de l'entrée des paramètres liés aux caractéristiques de l'électrode de travail utilisée et à la technique choisie :

- référence du produit (et concentration),
- nature de l'électrode,
- temps de goutte (polarographie),
- génération du balayage de potentiel (potentiel initial, potentiel final, simple rampe, rampe multi-segments,...),
- compensation de la chute ohmique OUI/NON,
- vitesse de balayage,
- nombre de balayages.

- Calcul et contrôle des conditions de mesure qui permettent le contrôle de la manipulation par l'ordinateur :

- optimisation de la bande passante du potentiostat,
- valeur de l'offset à corriger,
- nombre de points d'acquisition } calculés pour la meilleure résolution possible en tension
- incrément de tension
- incrément d'horloge
- valeur de la gamme de courant (gain)
- tableau des valeurs de la consigne
- retard à l'acquisition des données.

- Pilotage et acquisition des données :

- initialisation de l'horloge,
- application du potentiel de consigne point par point,
- retard de l'acquisition des données,
- mesure du courant et éventuellement de la tension (moyennage en temps réel de ces mesures pour les techniques lentes),
- examen de l'horloge et point suivant.

- Traitement des données :

- visualisation de la courbe I/E en temps réel pour les techniques lentes, et en léger différé pour les techniques rapides,
- formatage des axes I/E,
- lissage de la courbe I/E par moyenne mobile. Toute autre méthode de lissage est également possible,
- détermination des paramètres caractéristiques de l'expérience ( $E_{1/2}$ , pente,  $I_d$ ,  $E_p$ ,  $I_p$ ,  $E_{p1/2}$ ,...) par dialogue interactif et à l'aide du clavier et des manettes,
- recopie d'écran et des résultats sur imprimante,
- création d'un fichier utilisateur correspondant à la manipulation.

## Exemples

Le système présenté a été utilisé dans notre laboratoire pour un grand nombre de composés minéraux, organiques, organométalliques ainsi que des composés d'intérêt biologiques, dans un large éventail de milieux (solvants et électrolytes supports) et avec des électrodes de nature variée.

Nous montrons à titre d'exemple (figure 4) les courbes de réduction obtenues en polarographie classique pour le bis ( $\eta^5$ -cyclopentadiényle)dichlorotitane (IV) ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> dans un milieu peu conducteur, le chlorure de méthylène ( $\epsilon = 9,1$ ) en présence de perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP) comme électrolyte support. L'effet de la correction de chute ohmique est encore plus spectaculaire lorsque le milieu utilisé est la tétrahydrofuranne ( $\epsilon = 7,4$ ) : ainsi, dans le cas du ferrocène, suivant que la correction de chute ohmique est réalisée ou non, l'écart entre les potentiels de demi-vague d'oxydation est de l'ordre de 150 mV (figure 5).

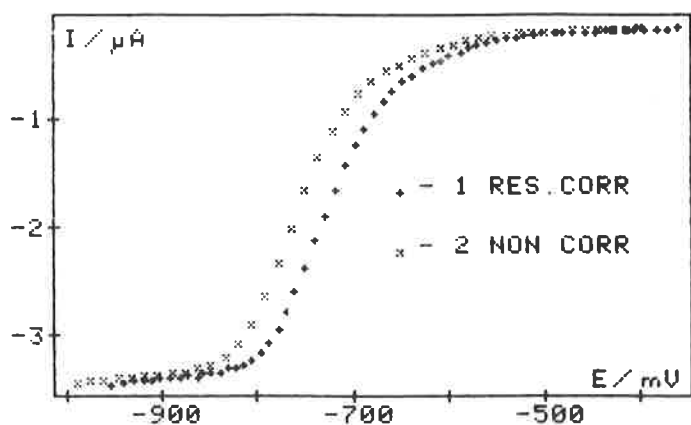


Figure 4. Polarographie classique de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$   $10^{-3}\text{M}$ .

Électrode de mercure (PAR Modèle 303);  
Vitesse de balayage 200 mV/min. Volts/Ag/Ag<sup>+</sup>;  
Milieu : THF -  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$   $10^{-1}\text{M}$ ;  
1) avec correction de chute ohmique;  
2) sans correction de chute ohmique.

démonstratifs encore sont les voltampérogrammes représentatifs de l'oxydation du ferrocène sur disque de platine dans le tétrahydrofurane (figure 7) ou de la réduction de la parabenzoquinone sur électrode à goutte de mercure dans le même milieu (figure 8).

Dans les milieux étudiés, et pour les techniques utilisées, les exemples présentés mettent clairement en évidence l'intérêt de pouvoir effectuer la correction de la résistance incompensée de manière automatique, à 100 % et en temps réel. Cet intérêt est accentué par l'apparition de techniques nouvelles : ainsi, D. Bauer (5) a récemment présenté les possibilités très prometteuses de l'électrode à pâte de carbone à composé électro-actif incorporé;

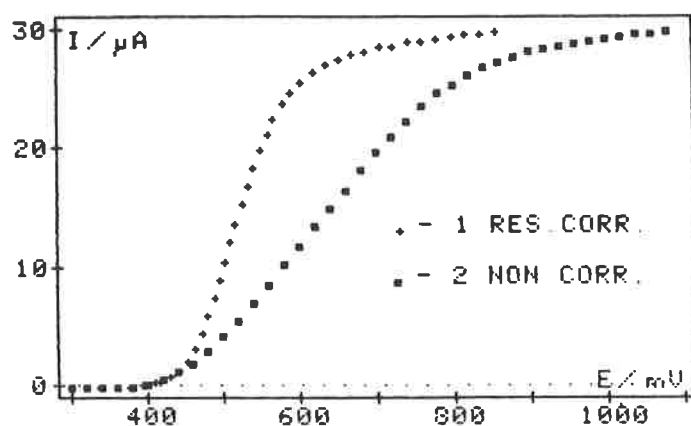


Figure 5. Voltamétrie linéaire de  $\text{FeCp}_2$   $10^{-3}\text{M}$ .

Électrode de platine 1 000 t/min;  
Vitesse de balayage : 4mV/s. Volts/Ag/Ag<sup>+</sup>;  
Milieu : THF -  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$   $10^{-1}\text{M}$ ;  
1) avec correction de chute ohmique;  
2) sans correction de chute ohmique.

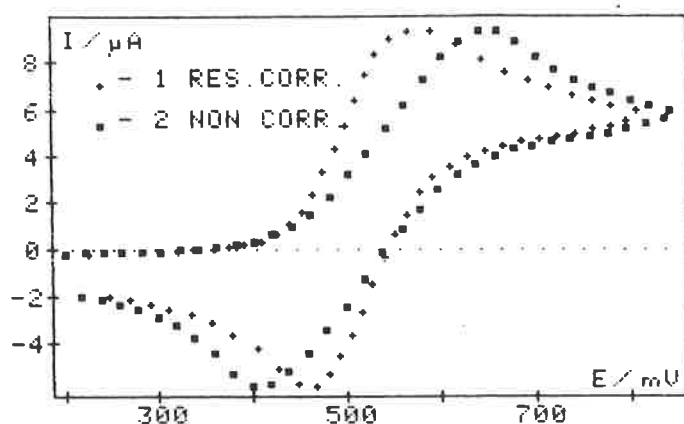


Figure 7. Voltampérométrie cyclique de  $\text{FeCp}_2$   $10^{-3}\text{M}$ .

Électrode de platine;  
Vitesse de balayage 0,25 V/s. Volts/Ag/Ag<sup>+</sup>;  
Milieu : THF -  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$   $10^{-1}\text{M}$ ;  
1) avec correction de chute ohmique;  
2) sans correction de chute ohmique.

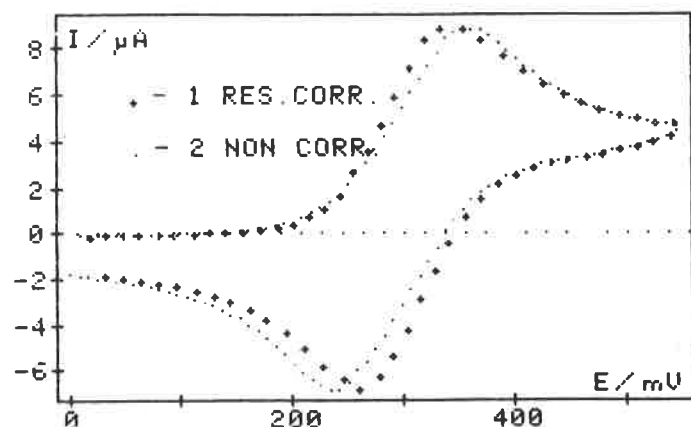


Figure 6. Voltampérométrie cyclique du TTF  $10^{-3}\text{M}$ .

Électrode de platine;  
Vitesse de balayage 0,1 V/s. Volts/Ag/Ag<sup>+</sup>;  
Milieu :  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  -  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$   $5.10^{-2}\text{M}$ ;  
1) avec correction de chute ohmique;  
2) sans correction de chute ohmique.

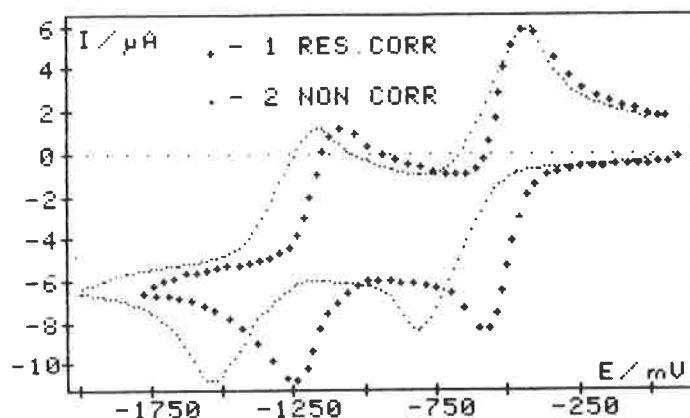


Figure 8. Voltampérométrie cyclique de la parabenzoquinone  $10^{-3}\text{M}$ .

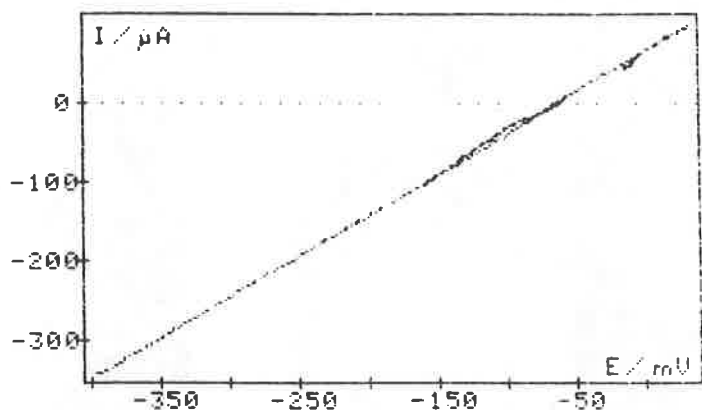
Électrode de mercure (PAR Modèle 303);  
Vitesse de balayage 0,1 V/s. Volts/Ag/Ag<sup>+</sup>;  
Milieu : THF -  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$   $10^{-1}\text{M}$ ;  
1) avec correction de chute ohmique;  
2) sans correction de chute ohmique.

La figure 6 représente un autre exemple : la voltampérométrie cyclique sur disque de platine du tétrathiofulvalène (TTF) (1<sup>re</sup> étape d'oxydation) dans le 1,2-dichloroéthane ( $\epsilon = 10,4$ ). Plus

cette technique permet l'étude directe de composés solides à l'état de poudre. La figure 9 représente la contribution ohmique  $R_{\Omega}I$  (potentiel imposé - potentiel mesuré) lors d'une voltampérométrie cyclique d'une porphyrine de cobalt modifiée (6); la droite obtenue permet d'accéder à la valeur de la résistance de l'électrode à pâte de carbone. Celle-ci correspond à la correction manuelle introduite avec des appareils classiques.

VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DE EPG CQSQH SUR EFG

VITESSE 5E-04 V/S



RESISTANCE 977.78

**Figure 9.** Voltampérométrie cyclique de Co(Salen)OH (2 mg dans 100 mg de poudre de graphite).  
Vitesse de balayage 0,5 mV/s. Volts/ECS;  
Milieu : DMSO -  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$   $10^{-1}\text{M}$ ;  
Correction de la chute ohmique;  
Temps de contact électrode solution : 48 h.

## Conclusions

L'appareillage qui est décrit, destiné à des études électrochimiques contrôlé par un micro-ordinateur, est utilisé dans notre laboratoire depuis bientôt deux ans. A titre d'exemple, en 1983, 300 expériences diverses ont été effectuées pour le compte de huit équipes du laboratoire.

Du point de vue des logiciels et comme indiqué plus haut, le système est directement accessible à l'utilisateur par le biais de l'écriture de logiciels spécialisés lui permettant d'adapter le système à la réalisation d'expériences particulières et complexes.

Cette souplesse de programmation rend cet appareil particulièrement adapté à :

— l'enseignement : pour les travaux pratiques d'initiation à l'électrochimie, l'entrée des paramètres, contrôlés et validés par le micro-ordinateur, évite toutes les erreurs de manipulation souvent fatales au matériel classique. En outre, la puissance du micro-ordinateur permet d'envisager des travaux d'enseignement assistés par ordinateur (E.A.O.);

— la recherche : la possibilité de modifier les logiciels BASIC permet de réaliser des programmes adaptés (automatisme avec stockage, cinétiques). De plus, les logiciels de traitement des données font gagner un temps considérable lors des études électrochimiques;

— l'analyse : les techniques d'analyse électrochimique se développant dans de nombreux domaines (de par leur simplicité d'emploi), un tel outil est performant dans le mesure où il peut éditer directement un bulletin d'analyse.

Enfin, des améliorations récentes permettent, par l'adjonction d'une interface supplémentaire, la réalisation d'électrolyses, mettant en jeu un potentiostat de puissance (100 V - 1 A), et l'intégration par logiciel du nombre de coulombs.

Par ailleurs, la relative simplicité et les hautes performances de l'appareillage nous conduisent à poursuivre notre effort de développement de cet ensemble, en particulier vers les techniques de spectrométrie d'impédance.

\*\*

Nos remerciements vont aux stagiaires de l'I.U.T. d'Électronique de Toulouse (C. Puech, E. Nwaogwugnu, A. Georget, D. Gadiot) qui ont participé à l'élaboration de cet ensemble électrochimique, et à R. Poibanc, Directeur du L.C.C., qui a porté un intérêt constant à ce projet.

## Bibliographie

- (1) A. J. Bard, L. R. Faulkner : « Electrochimie. Principes, méthodes et applications », Masson, Paris, 1983.
- (2) P. He, J. P. Avery, L. R. Faulkner : *Anal. Chem.*, 1982, 1313 A.
- (3) H. A. Laitinen, J. E. B. Randles : *Trans. Faraday Soc.*, 1955, 51, 54.
- (4) D. Britz : *J. Electroanal. Chem.*, 1978, 88, 309 et références citées.
- (5) D. Bauer, M. Gaillochet : *Electrochim. Chim. Acta*, 1974, 19, 597; M. Lamache, D. Bauer : *J. Electroanal. Chem.*, 1977, 79, 359; D. Bauer, M. Lamache : Journées d'Électrochimie, Paris 1983.
- (6) J. Alleraf, F. Bedioui, O. Reyes, Y. Robin, J. Devinck, C. Bied-Charreton : *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 170, 255.



# CAS ONLINE®

## *maintenant en Europe*



CAS ONLINE® permet d'accéder rapidement à des informations concernant la chimie et les sciences connexes via le réseau d'information scientifique et technique, STN International.

L'utilisation de CAS ONLINE® en Europe est désormais plus facile. Il vous est possible d'avoir accès à CAS ONLINE® directement, grâce au centre européen STN de Karlsruhe. STN Karlsruhe envoie rapidement les éditions en différé et vous propose une assistance efficace en français, en allemand ou en anglais pour résoudre vos problèmes de connexion, de logiciel...

Pour ouvrir un compte STN, il suffit d'écrire à STN Karlsruhe – BP 2465, D-7500 Karlsruhe 1, R.F.A. Pour obtenir de plus amples informations sur CAS ONLINE® et recevoir gratuitement notre brochure d'information, prière d'envoyer ce coupon ou votre carte de visite à votre représentant CAS ONLINE® dont la liste est ci-contre.

**CAS** Chemical Abstracts Service, a division of the American Chemical Society, P.O. Box 3012, Columbus, OH 43210, USA

**pour la France: Centre National de l'Information Chimique (CNIC), 28ter, rue Saint Dominique, F-75007 Paris, France**

**pour l'Allemagne, l'Autriche et la Suisse: Fachinformationszentrum Chemie GmbH, Steinplatz 2, D-1000 Berlin 12, RFA**

**pour la Grande Bretagne, l'Irlande, la Finlande, la Norvège, la Suède, le Danemark et les Pays-Bas: The Royal Society of Chemistry, The University, Nottingham NG7 2RD, Grande Bretagne**

Nom \_\_\_\_\_

Organisme \_\_\_\_\_

Fonction \_\_\_\_\_

Adresse \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Téléphone \_\_\_\_\_

A. Fruchier <sup>1</sup>,  
B. Liautard <sup>1</sup>  
V. Pellegrin <sup>2\*</sup>

# La chimie montpelliéraine à travers ses rues

L'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier possède deux amphithéâtres dont l'un porte le nom de de Forcrand et l'autre celui de Gerhardt. Or, il se trouve que la rue qui longe l'un des bâtiments de l'École, s'appelle la rue de Forcrand. Ceci nous a donné l'idée, il y a quelques années, de proposer aux élèves-ingénieurs (sans grand succès d'ailleurs !) de faire, à titre d'exercice, le recensement des rues et des places de Montpellier qui portent le nom d'un chimiste.

La ville de Montpellier compte environ 1 500 rues et places dont un peu plus du tiers porte le nom d'un personnage illustre ou d'une célébrité locale. En nous limitant volontairement aux chimistes qui ont exercé, au moins partiellement, leurs talents à Montpellier, notre liste s'est finalement arrêtée à douze noms.

C'est à ce moment-là que Montpellier fut choisie pour recevoir la 7<sup>e</sup> Conférence Internationale sur l'Éducation en Chimie, et que l'un des ateliers de cette Conférence (l'atelier « Chimie et Grand Public ») décida de monter, pendant toute la durée de la Conférence, une exposition au centre ville : « La chimie au quotidien ». Nous avons alors pensé que la chimie au quotidien pouvait aussi être, pour les Montpelliérains, le passage journalier dans une rue de la ville qui porte précisément le nom d'un chimiste. Il était ainsi possible de réhabiliter le nom de quelques grands savants de notre ville, connus seulement d'un certain nombre de spécialistes, mais trop souvent ignorés de l'ensemble des Montpelliérains.

En effet, pour les Montpelliérains, l'avenue Chancel est « l'avenue de la gendarmerie » et n'a que peu de rapport avec le chimiste qui découvrit la préparation des éthers à peu près au même moment que l'anglais Williamson. De même, la rue Chaptal, longue artère qui mène au « Centre administratif Chaptal » évoque surtout le Service des impôts. On a ainsi joué un mauvais tour à l'illustre chimiste dont le nom figure sur les feuilles d'impôts des Montpelliérains ! La place Marcel Godechot, du nom du fondateur de l'École de Chimie, est le plus souvent appelée « Rond point de l'École Normale », car l'École Normale de garçons donne à la fois sur cette place et sur la rue de l'École Normale, en face de l'École Nationale Supérieure de Chimie. Du même coup, cette dernière reçoit souvent du courrier sous le nom d'« École Normale de Chimie » !

Signalons, enfin, que la grande majorité des chimistes Montpelliérains cités ici, et postérieurs à la Révolution française, étaient membres de l'Académie des Sciences, et se sont intéressés à

la chimie du vin : Languedoc oblige ! Ces découvertes viti-vinicoles ont d'ailleurs parfois suscité des revers localement impopulaires comme la chaptalisation qui est précisément interdite dans le Midi de la France.

Pour chacun des douze chimistes retenus, nous avons présenté à l'Exposition « La chimie au quotidien » un panneau en isorel de 100 sur 135 cm comportant, en haut à gauche, la photographie en 30 × 40 cm de la plaque de la rue, en haut à droite, le portrait du chimiste (également en 30 × 40 cm) et, en dessous, une biographie succincte retraçant à l'intention du public les grandes lignes de la carrière du chimiste concerné. Ce sont les photographies de ces panneaux qui sont présentées dans les pages qui suivent, en espérant que le lecteur sera tenté à son tour de recenser les chimistes qui ont été honorés dans les rues de sa propre ville.

### Remerciements :

Les auteurs remercient le Docteur Louis Dulieu, Conservateur du Musée « Albert Ciurana » (Musée Montpelliérain de la Pharmacie) et Historien de l'Université de Montpellier, ainsi que le Professeur Robert Luft de l'Université de Nice.

### Bibliographie

- M. Dansel, « Dictionnaire des inconnus aux noms communs », Encres Éditions, Paris (1979).
- L. Dulieu, « La Faculté des Sciences de Montpellier de ses origines à nos jours », Les Presses Universelles, Avignon (1981).
- L. Dulieu, « La Pharmacie à Montpellier de ses origines à nos jours », Les Presses Universelles, Avignon (1973).
- E. Kahane, « Aperçu historique sur la pratique et l'enseignement de la chimie à Montpellier », In « École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier », Imprimerie du Cannau, Montpellier (1973).
- E. Kahane, « La vie et l'œuvre scientifique de Charles Gerhardt », Société Chimique de France, Montpellier, 16 mai 1968.
- R. Massain, « Chimie et chimistes », Éditions Magnard, Paris (5<sup>e</sup> Édition, 1979).
- J. R. Partington, « A history of chemistry », Mac Millan and Co, London, St Martin's Press New-York, volume 3 (1961) et volume 4 (1964).

<sup>1</sup> Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex.

<sup>2</sup> École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue de l'École Normale, 34075 Montpellier Cedex.

\* Auteur à qui la correspondance doit être adressée.



### Raymond Lulle (1235-1315)

Alchimiste, médecin et théologien mystique, il a beaucoup voyagé autour de la Méditerranée. Il fit de nombreux séjours à Montpellier où il étudia l'art médical.

Il a écrit plus de 300 ouvrages dont le fameux « Ars Magna » en 1275.

Il chercha la pierre philosophale par la voie humide en employant la distillation.

Selon la tradition, il subit le martyre au cours d'un voyage à Bougie et acquit ainsi le titre de bienheureux.



### Arnaud de Villeneuve (1240-1311)

Médecin et chimiste qui introduisit l'alcool — éthanol — dans la pharmacopée, permettant ainsi des préparations médicamenteuses plus concentrées et plus efficaces.

Il a attiré l'attention sur les médicaments chimiques faisant ainsi figure de précurseur de Paracelse.

C'est sous son inspiration que le pape Clément V précisa par sa bulle du 8 septembre 1309 les auteurs qui doivent être étudiés à l'Université de Médecine de Montpellier, bulle qui est le plus ancien programme d'études de cette école.



### Jean-Antoine Chaptal (1756-1832)

Professeur de chimie à l'École de Santé de Montpellier, ville où il créa en 1780 la première fabrique française de produits chimiques dans laquelle il produisit notamment des aluns, du sulfate de cuivre, des matières colorantes et de l'acide sulfurique. C'est dans cette usine que fut créé le procédé de fabrication en continu par chambres de plomb de l'acide sulfurique.

Inventeur du procédé de « Chaptalisation » — sucrage des moûts avant fermentation —.

Membre de l'Institut, Ministre de l'Intérieur sous le Consulat et pendant les Cent-Jours, fondateur des Chambres de Commerce, il créa la première École des Arts et Métiers. Principaux ouvrages : Traité des salpêtres et goudrons. Art du teinturier et du dégraisseur. Chimie appliquée à l'agriculture. L'art de faire, de gouverner et de perfectionner les vins. Mémoire sur le sucre de betterave.



### Antoine-Jérôme Balard (1802-1876)

Natif de Montpellier, Balard découvrit le brome dans les eaux mères des marais salants proches de Montpellier, il était âgé de 24 ans.

Il fut à la fois professeur à l'École de Pharmacie et à la Faculté des Sciences de Montpellier.

Membre de l'Académie des Sciences, il fut professeur au Collège de France.

Sa découverte du brome a permis le développement des recherches sur les bromures et la mise au point des plaques photographiques.

Il inventa un ingénieux procédé dit « Procédé Balard » pour retirer industriellement de l'eau de mer le sulfate de soude dont la France avait besoin à l'époque.





### Charles Gerhardt (1816-1856)

Gerhardt fut le chimiste le plus génial que la France ait connu de Lavoisier jusqu'à Pasteur.

Il fut professeur de chimie à la Faculté des Sciences de Montpellier, de 1841 à 1851, puis à celle de Strasbourg. Il découvrit l'aspirine sans entrevoir les propriétés antalgiques. Mais Gerhardt fut surtout un chimiste théoricien dont les travaux permirent le triomphe de la théorie atomique et une classification chimique des composés organiques.

A une époque où la confusion régnait entre atome et molécule, il introduisit les notions de série homologue de composés — éthane, propane, butane —, et de fonction chimique — alcools, éthers, acides—.



### Antoine Bechamp (1816-1908)

A. Bechamp fut professeur de chimie à la Faculté de Médecine de Montpellier de 1857 à 1875, il fut ensuite professeur et Doyen de la Faculté Catholique de Médecine de Lille.

Il découvrit, en 1854, la « Réaction de Bechamp », très utilisée dans l'industrie :



composé  
nitré

composé  
aminé

Il prépara, selon une autre réaction qui porte aussi son nom (1863), les premiers composés organiques de l'arsenic qui furent utilisés dans la lutte contre la maladie du sommeil. Bechamp développa sa théorie des microzymas qu'il opposa à la théorie de l'infection microbienne de Pasteur.

On lui doit d'innombrables mémoires parmi lesquels : Lettres historiques sur la chimie; Leçons sur la fermentation vineuse et sur la fabrication du vin.



### Louis Figuiet (1819-1894)

Natif de Montpellier, L. Figuiet était médecin, docteur ès sciences et agrégé de pharmacie. Il quitta l'École de Pharmacie de Montpellier pour celle de Paris en 1853, et effectua des travaux de recherche dans des domaines aussi variés que la physiologie, la géologie, la biochimie, la chimie minérale, la chimie analytique et la toxicologie. Pour cette dernière, il trouva comment déceler la présence d'acides arsénieux dans les cadavres inhumés depuis longtemps ! Il s'intéressa aussi au théâtre et à la magie.

Sa vaste culture et sa réputation de touche à tout le prédisposaient à devenir un grand vulgarisateur.

De 1856 à 1894, il publia « L'année scientifique », premier journal de vulgarisation. Il est l'auteur de nombreux ouvrages de vulgarisation, richement illustrés et d'une qualité exceptionnelle : les merveilles de la science; La vie des savants illustrés de l'antiquité jusqu'au XIX<sup>e</sup> siècle.



### Gustave Chancel (1822-1890)

Professeur de chimie à la Faculté des Sciences de Montpellier (1852-1879), élève de Gerhardt, il poursuivit et compléta l'œuvre de son maître auquel il succéda en 1852.

Il fit des travaux ingénieux et profonds de chimie organique, découvrant l'alcool propylique et appliquant la chimie à l'œnologie (plâtrage des vins, coloration artificielle).

Les découvertes de l'anglais Williamson sur la préparation des éthers ont devancé de peu les sciences, ce qui l'affecta beaucoup et le décida à entamer une carrière administrative de Doyen de la Faculté des Sciences (1865-1879) puis de Recteur de l'Académie de Montpellier de 1879 jusqu'à sa mort en 1890.

Il marqua profondément la vie universitaire Montpelliéraine.



### Émile Diacon (1827-1893)

Natif de Montpellier, E. Diacon y fut agrégé de l'École de Pharmacie en 1867, devint professeur en 1869 et assura les fonctions de directeur de l'École de 1881 jusqu'à sa mort en 1893.

Il est le fondateur du « Prix Diacon » destiné à récompenser chaque année l'étudiant en pharmacie qui a montré le plus d'aptitude pour la chimie.

En chimie minérale, il a étudié les acides du soufre. Par ailleurs, l'étude spectrographique des métaux alcalins (lithium, sodium, potassium) et alcalino-terreux (béryllium, magnésium, calcium) lui a permis de découvrir la présence de rubidium, de césium, de strontium et de baryum dans les eaux minérales de Lamalou-les-Bains, et la présence de strontium et de baryum dans les eaux de Vichy.



### Armand Gautier (1837-1920)

Natif de Narbonne, médecin et chimiste, A. Gautier fut, de 1857 à 1866, préparateur de Bechamp à la Faculté de Médecine de Montpellier.

Il fut ensuite nommé professeur de chimie organique et médicale à la Faculté de Médecine de Paris.

Membre de l'Académie des Sciences, il en fut Président en 1911. Ses travaux sur les alcaloïdes d'origine animale ont eu un grand retentissement.

Il a été l'un des promoteurs du traitement, par les composés organiques de l'arsenic, de la tuberculose et du paludisme à l'aide d'injections sous-cutanées de la cacodylate de sodium. Principaux ouvrages : Études sur les eaux potables. La sophistication des vins. Le cuivre et le plomb dans l'alimentation et l'industrie.



### Robert de Forcrand (1856-1933)

Professeur de chimie à la Faculté des Sciences de Montpellier de 1888 à 1926.

Maître prestigieux en thermochimie et fondateur du diplôme d'ingénieur chimiste en 1909.



### Marcel Godechot (1879-1939)

M. Godechot vint s'établir à Montpellier en 1908.

Il fut nommé professeur de chimie à la Faculté des Sciences en 1919, puis doyen de cette Faculté en 1921, il le resta jusqu'à sa mort en 1939.

Un prix a été fondé, en 1942, pour honorer sa mémoire. On lui doit la fondation, en 1934, du nouvel Institut de chimie, 8, rue de l'École Normale.

Il a grandement contribué au développement de la chimie organique, mettant particulièrement l'accent sur la série des composés cycliques.

D. Le Botlan

## LE FORMALDÉHYDE

*Le formol, solution aqueuse de formaldéhyde, fait actuellement l'objet d'une controverse qui a commencé avec les problèmes de santé ressentis par les occupants de certaines maisons d'habitation isolées thermiquement par des mousses urée-formol. La polémique s'est amplifiée après des travaux qui ont montré que le formaldéhyde provoquait des cancers des cavités nasales chez des rats exposés à un taux (élevé) de 15 ppm. Le débat, de façon pratique, porte essentiellement sur l'interdiction ou non de cette mousse d'isolation qui libère lentement du formaldéhyde après sa mise en place. D'une façon plus générale, le problème est important car, d'une part, de très nombreuses professions sont concernées et les causes de mise en présence du formaldéhyde sont nombreuses, d'autre part, c'est la première fois qu'est réfuté le principe selon lequel un produit cancérigène pour un mammifère doit être considéré comme potentiellement cancérigène pour l'homme.*

Le formaldéhyde ou aldéhyde formique tire son nom du latin formica car c'est dans les fourmis qu'on découvrit l'acide formique. Bien que ce soit, avec le méthane et le méthanol, l'un des composés organiques les plus simples, il ne fut découvert que tardivement alors que plusieurs autres aldéhydes étaient déjà connus.

Sa première description date en effet de 1859; elle fut effectuée par Alexander M. Butlerov, dont les travaux portaient également sur la solution aqueuse, le formol, et ses polymères.

11 ans plus tard, en 1868, August von Hofmann fut le premier à en préparer à partir de méthanol; la réaction d'oxydation catalytique du méthanol en formaldéhyde à l'aide de l'oxygène de l'air est encore le procédé industriel de sa préparation.

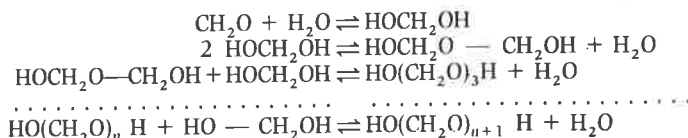
A ses débuts, le formol était utilisé comme désinfectant et pour l'embaumement. Puis, vint la découverte de Léo H. Baekeland qui mit au point, en 1909, la fabrication d'une résine synthétique à base de formol, la Bakélite. A partir de cette date, la production de formol augmentera régulièrement en même temps que le nombre de ses utilisations.

Actuellement, le NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) a recensé 22 appellations différentes pour le formaldéhyde et sa solution aqueuse, les plus courantes étant : formaldéhyde, aldéhyde formique, méthanal,  $\text{CH}_2\text{O}$ , HCHO pour le gaz et formol (formalin en anglais) pour sa solution aqueuse (initialement, l'appellation « formol » impliquait qu'il s'agissait d'une solution aqueuse à 37 % en masse).

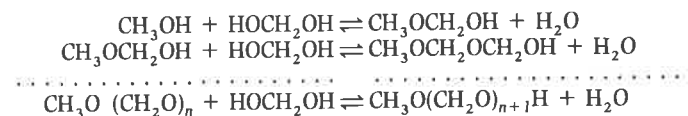
Le formaldéhyde est un gaz incolore, d'odeur suffocante et piquante, dont la température d'ébullition est de  $-19^\circ\text{C}$  et celle de fusion  $-118^\circ\text{C}$ . Le gaz et le liquide se polymérisent rapidement et ne peuvent être conservés sous la forme monomère ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) que très peu de temps. Il est inflammable et forme avec l'air un mélange détonant dans les proportions de 7 à 72 % en volume (1a).

En solution aqueuse, le formaldéhyde se trouve en équilibre avec ses formes hydratées : le méthylène glycol  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$  et ses

polymères  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  ( $n \leq 8$  pour une solution à 37 % (2)). Une solution à 28,4 % ne contient, à température ambiante, que de l'ordre de 0,01 % de formaldéhyde non hydraté (1b).



A température ambiante, une solution à 37 % se polymérise lentement pour donner au bout de quelques semaines un précipité blanc solide ou floconneux. Pour empêcher ce phénomène, les solutions commerciales contiennent du méthanol qui réagit sur le méthylène glycol pour donner des oligomères de formaldéhyde hémiformal  $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  (3).



La concentration limite de conservation à température ambiante est de l'ordre de 30 % et de  $25-30^\circ\text{C}$  pour une solution à 37 %. On retrouve une solution limpide après chauffage d'une solution ayant polymérisé.

On dispose de plusieurs formes de polymères linéaires solides : le paraformaldéhyde  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  avec  $n \leq 100$ , l'alpha-polyoxyméthylène  $100 \leq n \leq 300$  et le bêta-polyoxyméthylène qui correspond au précédent avec des traces d'acide sulfurique. Il existe également deux variétés de polymères cycliques : le trioxane  $(\text{CH}_2\text{O})_3$  et le tétraoxane  $(\text{CH}_2\text{O})_4$  (1c). Ces polymères solides permettent de préparer des solutions aqueuses ne contenant pas de méthanol (3).

## I. Le formaldéhyde dans le milieu ambiant

Le formaldéhyde se trouve en grande quantité dans la nature et c'est l'un des premiers composés organiques découverts dans le milieu interstellaire. Dans la direction du Sagittaire on peut observer (fréquence  $6 \text{ cm}^{-1}$ ) 2 nuages de formaldéhyde représentant chacun une masse équivalente à environ 1 million de fois celle du soleil (4).

Sur terre, on le trouve également en absence de pollution; il provient alors de l'oxydation du méthane atmosphérique; il se décompose ensuite selon un processus photochimique et s'oxyde en  $\text{CO}_2$  dans la haute atmosphère (5).

Au-dessus du Pacifique et de l'océan Indien, les dosages ont donné des taux variant de moins de  $1 \mu\text{g}$  par  $\text{m}^3$  à  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  soit de 0,8 à 8 parties par milliard (6).

En milieu urbain, le taux est plus élevé, de 7 à  $214 \mu\text{g}/\text{m}^3$  à Los Angeles, de 1 à  $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$  à Tokyo et de 0 à 16 en zone rurale en Europe; les rejets de formaldéhyde dus à l'activité humaine étant multiples. La source essentielle est la combustion incomplète d'hydrocarbures par les voitures, dans les chaudières et les incinérateurs.

Dans l'environnement domestique, il existe également plusieurs causes d'émanation de formaldéhyde: les textiles et la fumée de tabac (jusqu'à 40 ppm par volume) mais, surtout, les mousses d'isolation thermique urée-formol et les résines urée-formol utilisées pour la fabrication du bois aggloméré. Dans ces 2 derniers cas, l'humidité et les moisissures sont des facteurs aggravants (7,8).

Certains pays comme le Canada, la Hollande ou le Danemark utilisent beaucoup ce matériau, en particulier pour l'aménagement des mobiles-homes, entraînant une émanation importante de formaldéhyde dans l'air ambiant pour peu que la ventilation des locaux soit insuffisante.

Dans des maisons d'habitation danoises contenant du bois aggloméré, il a été mesuré jusqu'à  $1\ 800 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et plusieurs fois plus de  $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dont 960 dans une chambre à coucher à Haarlem (Pays-Bas).

Sur 10 écoles examinées, une seule était en dessous du seuil légal de  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $\approx 0,1$  ppm); dans 5 cas le taux était de  $1\ 000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . La valeur la plus élevée a été mesurée dans un bureau avec  $2\ 300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; dans ce cas le formaldéhyde provenait de mousse urée-formol utilisée comme isolant thermique. Il faut

noter cependant que ces dosages ont été effectués à la suite de plaintes et non à la suite d'un échantillonnage statistique, ce qui explique que 56 % des 60 mesures ont donné des taux compris entre 120 et  $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 15 % entre 500 et  $1\ 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et seulement 22 % inférieurs à 120, mais ceci ne permet pas d'éluder le problème.

Dans le cas où la concentration dépassait  $1\ 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , la réglementation déterminée par l'Inspection Médicale Danoise du Ministère de la Santé Publique et de l'Hygiène de l'Environnement imposait la fermeture immédiate du bâtiment (7).

Par ailleurs, voici quelques taux mesurés sur des lieux de travail (26):

- Usines d'engrais: 0,2-1,9 ppm
- Usines textiles: 0,1-1,4 ppm
- Fabriques de résine: 0,1-5,5 ppm
- Acieries: 0,02-18,3 ppm
- Salles d'autopsie: 2,2-7,9 ppm
- Fabriques de contre-plaqué: 1,0-2,5 ppm.

### Mesures pour abaisser la concentration en formaldéhyde

Outre une meilleure ventilation des locaux, il est possible d'abaisser la concentration en formaldéhyde provenant de bois aggloméré en le recouvrant d'une peinture vinyle-toluène. Un abaissement de la température est également un moyen efficace (pour les bureaux surchauffés) pour diminuer la capacité de diffusion: — 11 % par degré soit une diminution de moitié pour 7 degrés. En général, il fut difficile d'abaisser le taux de plus de 50 % (7). La demi-vie d'émanation de formaldéhyde par du bois aggloméré est de quelques années. C'est pourquoi le « Committee on Aldehydes » (9) recommande aux fabricants de stocker le bois aggloméré pendant quelque temps dans des lieux ventilés, avant de les mettre en vente.

Dans le cas où le formaldéhyde provenait de mousse urée-formol injectée dans les doubles cloisons, sa concentration a été abaissée de  $2\ 300$  à  $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en recouvrant les murs intérieurs d'une couche de stuc contenant de l'urée et en améliorant la ventilation (7).

En France, les Pouvoirs publics, les producteurs et les consommateurs sont en train d'élaborer une réglementation au sujet de son utilisation et de sa mise en place.

## II. Les différentes utilisations du formol

### 1. Utilisations industrielles

Bien que le « Petit Larousse » n'ait retenu que ses propriétés désinfectantes, le formol est utilisé dans de nombreux secteurs de l'activité industrielle. Il est, en effet, très réactif et peu coûteux (9 cents la livre de solution à 37 % aux USA et de l'ordre de 3 300 F la tonne de solution supposée à 100 %, départ usine en France).

Il est produit, en général, sous forme de solution aqueuse à 37 % en masse, par oxydation catalytique du méthanol. En 1981, il se classait au 25<sup>e</sup> rang, aux USA, avec un tonnage de 2,6 Mt. Cette même année, la production des différents pays européens était: Allemagne de l'Ouest 507 kt, Grande Bretagne 113 kt, Italie 109 kt et la France 100 kt soit un total de 830 kt (10). Après une baisse régulière de la production US ces dernières années (— 10 % entre 1978 et 1981), on observe actuellement une reprise depuis 1983 (2,2 Mt en 1982, 2,6 Mt en 1983 et une prévision de 2,8 Mt pour 1984). Le chiffre d'affaires prévu à la production pour 1984 serait de 500 M de dollars (11). Celanese, Borden Chemical et Du Pont sont les principaux fabricants (plus de 50 % du marché) pour les USA. En Europe, BASF (le plus ancien producteur reste le leader mondial) et CdF Chimie en France (65 000 t/an) dominent le marché.

Aux USA, la moitié de la production est utilisée pour l'élaboration de résines synthétiques telles que les résines urée-formol et phénol-formol (20 %); cette dernière sert en particulier de liant pour la laine de verre. La résine urée-formol (25 %) est utilisée comme colle pour la fabrication du contre-plaqué, et des panneaux agglomérés; elle permet aussi la préparation d'une mousse très facile d'utilisation pour l'isolation thermique de locaux anciens en particulier, possédant déjà un système de doubles cloisons. 5 % de la production américaine est également utilisée pour la préparation de polyacétal et de butanediol. L'industrie textile a également largement utilisé les résines urée- et mélamine-formol pour rendre infroissables les tissus de coton par pontage des fibres cellulose. Au total, ce sont une soixantaine de professions qui utilisent le formol comme produit de base ou additif (12).

### La mousse urée-formol

La mousse urée-formol, actuellement tant incriminée, fut préparée pour la première fois en Allemagne, en 1930. Elle est effectuée à partir d'une solution aqueuse d'urée et de formol dans un rapport 1/1,16 à 1/2. La résine se forme à reflux à  $100^\circ\text{C}$  à un pH de 5-6; il y a formation de méthylolurée, de méthylèneurée et de produits de condensation. On procède ensuite à une neutralisation à pH 7-9 puis à une déshydratation. La résine peut alors être stockée

plusieurs mois. La mousse est obtenue par agitation énergique avec de l'air ou un autre gaz. Puis on introduit un catalyseur qui provoque une polymérisation. Le résultat est une mousse dure, semblable en texture à une mousse de latex (13). En Grande-Bretagne, il existe une norme qui limite à 1 % la quantité de formaldéhyde libre dans la mousse après polymérisation; cette quantité est toutefois nécessaire à sa stabilité.

## 2. Intervention du formol dans la chaîne alimentaire

En agriculture, le formol est utilisé pour ses propriétés antiseptiques et tannantes à l'égard des protéines. Il est en effet ajouté au lait, à une concentration de 35 à 40 ppm, destiné à la fabrication de certains fromages, où il permet d'obtenir une action bactériostatique non sélective sur la microflore (14).

Un peu plus tôt dans la chaîne alimentaire, le formol sert à traiter certains aliments pour le bétail. On le trouve dans plusieurs conservateurs d'ensilage, associé à de l'acide formique, sulfurique (70 % de formol) ou aux 2 en même temps. La quantité recommandée de conservateur est de 3 à 5 l par tonne. Ces produits sont couramment utilisés depuis le début des années 70 en Grande-Bretagne, aux Pays-Bas et au Danemark car ils donnent des résultats intéressants surtout pour l'alimentation des vaches laitières; en France, pour des raisons de problèmes d'équipement, ils sont encore peu employés.

Le rôle du formol est de provoquer un tannage des protéines qui a pour effet de réduire leur désamination par les micro-organismes qui se trouvent dans le rumen. Ainsi, depuis 1976, le tourteau de soja est également traité à raison de 3 g par kg. Ce traitement, lorsqu'il est bien fait, n'altère pas leur digestion ultérieure et est susceptible d'accroître de 50 % à 90 % l'apport d'acides aminés d'origine alimentaire dans l'intestin (15).

Que devient le formol ainsi ingéré par l'animal ?

Grâce à l'utilisation de formaldéhyde marqué au carbone 14, il a été possible de suivre son évolution dans l'organisme. La majeure partie se trouve éliminée par les voies respiratoires sous forme de CO<sub>2</sub> (82 % pour la souris). Chez le ruminant, une grande partie est transformée en gaz carbonique et en méthane dès le rumen et environ 20 % sont excrétés dans les fèces. Il s'en trouve également dans les carcasses, les urines et le lait.

Le lait de chèvres nourries de protéines tannées, représentant une absorption de 620 mg de formaldéhyde par jour, renferme une concentration de 0,07 ppm sous forme libre ou facilement hydrolysable (15).

Il ne semble pas se produire de fixation dans un tissu ou organe particulier du formaldéhyde ingéré. C'est ce qui ressort d'une étude effectuée sur des souris dont la nourriture était constituée de fromage contenant du formaldéhyde marqué au <sup>14</sup>C. 8 jours après l'arrêt de ce régime, la radioactivité n'était plus décelable dans leur organisme. En revanche, injecté par voie intraveineuse à des souris,

il s'était fixé dans le foie et à un moindre degré dans les reins (14). D'autre part, le cancer n'apparaît pas chez les rats dont l'eau de boisson avait contenu 1 % de formaldéhyde sous forme d'hexaméthylènetétramine, pendant 3 générations successives.

## 3. Utilisation du formol dans le domaine médical

Le formaldéhyde est un très bon agent de stérilisation, d'un usage plus général que l'oxyde d'éthylène; il est un peu moins cher et moins dangereux; aussi son utilisation est-elle très répandue aussi bien pour les locaux que pour le matériel médico-chirurgical. L'asepsie des locaux hospitaliers est, on le sait, un gros problème et le formaldéhyde est fréquemment utilisé à cet effet. On obtient ainsi une inhibition totale des 7 germes les plus couramment rencontrés, en moins de 15 minutes sous une concentration de 2 g/m<sup>3</sup> (16).

Cependant, l'attention est attirée (17, 18) sur la réutilisation de matériel médico-chirurgical contenant certaines matières plastiques (polyamide, caoutchouc, PVC plastifié); ils peuvent en effet contenir des résidus de formaldéhyde après stérilisation (le problème est identique avec l'oxyde d'éthylène). Ainsi, chez des patients hémodialysés à l'aide de matériel stérilisé au formol, il a été détecté la présence d'anticorps « anti-N-like » (19, 20); si leur présence n'est pas dramatique pour ces personnes, ils peuvent cependant poser des problèmes en cas de transplantation. De même, dans le cas de dialyses péritonéales, la présence de formol provoque des douleurs au niveau du péritoine. Le seuil à ne pas dépasser dans le dialysat serait de 1,0 mg/dl.

Ses propriétés antiseptiques sont également utilisées en cosmétologie: dentifrice (de 5 à 4 750 ppm), shampooing, (de 5 à 845 ppm (21)), bain moussant, savon, désodorant, et en pharmacologie. Dans ce dernier cas, son champ d'application est plus étroit. On en prescrit en dermatologie pour des problèmes de mycoses cutanées ou d'hyperhidrose, en dentisterie comme additif dans les pâtes servant à l'obturation des canaux (formocrésol) (22), et dans le cas d'infections urinaires. Le traitement consiste alors à absorber du formaldéhyde sous forme de méthénamine, (hexamine, hexaméthylènetétramine) en comprimés qui se décomposent à un pH légèrement acide (pH ≤ 5,5) c'est-à-dire en partie dans l'estomac (10 à 30 %) et dans les voies urinaires (23). La méthénamine, commercialisée en particulier sous le nom de « Mandélamine Forte » par les Laboratoires Substantia (24), est prescrite pour des infections urinaires chroniques ou récidivantes et libère 6 moles de formaldéhyde par mole de composé soit de 2,6 à 7,6 g par jour selon la posologie conseillée. La présence d'acide chlorhydrique dans l'estomac soulève le problème d'une formation possible de bis-chlorométhyl éther, fortement cancérigène.

En sérologie, le formol (4 à 8 ml/l contribue à l'atténuation de certaines toxines (diphétiques, tétaniques, butoliques et staphylococciques). Cette technique permet d'éliminer les éléments toxiques sans toucher au groupement qui possède le pouvoir antigénique (anatoxines).

## III. Formol et santé

### 1. Pathologie du formol

Récemment, Yodaiken (NIOSH) commençait un article dans « *The Journal of the American Medical Association* » (JAMA) au sujet des « Conséquences incertaines de la toxicité du formaldéhyde » (25) par un point d'humour en comparant le larmolement des pathologistes exposés aux vapeurs de formol, à celui des cuisinières penchées sur leurs oignons; cependant, bien que ne se voulant pas alarmiste, il considère qu'il ne faut pas minimiser le problème. Il est détectable, à l'odeur, à partir d'une concentration de l'ordre de 1 mg/m<sup>3</sup> (~ 0,8 ppm), mais on y serait sensible à un taux de 0,25 ppm et, pour 20 % des personnes, à une concentration plus faible, à partir de 0,1 ppm (13).

Les effets du formaldéhyde sont nombreux (26): clignotement des yeux, larmolement, irritation des voies respiratoires supérieures, toux, oppression au niveau de la poitrine, maux de tête, perte de mémoire, perte de concentration, sommeil agité, nausées, palpitations cardiaques, dérèglement menstruel, dermatoses, asthme, action sur le système nerveux [effets psychologiques et neurophysiologiques (27)] et, pour des taux plus élevés (> 50 ppm), œdèmes des poumons et pneumonies pouvant entraîner la mort (26). On a vu qu'il pouvait entraîner la production d'anticorps « anti-N-like » chez des hémodialysés et des douleurs abdominales lors de dialyse péritonéale. De plus, il a été établi de façon certaine que des personnes exposées au formol dans leur habitation avaient des problèmes de santé directement liés à celui-ci.

En France, la Sécurité Sociale reconnaît que le formaldéhyde (aldéhyde formique) peut être à l'origine d'affections de caractère professionnel : ulcérations cutanées, dermatites exzématiformes subaiguës ou chroniques, asthme ou dyspnée asthmatiforme (28).

Dans sa conclusion, Yodaiken précise que si l'aspect irritant est directement proportionnel au taux d'exposition, il peut avoir un effet immunologique qui ne l'est pas. Il encourage les personnes ayant des problèmes de santé à souligner une éventuelle exposition au formol car, pense-t-il, les phénomènes de dermatoses allergiques en particulier, pouvaient être plus fréquemment associés au formol qu'on ne le pense. Il considère de plus que les jeunes enfants, les personnes âgées, les handicapés, toutes les personnes passant la plus grande partie de leur journée dans leur habitation et les femmes enceintes constituent une population à risques compte tenu des possibilités d'émanation dans l'air ambiant domestique.

## 2. Formol et cancer

Bien que les effets généraux du formaldéhyde sur la santé soient connus depuis longtemps, les données relatives au cancer sont beaucoup plus récentes.

Le caractère mutagène du formaldéhyde a été mis en évidence par le « test d'Ames modifié » (29), et pour plusieurs espèces : bactéries, moisissures, levures et drosophile (30, 31, 32). Il provoque des synthèses désordonnées de l'ADN dans des cellules He-La et des pontages protéines-ADN ou ADN-ADN chez l'*Escherichia Coli* et dans des cellules de mammifères traitées *in vitro*, ces différentes lésions pouvant conduire à un processus de mutagenèse ou de mort de la cellule (33).

Les premières expérimentations à long terme d'inhalation de formaldéhyde ont été entreprises en effet au début de l'année 1978 aux Battelle Columbus Laboratories (Ohio), financées par le CIIT. Les tout premiers résultats ont été connus fin 1979 (34), après les 16 premiers mois d'étude sur 120 souris et rats des deux sexes à 3 taux d'exposition 2, 6 et 15 ppm, 6 heures par jour, 5 jours par semaine. Ces taux avaient été fixés à la suite de travaux préliminaires qui avaient montré qu'une concentration de 40 ppm était une dose mortelle pour les 2 espèces.

Ces travaux ont été publiés 1 an après, en septembre 1980 (35), et ont fait apparaître que 36 rats exposés à un taux de 15 ppm présentaient des tumeurs nasales. Ces tumeurs étaient absentes chez des rats exposés à 2 et 6 ppm, chez la totalité des souris, ainsi que chez les 480 témoins : de plus, elles n'avaient jamais été observées chez 3 600 rats utilisés pour des tests précédents. Cependant, tous les rats ayant inhalé du formol, présentaient des rhinites, des dysplasies épithéliales et métaplasies squameuses dont l'importance des lésions dépendait du taux d'exposition. Ces premiers résultats étaient confirmés par des travaux ultérieurs (36).

Il faut noter, malgré tout, que les cas de cancer des cavités nasales sont très rares chez l'homme; des premiers résultats indiqueraient qu'ils seraient la cause de 140 décès par an en Grande-Bretagne (31a). Un cas a été cité d'un homme de 57 ans qui avait travaillé 25 ans dans l'industrie textile et exposé à un faible taux de vapeurs de formol (37).

Il faut savoir, en revanche, qu'une même substance chimique ne provoque pas les mêmes lésions chez tous les animaux, ni même chez les différentes espèces de mammifères. Ainsi, la dioxine induit des tumeurs de la peau chez le singe mais pas chez le rat (38) et la dose mortelle (I.D.50) est de 1 µg/kg pour le cochon d'Inde et de 5 000 pour le hamster, de 22 µg/kg pour le rat mâle et de 114 pour la souris.

C'est pourquoi, l'étude épidémiologique effectuée au Danemark et rapportant seulement trois cas de cancer de la cavité nasale, des sinus et du nasopharynx (39) pour une période allant de 1943 à 1976 chez des médecins qui n'étaient ni pathologistes, ni anatomistes, est d'une signification limitée.

Des résultats d'études épidémiologiques sont maintenant disponibles; d'autres, commencées en 1981 et portant sur plus de 15 000 personnes, sont en cours. Les populations étudiées sont diverses : ouvriers de l'industrie chimique, embaumeurs, professions médicales.

Une étude effectuée par le Dr. Wong a porté sur 2 026 ouvriers travaillant dans le plus grand groupe américain produisant du formol. Aucun cancer nasal n'a été détecté, ni d'excès de cancer des voies respiratoires. Sur les 136 décès enregistrés, 4 étaient attribués à un cancer de la prostate alors que 1,36 était attendu en tenant compte de la moyenne nationale (31b), de plus le taux global de mortalité des personnes potentiellement exposées au formol était plus faible que le taux moyen.

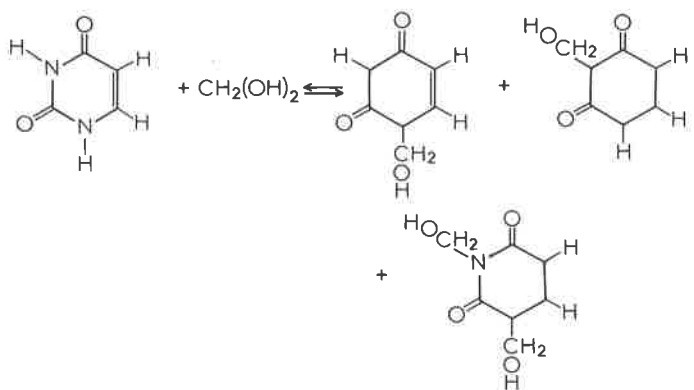
Chez les embaumeurs, un excès significatif de mortalité par cancer de la peau a été mis en évidence, 8 cas observés contre 3,2 (déterminé avec un risque de 1 %); pour le cancer du rein, 8 contre 4,7 et pour le cancer du cerveau 8 contre 5,1 (40).

Il a été également rapporté un excès de cancers primitifs du foie et du poumon chez des pathologistes par rapport au nombre de cas trouvés chez des radiologues.

En revanche, plusieurs autres études n'ont pas mis en évidence d'excès ou de défaut de mortalité dus à une exposition au formaldéhyde (41, 42). Ainsi, le directeur médical de la Société Du Pont faisait paraître, en 1982 (42), les résultats d'une analyse de 481 décès par cancer survenus entre 1957 et 1979 et dont 142 concernaient des employés qui avaient travaillé en atmosphère de vapeurs de formol. Ces résultats ne faisaient pas apparaître de cancer nasal ni d'excès de cancers du poumon (corrige pour tenir compte des fumeurs), avec cependant un très léger excès, non significatif statistiquement, de cancer de la prostate et de la vessie. Aussi, le Dr. B. W. Karrh conclut que le taux moyen de 1 ppm avec un plafond à 2 ppm était une protection adéquate pour les ouvriers. Dans sa conclusion, le Comité scientifique de l'ECETOC \* indique que les données épidémiologiques disponibles actuellement ne permettent pas d'établir un lien entre une exposition à du formaldéhyde et l'apparition de néoplasmes malins chez l'homme.

## 3. Action du formol sur les constituants de la cellule

Du fait de sa petite taille, le formaldéhyde pénètre facilement dans les cellules; ceci a été mis en évidence grâce à du formol marqué <sup>14</sup>C. Le marquage a touché l'adénine et la guanine de l'ARN et de façon moindre l'adénine, la guanine et la thymine de l'ADN ainsi que les protéines (43). Ce travail ne met cependant pas en évidence la forme sous laquelle se trouve le carbone provenant du formaldéhyde.



### Formation de dérivés hydroxyméthylés par réaction du formaldéhyde sur l'uracile.

\* Centre d'Écologie et de Toxicologie de l'Industrie Chimique Européenne.



Le formaldéhyde provoque, en fait, plusieurs sortes de lésions. Il induit des cassures de mono-brins de l'ADN de l'*E. Coli* et de levures (44), des pontages entre ADN et protéines (45, 46) mais elles sont susceptibles d'être réparées et le processus d'excision-réparation semble jouer un rôle important dans la réparation des lésions provoquées par le formol. Il induit également des lésions au niveau du codon de fin de séquence de l'ADN, qui modifient la synthèse de l'ARN (47).

Pour des cellules fibroblastes humaines, le nombre d'aberrations chromosomiques, après une exposition de 100 Rad à des rayons X, est semblable à celui provoqué par la présence de 2 mM de formaldéhyde pendant 15 minutes. Des cellules épithéliales ou fibroblastes exposées à 100 µM présentent un nombre insignifiant de cassures, mais elles voient se ralentir leur vitesse de réparation de lésions induites par RX; cet effet du formol persiste au moins une heure (48). Une telle exposition à 100 µM n'empêche pas non plus la synthèse désordonnée de l'ADN provoquée par un rayonnement ultra-violet; l'inhibition ne se produit qu'à des doses plus élevées.

#### IV. Historique : aspects chronologique et politique

Après avoir financé dans les années 70, un programme d'aide pour l'isolation thermique des maisons individuelles, le Canada s'est trouvé dans l'obligation d'intervenir financièrement pour dédommager les propriétaires d'habitations isolées par des mousses urée-formol (U.F.); l'interdiction de son utilisation était intervenue en décembre 1980 et, la revente de ces habitations devenait très difficile, faisait donc chuter leur prix (54).

L'affaire a commencé en 1976, date à laquelle le CPSC a reçu une pétition de Denver, de personnes qui, habitant des maisons isolées par des mousses U.F., avaient des problèmes de santé; les toutes premières plaintes dataient, en fait, de 1972. Au total, ce sont plus de 2 100 qui ont été enregistrées par le CPSC jusqu'en 1982 (55).

Les choses se sont ensuite précipitées, en 1980, avec les premières expérimentations à long terme, d'inhalation de formaldéhyde par des souris et des rats, effectuées par la CIIT et qui ont mis en évidence l'apparition de cancers des cavités nasales. A la vue de ces résultats, l'Environmental Protection Agency (EPA), l'Occupational Safety and Health Administration (OSHA), le CPSC et d'autres agences s'associèrent pour former un groupe de travail sur le formaldéhyde. En novembre 1980, ce groupe conclut que « le formaldéhyde doit être considéré comme présentant des risques de cancers pour l'homme » (56). Le CPSC commence alors une campagne contre les mousses U-F; cependant l'EPA et l'OSHA refusent de prendre part à cette action.

En octobre 1981, un groupe de travail de l'International Agency for Research on Cancer (IARC) conclut également, sur les bases des travaux du CIIT et de l'Université de New York :

- qu'il existe des preuves suffisantes que le formaldéhyde gazeux est cancérigène pour le rat;
- que les études épidémiologiques ne fournissent pas de preuves adéquates pour définir la carcénogénéicité du formaldéhyde chez l'homme.

Dans le même temps, J. Bender, Président du Medical Committee of the Formaldehyde Institute, considère qu'il n'est pas supportable de prétendre que le formaldéhyde puisse être cancérigène.

Une étude, en effet, ayant porté sur les causes de décès d'ouvriers de Du Pont, survenus entre 1957 et 1979, a montré qu'il n'y avait pas eu d'excès par cancer pour les personnes mises en contact avec le formol; il n'a pas été observé de cancer des cavités nasales, ni d'excès de cancer des poumons, seulement une légère, mais non statistiquement significative, augmentation du nombre de cancers de la prostate et de la vessie (42). Le directeur médical de chez Du Pont conclut donc que le formaldéhyde n'a pas provoqué de cancers.

C'est à une constatation similaire qu'aboutit N. Krieger de l'Ontario Cancer Treatment and Research Foundation (57) en faisant remarquer qu'aucun cas de mortalité pour cause de cancer des

A la suite de plusieurs constatations, Grafston (48) aboutit à la conclusion que le formaldéhyde doit intervenir préférentiellement au cours de la phase de soudure du processus excision-réparation.

Par des études *in vitro* de l'action du formaldéhyde sur les nucléobases ou nucléosides et les protéines, nous avons pu mettre en évidence des réactions de N-hydroxyméthylation labiles (50, 52) et des liaisons N-CH<sub>2</sub>-N stables en ce qui concerne les nucléobases puriques. D'autre part, il a été établi que l'*E. Coli* métabolisait le formaldéhyde en méthanol, formiate, CO<sub>2</sub> et d'autres métabolites non identifiés où l'atome de carbone du formaldéhyde se retrouvait sous forme d'un groupement méthylénique —CH<sub>2</sub>— (53).

Il ne faut cependant pas oublier que le formaldéhyde se trouve dans les cellules, de façon endogène; il s'en forme en effet au cours des réactions de déméthylation. La cellule doit donc disposer d'un moyen de s'en désintoxiquer mais ce mécanisme ne semblerait pas impliquer le tétrahydrofolate, important intermédiaire de réactions impliquant des composés en C<sub>1</sub>.

cavités nasales n'avait été noté, depuis 1950, dans la province de l'Ontario parmi les corporations suivantes : médecins, dentistes, employés de pompes funèbres (les produits embaumants contiennent du formol), anatomistes et pathologistes.

Cependant, le 22 février 1982, le CPSC votait l'interdiction de nouvelles installations de mousses U-F pour les écoles et les habitations. Précédemment, le Canada ainsi que les États du Massachusetts et du Connecticut l'avaient également interdit. La décision avait été acquise par 4 voix contre 1; cette dernière personne pensait qu'il serait suffisant d'établir des normes précises.

Aussitôt, les utilisateurs industriels du formol contre-attaquaient par l'entremise du Formaldehyde Institute. Ils prenaient l'avantage en obtenant qu'on choisisse la 5<sup>e</sup> Cour d'Appel de New Orleans pour être saisie du dossier (Cour prenant fréquemment des décisions en faveur de l'industrie), au lieu de celle de Washington. Cette 5<sup>e</sup> Cour d'Appel se préoccupa, à la surprise même des industriels, de l'aspect scientifique du dossier et non des fautes de procédure. Les 3 juges ont considéré que l'argumentation du CPSC avait été insuffisante et qu'en particulier l'étude effectuée sur les rats n'était pas « de la bonne science... pour faire une estimation précise des risques de cancer » (58). De plus, ils ont estimé que le CPSC avait fondé sa conviction sur des dosages effectués uniquement dans des maisons d'où provenaient des plaintes et non pas à partir d'un échantillonnage statistique. Pour terminer, ils ont estimé que le modèle utilisé pour quantifier le surplus de cancer dû à l'utilisation des mousses U-F (un excès de 51 cancers par million d'habitants sur une période de 6 ans), était le plus mauvais modèle disponible à cause de sa grande marge d'erreur (59). En conséquence de quoi, ils décidaient l'annulation du vote du CPSC. Le « Solicitor General » E. Rex décidant de ne pas faire appel de ce jugement, le 25 août 1983 l'utilisation de ces mousses U-F redevenait légale aux USA.

De son côté, en Europe, un Groupe de travail de l'European Chemical Industry Ecology and Toxicology Centre (ECETOC) se réunissait pour analyser la toxicité du formaldéhyde. En 1981, il publiait les rapports techniques 1 et 2 (31) où il est recommandé aux industries chimiques de publier ou de rendre disponibles leurs constatations sur une éventuelle action cancérigène du formol sur les lieux de travail. Un peu plus tard, dans le rapport n° 6, le Groupe conclut que « cette étude montre qu'une exposition professionnelle au formaldéhyde, même sur la longue période étudiée, ne provoque aucun problème de santé aux employés, dans les conditions de travail citées... » et, en conclusion finale : « les nouvelles données épidémiologiques confirment qu'il n'y a pas de relation entre une exposition au formaldéhyde et l'apparition de cancer pour les hommes ».

En France, l'Institut Français de la Consommation a soulevé ce problème et est intervenu auprès du Ministère de la Recherche et de l'Industrie. Il demande à ce que l'utilisation de la mousse U-F



soit interdite et qu'elle soit ôtée, aux frais de l'État, des 100 000 logements « sinistrés » (60).

En 1983, s'est créé l'Institut Français du Formaldéhyde (IFF) qui rassemble fabricants et utilisateurs du formaldéhyde. Il a pour but

## Conclusion

Le problème soulevé par la querelle du formaldéhyde est de savoir si un produit reconnu mutagène, et cancérigène chez certains mammifères, doit être considéré comme potentiellement cancérigène pour l'homme, étant entendu que les résultats des premières études épidémiologiques n'ont rien fait apparaître de très significatif.

Cet aspect des choses est important, car on retrouve le même problème pour le phtalate de di(2-éthylhexyle), plastifiant pour le chlorure de polyvinyle (PVC), qui s'est montré cancérigène chez le rat et la souris. Cet additif est utilisé en particulier pour la fabrication de jouets que les jeunes enfants portent d'autant plus volontiers à la bouche qu'ils sont soyeux (62).

Le cas du formaldéhyde est cependant quelque peu différent car c'est un produit utilisé en quantité depuis une certaine d'années et avec lequel, d'après les enquêtes épidémiologiques dont nous disposons actuellement, il n'est pas apparu d'accident grave inattendu.

En fait, on constate que dans plusieurs articles abordant le cas du formol il a été fait un amalgame de 2 problèmes, distincts en réalité : le formol est-il cancérigène ? et l'utilisation des mousses d'isolation thermique urée-formol est-elle néfaste pour la santé ? La Cour d'Appel de New Orleans a en effet considéré que les études effectuées sur les souris et les rats n'étaient pas suffisamment précises pour être significatives d'une action cancérigène du formol et elle a légiféré non pas sur ce point précis, mais sur la question de savoir s'il fallait continuer à utiliser ces mousses, ignorant ainsi ses réactions irritantes et allergisantes.

Mais faisons donc le point des « certitudes » dont on dispose :

- le formol est cancérigène pour les rats à un taux d'exposition élevé (15 ppm);
- il est mutagène pour plusieurs espèces;
- il a une action irritante et sensibilisante; il peut provoquer une réponse de type allergique à un taux d'exposition bien en-dessous de sa détection à l'odeur (63).

En revanche :

- il se trouve de façon naturelle dans l'air ambiant;
- c'est un composé endogène de la cellule;

de rechercher et diffuser toutes les informations relatives à l'action du formaldéhyde afin de permettre l'emploi de ces produits dans les meilleures conditions de sécurité. Il semble qu'en ce qui concerne le bâtiment, on s'oriente vers une réglementation qui devrait limiter les problèmes de santé (61).

- les études épidémiologiques n'ont, jusqu'à présent, pas donné de résultats significatifs d'une action cancérigène chez l'homme.

On peut donc penser que les cellules, capables d'éliminer le formaldéhyde endogène, se sont adaptées à la présence naturelle du formaldéhyde dans le milieu ambiant.

Mais, comme de nombreux autres produits d'usage très courant (eau de javel, produits pétroliers, adoucissant pour le linge...) qui ne font l'objet d'aucune réglementation particulière, le formaldéhyde est un allergène potentiel, et bien que certaines de ses manifestations soient connues depuis plusieurs décennies, il n'est aujourd'hui encore pas suffisamment suspecté. En effet, si dans certains cas, sa mise en cause est immédiate (lorsqu'il est détectable à l'odeur sur un lieu de travail par exemple), dans d'autres cas, sa présence est plus insidieuse et il peut provoquer bien des désagréments sinon de réels problèmes de santé.

En revanche, son aspect cancérigène est plus délicat à aborder. En effet, bien que les quelques études épidémiologiques effectuées à ce jour n'ont abouti qu'à une réponse faible ou nulle selon les cas, les expérimentations effectuées sur les rats sont là pour nous rappeler à une certaine vigilance. Il y a alors plusieurs taux d'exposition à envisager : celui pour les personnes restant à longueur de journée dans un même environnement (jeunes enfants, malades, personnes âgées), celui pour les habitations principales et celui pour les ouvriers exposés sur leur lieu de travail (8 heures par jour et 5 jours par semaine); Loomis (63) considère qu'un taux de 0,5 ppm pendant plusieurs heures n'a pas d'effet toxique détectable.

En l'état actuel des choses, on ne peut donc que souhaiter l'application des recommandations du NIOSH et du Committee on Aldehydes, à savoir que les fabricants préviennent leurs revendeurs et utilisateurs lorsque leurs produits libèrent du formaldéhyde et qu'ils envisagent des mesures pour atténuer ces émanations (stockage dans des lieux ventilés pendant un certain temps), et l'amélioration de nos connaissances à son sujet comme le préconise un groupe de travail réuni à l'initiative de l'IFF (64).

Je remercie vivement Messieurs R. Devoret, I. Chouroulinkov et A. Picot pour leurs encouragements et précieux conseils.

## Bibliographie

- (1) J. F. Walker : « Formaldehyde » 3<sup>e</sup> ed.; Reinhold, NewYork, 1964, a) p. 37, b) p. 61, c) p. 140.
- (2) D. J. Le Botlan, B. G. Mechin et G. J. Martin : *Anal. Chem.*, 1976, 55, 587.
- (3) D. J. Le Botlan : Thèse de doctorat d'Etat, Nantes, 1982.
- (4) R. Gusten et D. Downes : « Formaldehyde in the galactic center region : interpretation », *Astron. Astrophys.*, 1980, 87, 6.
- (5) D. C. Lowe et U. Schmidt : « Formaldehyde (HCHO) measurements in the non urban atmosphere », *J. Geophys. Res.*, 1983, 88, 10844.
- (6) K. Furshimi et Y. Miyake : « Contents of formaldehyde in the air above the surface of the ocean », *J. Geophys. Res.*, 1980, 85, 7533.
- (7) J. F. van Der Wal : « Formaldehyde measurements in dutch houses, schools and offices in the years 1977-1980 », *Atmos. Environ.*, 1982, 16, 2471.

- (8) I. Andersen, G. R. Lundqvist et E. Molhave : « Indoor air pollution due to chipboard used as a construction material », *Atmos. Environ.*, 1975, 9, 1121.
- (9) « Formaldehyde and other aldehydes », Committee on aldehydes, Nat. Acad. Press., wash., 1981, chap. 3.
- (10) « Facts and figures for the chemical industry », *Chem. Eng. News*, 13 juin 1983, p. 31 et 57.
- (11) Key Chemicals, « Formaldehyde », *Chem. Eng. News*, 30 janvier 1984, 14.
- (12) Référence 9, page 176.
- (13) D. J. Hanson : « Effects of foam insulation ban far reaching », *Chem. Eng. News*, 29 mars 1982, 34.
- (14) C. L. Galli, C. Ragusa, P. Resmini et M. Marinovich : « Toxicological evaluation in rats and mice of the ingestion of a cheese made from milk with added formaldehyde », *Fd. Chem. Toxic.*, 1983, 21, 313.

- (15) J. L. Barry et D. Tome : « Effet de la protection par traitement au formol des protéines alimentaires, sur la teneur en formaldéhyde du lait chez la chèvre laitière », *Sciences des Aliments*, 1982, 2, 537.
- (16) B. Douhairie : « Nouvelle méthode de stérilisation utilisant le formaldéhyde », *Ann. Pharmaceutiques Françaises*, 1978, 36, 121.
- (17) M. Chaigneau, G. Le Moan, M. Chastagnier et Pham Huy Chuong : « Sur de nouveaux résultats concernant la persistance de résidus dans du matériel médico-chirurgical stérilisé par le formaldéhyde », *Ann. Pharmaceutiques Françaises*, 1982, 40, 431.
- (18) G. Le Moan : « Quelques essais sur la persistance de résidus de formol dans le matériel médico-chirurgical stérilisé par ce procédé ». Colloque-Stérilisation VII, Nantes, 17-19 janvier 1983.
- (19) R. Lynen, M. Rothe et E. Gallash : « Characterisation of formaldehyde-related antibodies encountered in hemodialysis patients at different stages of immunization », *Vox. Sang.*, 1983, 44, 81.
- (20) W. Fassbinder et K. M. Koch : « A specific immunohaemolytic anaemia induced by formaldehyde sterilisation of dialysers », *Contr. Nephrol.*, 1983, 36, 51.
- (21) « Formol : danger », *Que choisir*, Juin 1983, 185, 30.
- (22) B. B. Lewis et S. B. Chestner : « Formaldehyde in dentistry : a review of mutagenic and carcinogenic potential », *JADA*, 1981, 103, 429.
- (23) E. J. Ariens, A. G. Hanselaar, P. Th. Henderson et A. M. Simonis : « Beware of formaldehyde in disguise », *Eur. J. Clin. Pharmacol.*, 1982, 23, 373.
- (24) Vidal, 1981, 722.
- (25) R. E. Yodaiken : « The uncertain consequences of formaldehyde toxicity », *JAMA*, 1981, 246, 1677.
- (26) M. Blackwell, H. Kang, A. Thomas et P. Infante : « Formaldehyde : evidence of carcinogenicity », NIOSH current Intelligence Bulletin, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1981, 42, A.34.
- (27) J. D. Spengler et K. Sexton : « Indoor air pollution : a public health perspective », *Science*, 1983, 221, 9.
- (28) Régime général de la Sécurité Sociale, tableau 43, décret N° 82-99 du 22 janvier 1982.
- (29) A. Picot : « Risques liés à la manipulation des produits cancérogènes », *L'actualité chimique*, mars 1983, 25.
- (30) C. J. Boreiko, D. B. Couch et J. A. Swenberg : « (C.I.I.T.) Mutagenic and carcinogenic effects of formaldehyde, Genotoxic effects of airborne agents », R.R. TICE Ed. Plenum Publ. Corp. 1982.
- (31) European Chemical Industry Ecology and Toxicology Centre (ECETOC), 250 avenue Louise, B 63, B-1050, Bruxelles, Belgique, a) Technical report n° 2, The mutagenic and carcinogenic potential of formaldehyde. b) Technical report n° 1, Assessment of data on the effects of formaldehyde on humans, p. 5.
- (32) S. Levy, S. Nocentini et C. Billardon : « Induction of cytogenetic effects in human fibroblast cultures after exposure to formaldehyde or- X-rays », *Mutation Res.*, 1983, 119, 309.
- (33) R. J. Wilkins et H. D. Macleod : « Formaldehyde induced DNA-protein cross links in E. Coli », *Mutation Res.*, 1976, 36, 11.
- (34) « Formaldehyde appears to be carcinogen in rats », *Chem. Eng. News*, 22 octobre 1979, 7.
- (35) J. A. Swenberg, W. D. Kerns, R. I. Mitchell, E. J. Gralla et K. L. Pavkov : « Induction of squamous cell carcinomas of the rat nasal cavity by inhalation exposure to formaldehyde vapor », *Cancer Res.*, 1980, 40, 3398.
- (36) R. E. Albert, A. R. Sellakumar, S. Laskin, M. Kuschner, N. Nelson et C. A. Snyder « Gaseous formaldehyde and hydrogen chloride induction of nasal cancer in the rat », *J. Natl. Cancer Inst.*, 1982, 68, 597.
- (37) W. E. Halperin, M. Goodman, L. Stayner, L. J. Elliot, R. A. Keenlyside, P. J. Landrigan : « Nasal cancer in a worker exposed to formaldehyde », *JAMA*, 1983, 249, 510.
- (38) Dioxin report, *Chem. and Eng. News*, 6 juin 1983, 46.
- (39) O. M. Jensen : « Cancer risk from formaldehyde », *The lancet*, 30 août 1980, 480.
- (40) A. Weber-Tschopp, T. Fisher et E. Grandjean : « Irritating effects of formaldehyde on men », *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 1977, 39, 207.
- (41) G. M. Marsh : « Proportional mortality patterns among chemical plant workers exposed to formaldehyde », *Brit. J. Ind. Med.*, 1982, 39, 313.
- (42) « No cancer link found in formaldehyde study », *Chem. Eng. News*, 31 mai 1982, 8.
- (43) J. J. Pruet, H. Schevenstuhl, D. Michaeli, Z. Nevo : « The incorporation and localization of aldehydes (highly reactive cigarette smoke components) into cellular fractions of cultured human lung cells », *Arch. Environ. Health*, 1980, 35, 15.
- (44) N. Magana-Schwencke, B. Ekert et E. Moustacchi : « Biochemical analysis of damage induced in yeast by formaldehyde. I. Induction of single-strand breaks in DNA and their repair », *Mutation Res.*, 1978, 50, 181.
- (45) N. Magana-Schwencke et B. Ekert : II. « Induction of cross-links between DNA and Protein », *Mutation Res.*, 1978, 51, 11.
- (46) C. Auerbach, M. Moutschen-Dahmen et J. Moutschen : « Genetic and cytogenetic effects of formaldehyde and related compounds », *Mutation Res.*, 1977, 39, 317.
- (47) S. Nocentini, G. Moreno et J. Coppey : « Survival, DNA synthesis and ribosomal RNA transcription in monkey kidney cells treated by formaldehyde », *Mutation Res.*, 1980, 70, 231.
- (48) R. C. Grafstrom, A. J. Fornace, H. Autrup, J. F. Lechner et C. C. Harris : « Formaldehyde damage to DNA and inhibition of DNA repair in human bronchial cells », *Science*, 1983, 220, 216.
- (50) N. Naulet et D. Le Botlan : « Étude par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C des réactions du formaldéhyde sur les nucléobases et nucléosides pyrimidiques », *Nouveau J. de Chimie*, à paraître.
- (51) D. Tome et N. Naulet : « Carbon 13 nuclear magnetic resonance studies on formaldehyde reactions with polyfunctional amino-acids », *Int. J. Peptide Protein Res.*, 1981, 17, 501.
- (52) Y. F. M. Chaw, L. E. Crane, P. Lange et R. Shapiro : « Isolation and identification of cross-links from formaldehyde treated nucleic acids », *Biochemistry*, 1980, 19, 5525.
- (53) B. K. Hunter, K. M. Nicholls et J. K. M. Sanders : « Formaldehyde metabolism by E. Coli. In vivo carbon, deuterium and two-dimensional NMR observations of multiple detoxifying. Pathways », *Biochemistry*, 1984, 23, 508.
- (54) « Canada Helps those with bad foam installations », *Chem. Ing. News*, 29 mars 1982, p. 37.
- (55) P. Perera et C. Petito : « Formaldehyde : a question of cancer policy ? » *Science*, 1982, 216, 1285.
- (56) N. A. Ashford, C. W. Ryan et C. C. Caldart : « Law and Science Policy in federal regulation of formaldehyde », *Science*, 1983, 222, 894.
- (57) N. Kreiger : « Formaldehyde and nasal cancer mortality », *Can. Med. Ass. J.*, 1983, 128, 248.
- (58) M. Sun : « Formaldehyde Ban is overturned », *Science*, 1983, 220, 699.
- (59) « Court overturns ban on urea-formaldehyde foam », *Chem. Eng. News*, 18 avril 1983, 8.
- (60) « La mousse isolante urée-formol. Danger », *Que choisir*, février 1983, 37.
- (61) D. Broclain : « Toxicité du formaldéhyde : une évaluation rassurante », *Le quotidien du Médecin*, 22 mars 1984, 3143, 37.
- (62) D. Hanson : « Plasticizer scrutinized for possible health risks », *Chem. and Eng. News*, 28 février 1983, 36.
- (63) T. A. Loomis : « Formaldehyde Toxicity », *Arch. Pathol. Lab. Med.*, 1979, 103, 321.
- (64) J. Brugere, J. P. Escande, B. Festy, R. Flamant, E. Fournier et R. Truhaut : « Une évaluation de la toxicité du formaldéhyde », Institut Français du Formaldéhyde (IFF), 57, avenue Marceau, 75016 Paris.

**École Nationale  
Supérieure  
du Pétrole  
et des Moteurs**

**Institut  
Français  
du  
Pétrole**

**APPEL DE CANDIDATURES  
POSTES DE THÈSE EN E.N.S.P.M.-I.F.P.**

Une centaine de thèses de Doctorat préparées majoritairement par des ingénieurs diplômés, se déroulent actuellement sous l'égide de l'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DU PÉTROLE ET DES MOTEURS dans les laboratoires de L'Institut Français du Pétrole ou dans des laboratoires extérieurs associés à ses activités de recherche.

Pour l'année universitaire 1985-1986, 25 postes sont ouverts à des *ingénieurs français* désireux de préparer une thèse de Doctorat dans les domaines scientifiques suivants :

**Géologie, Sismique, Mécanique des fluides,  
Catalyse homogène et hétérogène, Génie chimique, Matériaux,  
Combustion moteurs, Contrôle optimal des processus.**

Les candidats admis en thèse, incluant ou non un D.E.A. pétrolier \*, reçoivent une allocation de Recherche, le montant de celle-ci peut atteindre 120 000 F par an en 3<sup>e</sup> année d'étude.

Les caractéristiques des postes disponibles seront communiquées aux Directions des Écoles d'Ingénieurs concernées courant janvier. Des informations scientifiques complémentaires peuvent être obtenues auprès du Secrétariat de Monsieur DECROOCQ (I.F.P. 752.61.64). Les dossiers de candidatures doivent être demandés au Secrétariat Général de l'E.N.S.P.M. (Monsieur BUGHIN - I.F.P. 752.69.95), et renvoyés à l'École à partir du 15 février 1985.

École Nationale Supérieure  
du Pétrole et des Moteurs  
4, av. de Bois Préau  
92500 Rueil-Malmaison  
Tél. 749.02.14

\* Les thèses de nature physico-chimique impliquent la préparation du D.E.A. de Sciences Pétrolières organisé dans le cadre de l'E.N.S.P.M. durant la première année de recherche.

# BHOPAL : Fuite mortelle d'isocyanate de méthyle dans l'usine de pesticides d'Union Carbide

A. Picot

## I. Bhopal et Union Carbide

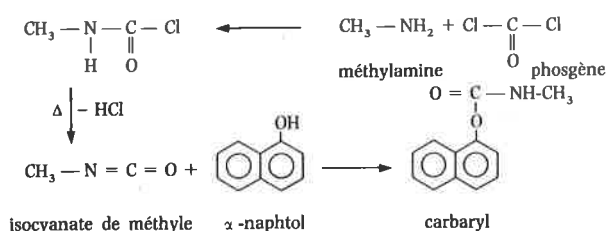
Bhopal : ville de 800 000 habitants, capitale de la province de Madhya-Pradesh, l'un des états les plus pauvres du centre de l'Inde.

C'est dans cette ville qui a connu depuis une vingtaine d'années, comme beaucoup d'autres agglomérations des pays en voie de développement, une croissance tout aussi extraordinaire que désordonnée, que s'est installée, en 1971, l'usine de pesticides d'Union Carbide.

Cette importante usine chimique, située maintenant à peine à 5 kilomètres du centre urbain, et entourée d'un immense bidonville surpeuplé, emploie environ 800 travailleurs et fonctionne vingt-quatre heures sur vingt-quatre.

Union Carbide (99 500 salariés, 85 milliards de francs de chiffre d'affaires), l'une des principales multinationales américaines (troisième de l'industrie chimique aux États-Unis), produit, depuis 1977, dans son usine de Bhopal, un insecticide très connu, le carbaryl, commercialisé sous le nom de « SEVIN ».

Le carbaryl est le principal représentant de la famille des carbamates, composé ayant des propriétés proches de celles des pesticides organo-phosphorés. Le carbaryl est synthétisé par condensation de l' $\alpha$ -naphthol avec l'isocyanate de méthyle, lui-même préparé par action du phosgène sur la monométhylamine.



## Synthèse du carbaryl

## II. La chronologie des faits

Dimanche 2 décembre 1984. Une centaine d'ouvriers, pour la plupart non spécialisés, assurent à ce moment le fonctionnement de l'usine.

Vers 23 heures, il est noté qu'un des trois réservoirs souterrains de 45 tonnes, contenant, pour deux d'entre eux, 25 tonnes d'isocyanate de méthyle sous forme liquide (le troisième réservoir de sécurité ou de secours doit rester vide) commence à s'échauffer anormalement. Une partie du liquide se vaporise (l'isocyanate de méthyle bout à 39 °C, mais sa tension de vapeur est déjà élevée dès 20 °C), entraînant une forte augmentation de la pression.

Le système de réfrigération de sécurité prévu pour maintenir l'isocyanate de méthyle à une température inférieure à 15 °C n'était pas opérationnel.

Lundi 3. A 0 h 15 du matin, la pression est telle dans le réservoir que la soupape de sécurité s'ouvre et dirige le mélange gazeux vers les deux tours de neutralisation contenant de la soude à 20 %. Une seule de ces tours est en état de marche, et, par malchance, la torchère qui, normalement, doit brûler l'excès de gaz échappé à la neutralisation, a été débranchée.

Tout le système de sécurité cède et les 25 tonnes d'isocyanate de méthyle s'échappent brutalement dans l'atmosphère, recouvrant tout d'un épais nuage blanc.

Vers 1 h 10, la fuite est colmatée, mais durant ce temps, par suite des conditions atmosphériques particulières (basse température ambiante et absence de vent), une grande partie de la ville de Bhopal est transformée en une immense chambre à gaz.

Enfin, vers 2 heures, l'alerte est donnée, mais rien ne pourra plus sauver les milliers de victimes touchées dans leur sommeil.

## III. Que s'est-il réellement passé ?

A l'heure actuelle, il semble très difficile de répondre à cette question, car les causes exactes de l'accident ne sont pas encore connues (ou communiquées à la presse).

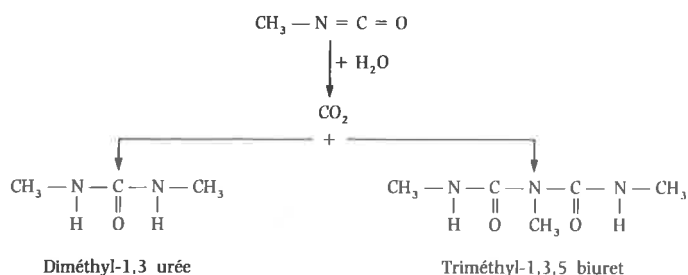
Reste la thèse officielle, diffusée le 3 janvier par M. Varadarajan, chef du Conseil de la Recherche Scientifique et Industrielle de l'Inde, et également responsable de la commission d'enquête. Selon cette enquête, pour une raison inconnue, un demi-litre d'eau aurait pénétré dans la cuve d'isocyanate de méthyle. Aussitôt, l'eau aurait réagi violemment avec le phosgène utilisé comme stabilisant de l'isocyanate de méthyle, dégageant suffisamment de chaleur pour entraîner la polymérisation du tiers de l'isocyanate de méthyle

contenu dans la cuve, le reste s'étant vaporisé tel quel dans l'atmosphère.

En se basant uniquement sur la réactivité comparée du phosgène et de l'isocyanate de méthyle vis-à-vis de l'eau, une telle explication ne semble pas plausible.

Tout d'abord il faut noter que  $\text{COCl}_2$ , de même que toute molécule chlorée hydrolysable, est exclu en tant que stabilisant de l'isocyanate.

Par ailleurs, le phosgène ne réagit que lentement avec l'eau et son hydrolyse peu exothermique est cependant accélérée en milieu alcalin. De même, l'eau n'attaque que lentement à température ambiante l'isocyanate de méthyle, mais, dans ce cas, la réaction est très fortement exothermique et peut devenir violente. Selon les quantités respectives de réactifs, il se forme soit de la diméthyl-1,3 urée et du  $\text{CO}_2$ , soit du triméthyl-1,3,5 biuret et du  $\text{CO}_2$ .



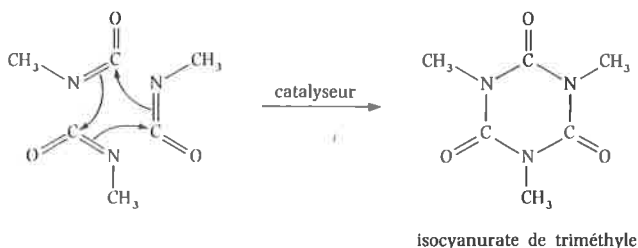
### Hydrolyse de l'isocyanate de méthyle

Il ne semble pas qu'une telle hydrolyse soit capable d'amorcer une polymérisation de plusieurs tonnes d'isocyanate de méthyle.

Reste à trouver une explication plus scientifique, mais moins officielle.

Ainsi, une autre hypothèse plus plausible serait que l'isocyanate de méthyle, composé insaturé très réactif, se soit brusquement polymérisé en présence d'un catalyseur approprié. Mais, lequel ?

Il est connu que l'isocyanate de méthyle, en présence de composés basiques (bases fortes minérales, alcoolates, acétates alcalins...) ou de certains sels métalliques (de fer, d'étain...), peut se trimériser en un composé cristallisé : l'isocyanurate de méthyle.



### Trimérisation de l'isocyanate de méthyle

Cette réaction est fortement exothermique (54 kcal/mole de trimère formé) et peut devenir très violente en présence de traces de catalyseurs comme des traces de métaux (fer...).

Or, à l'usine d'Union Carbide à Bhopal, quelques jours avant le déclenchement de la catastrophe, des ouvriers avaient nettoyé l'extérieur de la cuve où se produisit, quelques heures plus tard, la brusque élévation de température. Des témoins de l'accident ont suggéré qu'une pièce métallique aurait pu venir en contact avec l'isocyanate de méthyle et ceci au cours du nettoyage ou d'une réparation improvisée.

Une telle éventualité est très plausible et pourrait expliquer l'augmentation progressive de la température, puis de la pression du réservoir, entraînant par la suite la fuite de l'isocyanate de méthyle gazeux.

## IV. Un bilan terrible

Comment expliquer une telle catastrophe, alors que l'isocyanate de méthyle n'avait pas, semble-t-il, la réputation des gaz de combat comme le phosgène ou l'ypérite ? A un tel point qu'au début, certains observateurs avaient avancé l'hypothèse d'une contamination associant aussi le phosgène, utilisé ailleurs, semble-t-il, dans l'usine de Bhopal.

En fait, l'isocyanate de méthyle, produit extrêmement volatil, est très toxique (CL 50 = 5 ppm par inhalation durant 4 heures chez le rat), puissamment lacrymogène et irrite fortement les yeux, beaucoup plus que le phosgène, même à des concentrations (0,4 ppm) où son odeur n'est pas perceptible (seuil de détection : > 2 ppm). Comme les autres isocyanates, le dérivé méthylé est un puissant irritant pulmonaire qui, en outre, peut être responsable de réactions allergiques parfois croisées avec d'autres produits.

Ces troubles peuvent parfaitement s'interpénétrer, grâce à la lipophilie, mais surtout de par la très grande réactivité de ce composé électrophile très avide des sites nucléophiles cellulaires (protéines, acides nucléiques).

Par ailleurs, M.J. Browning, membre du Conseil d'administration d'Union Carbide et responsable des questions de santé, de sécurité et de l'environnement de cette firme, n'a établi jusqu'ici aucune recherche scientifique sur les effets à long terme d'une exposition à l'isocyanate de méthyle, en particulier en ce qui concerne les effets génotoxiques possibles.

## V. La sécurité en question

Il appartiendra naturellement à la justice de fixer les responsabilités réelles d'Union Carbide et des autorités indiennes dans cette catastrophe, qui reste l'une des plus graves qu'ait connues jusqu'à présent l'industrie chimique mondiale.

Il est certain que ce drame adresse à nouveau à la communauté des chimistes du monde entier la plus grave des interrogations quant aux procédures de sécurité de tous ordres qui s'imposent en permanence dans toutes leurs activités.

## Une expérience pédagogique d'ouverture sur le monde professionnel pour les étudiants scientifiques : les stages en entreprise \*

M. Scheidecker

### I. Le projet pédagogique

#### 1. Historique

Tout a commencé pour moi par la prise de conscience, autour des années 1976 à 1980, alors que j'enseignais la chimie à des étudiants préparant la Maîtrise d'enseignement ès-sciences physiques, que la situation pédagogique n'était plus acceptable. En effet, d'années en années, le nombre des étudiants diminuait et ceux qui restaient n'arrivaient plus à se motiver pour leurs études. Après diverses enquêtes, sur plusieurs années, et analyse du comportement des étudiants, un facteur décisif, responsable en grande partie de cet état de chose, m'est apparu : l'incertitude des étudiants devant leur avenir à un âge avancé (22-23 ans). Celle-ci les place dans un sentiment d'anxiété, de perte de confiance en eux. Nous, enseignants, avons peine à réaliser cela car cette situation n'était pas la nôtre, pour la plupart, à l'époque où nous faisons nos études, c'est-à-dire avant la crise économique des années 1973. Nos étudiants se trouvaient en état d'« aboulie » (perte mystérieuse du vouloir et de l'application) ce qui arrive aux enseignés qui ne savent pas ce qu'il feront plus tard ni pourquoi ils sont là (1).

#### 2. Les jalons d'une démarche

Cette constatation faite, il a fallu réfléchir aux conditions qui favorisent une motivation personnelle pour l'étude. J'en suis arrivée à admettre que, pour étudier de façon motivée, il faut :

- soit choisir soi-même son objet d'étude et ses méthodes personnelles de travail : ce n'est pas le cas pour les étudiants ; ce ne l'était d'ailleurs pas pour nous enseignants au temps de notre scolarité. Les contenus des programmes et les méthodes d'enseignement continuent à être totalement imposés du dehors sans que l'enseigné, le principal intéressé, ait prise sur sa propre réalité.

Comment prétendre dans ces conditions étudier par intérêt personnel, pour la culture désintéressée et le besoin de réalisation de soi ?

- soit chercher une motivation en se fixant un but réaliste, les diplômes comme clefs d'entrée dans la vie professionnelle, par exemple.

C'était notre but lorsque nous poursuivions nos études. Depuis les années 1970, ce n'est plus un objectif crédible pour les

étudiants. Dans les filières traditionnelles il n'arrivent pas, à tort ou à raison d'ailleurs, à se centrer sur une optique professionnelle. Cette motivation « utilitaire » seule est loin d'être suffisante (2) mais c'en est une malgré tout.

Redonner aux étudiants, dans la mesure de nos moyens, une motivation pour étudier est un préalable à tout acte pédagogique quel qu'il soit tant il est vrai « qu'on ne peut faire boire un âne qui n'a pas soif » (3).

Pour cela, il faut créer des conditions meilleures pour que :

- l'intérêt personnel, le goût pour une culture authentique au sens le plus large se développent chez nos étudiants ;
- leurs efforts soient soutenus par le désir réaliste de s'insérer professionnellement.

Pour agir à la fois sur les deux aspects, j'ai dû mener de front deux démarches :

#### A. Démarche de formation pour l'enseignant

Dans le domaine des Sciences de l'éducation, il existe depuis longtemps en France et à l'étranger tout un courant d'éducateurs et de chercheurs : Decroly (1871-1932), Maria Montessori (1870-1952), Dewey (1859-1952), Célestin Freinet (1896-1966) et plus récemment C. Rogers, A. Maslow, T. Gordon qui, de la maternelle à l'Université, privilégient dans l'acte pédagogique la centration sur l'élève ou l'étudiant. L'accent est mis sur l'apprentissage (ce que l'on apprend soi-même, que l'on incorpore à sa propre existence) plutôt que sur l'enseignement.

Pour C. Rogers l'essentiel pour l'enseignant est de faciliter un « climat de liberté pour apprendre » (4), d'avoir une attitude d'authenticité, de compréhension « empathique », d'être « congruent » : « La congruence exige que l'enseignant soit dans la relation concrète exactement ce qu'il est et non pas une façade, un rôle ou une prétention. La compréhension « empathique » qui n'est ni un enveloppement affectif ni une observation froide et distante, exige une considération positive inconditionnelle de l'être de l'élève » (5).

C. Rogers n'a pas été toujours compris : son nom est souvent encore resté lié à la « non-directivité » qui, pour certains, est synonyme de « laisser faire » ou de « laxisme ». Bien au contraire, la considération positive, l'empathie et la congruence sont des attitudes qui permettent l'autorité vraie, sans déviation vers l'autoritarisme. L'enseignant se sent à sa place et les enseignés trouvent la leur.

Laboratoire chimie organique du fluor, U.E.R.I.M.S.P., Parc Valrose, 06034 Nice Cedex.

\* Expérience portant sur 2 années universitaires : d'octobre 1981 à octobre 1983.

Ces pratiques pédagogiques sont fondées (6) :

- sur la primauté de l'épanouissement de la personne sur le conditionnement de l'enseigné instruit;
- sur la foi en un potentiel latent de développement spontané de la personne.

Personnellement, j'ai éprouvé de l'intérêt à me former à cette pédagogie, non seulement par une compréhension théorique et intellectuelle, mais, surtout, en effectuant des stages, démarche forcément plus impliquante, riche en prises de conscience, effectuées « en situation ».

De tels stages commencent à être organisés pour les enseignants des écoles et des lycées. Prochainement il en sera de même pour les enseignants universitaires\*.

Quelles sont les caractéristiques de tels stages ?

Les participants se réapproprient leur métier d'enseignant et perdent leur sentiment d'impuissance. Cela se matérialise par :

- un progrès dans l'autonomie personnelle des participants;
- l'acquisition d'un comportement personnel facilitant la participation étudiante;
- l'acquisition d'un savoir-faire permettant l'acheminement des étudiants vers leur propre autonomie;
- la maîtrise d'une technique de groupe utilisable dans les diverses pratiques d'enseignement.

Les enseignants deviennent des innovateurs; ils peuvent trouver des stratégies nouvelles :

- pour personnaliser l'apprentissage des étudiants, notamment quand ils sont confrontés à des groupes hétérogènes ou à de gros effectifs;
- pour accroître la motivation des étudiants;
- pour fonder leur programme de cours, T.D. ou T.P. sur les besoins et profils de l'apprenant;
- pour perfectionner les instruments pédagogiques d'évaluation de leur pratique d'enseignement ou de formation.

Pour moi, les découvertes faites à la suite de ces stages ont presque tout de suite été suivies d'effet au niveau de ma pratique pédagogique.

A titre d'exemple : en 1979-1981 j'ai eu à m'occuper d'une petite promotion d'étudiants se préparant au CAPES ès-sciences physiques. En accord avec ces étudiants, j'ai cherché à créer « un climat de liberté pour apprendre » au sens de C. Rogers ou une « pédagogie du choix et du contrat » au sens de B. Schwartz (7). Mon intervention a simplement consisté à :

- laisser aux étudiants le libre accès à une salle de T.P. de chimie, leur faisant totalement confiance pour gérer le matériel et y passer le temps qu'ils voulaient;
- exiger d'eux un sens aigu des responsabilités qui en découlaient (propreté de la verrerie après utilisation, délais à respecter pour passer les commandes de produits, etc).

Les étudiants qui se préparaient au concours ont travaillé avec conscience et persévérance. Ils n'étaient pas plus « doués » ni mieux « encadrés » que ceux des années précédentes. Ils étaient tout simplement plus « motivés ». Toute la promotion 1980-1981 a réussi au CAPES cette année là et les étudiants ont dû leur réussite essentiellement à eux-mêmes; ils avaient trouvé les conditions pour se prendre en charge sans tout attendre des enseignants.

Cette expérience, significative à mes yeux, m'a encouragée à poursuivre dans cette voie, à m'engager résolument dans une pédagogie « centrée sur l'étudiant » quelles que soient les situations pédagogiques particulières.

### B. Démarche de documentation sur les débouchés, les professions et l'entreprise

En 1984, il n'est pas besoin de rappeler les excellents services que

\* Le réseau ReCoDic (recherches coopératives en didactique de la chimie) a mis en place un groupe (15A) qui se spécialise sur cette question.

peuvent rendre les C.I.O. (Cellules d'Information et d'Orientation) des campus universitaires. Nombreux sont les enseignants et étudiants qui s'y intéressent.

« Que font les étudiants à la Fac et que pourront-ils faire plus tard ? » Telle était pourtant la question lancinante qui m'habitait au cours des années 1977 à 1980. Je dois dire que le fait d'avoir eu à imaginer avec l'équipe de la Cellule d'information et d'orientation de Nice des actions originales destinées à sensibiliser les enseignants et étudiants autour de cette question (8) m'a essentiellement fait comprendre deux choses :

- la C.I.O. (tout comme n'importe quelle structure d'accueil et de services) peut faire beaucoup pour les enseignants et étudiants si ceux-ci formulent explicitement leurs demandes exactement comme nous, enseignants, pouvons servir à quelque chose lorsque les principaux intéressés, nos étudiants, désirent apprendre ce que nous avons décidé de leur enseigner;
- le monde de l'Entreprise est un monde extrêmement différent du monde universitaire. Ce sont les nombreux contacts avec l'A.P.E.C. (Association Pour l'Emploi des Cadres) qui m'ont fait découvrir cette réalité.

Les entreprises ont des demandes en cadres, et les étudiants après une maîtrise, D.E.A. ou thèse de 3<sup>e</sup> cycle peuvent leur convenir. Toutefois, les étudiants ont besoin de changer de point de vue quant à la signification qu'ils accordent à leurs études et à leurs diplômes. Il est nécessaire :

- qu'ils considèrent leur formation scientifique comme avant tout une preuve d'aptitudes intellectuelles et d'acquisition d'une démarche scientifique réinvestissable dans presque n'importe quel domaine;
- qu'ils complètent leur formation universitaire par des stages en entreprises, par des connaissances annexes en gestion, en langages divers (anglais, allemand, informatique, expression écrite et orale),
- qu'ils connaissent et développent les points forts de leur caractère et personnalité (en un mot qu'ils épanouissent leurs qualités humaines latentes dans les domaines les plus variés);
- qu'ils sachent « se vendre » ! le mot est fort, il veut surtout dire qu'ils aient fondamentalement confiance en eux.

Pour moi, la « conscientisation » de la réelle demande des entreprises vis-à-vis des cadres débutants a profondément changé ma vision des contenus à enseigner et surtout des méthodes pédagogiques à utiliser.

Les points de vue des psychopédagogues « centrés sur l'étudiant » et des responsables de l'entreprise se rejoignent. Les uns et les autres ne veulent plus avoir devant les yeux, dans leurs cours ou pendant un entretien d'embauche, des jeunes angoissés devant l'avenir, doutant complètement d'eux ou inversement survalorisant de façon inconsidérée leurs diplômes, immatures à un âge où le désir de faire ses preuves devient de plus en plus pressant.

De juin 1978 à décembre 1980, j'ai animé dans le cadre des activités de la C.I.O. des stages intitulés « Liaison — Études — Vie active » destinés aux étudiants de toute discipline, préoccupés par leur insertion professionnelle. 180 étudiants ont participé à ces stages par groupes de 15 à 20.

Cette expérience sur le plan pédagogique m'a permis de bien rôder la méthode, mise au point par l'A.P.E.C., méthode « centrée sur l'étudiant » que je venais de découvrir par ailleurs.

Pour un enseignant, les conditions pédagogiques sont proches de « l'idéal », en effet :

- les « apprenants » font un choix personnel. Ils viennent librement participer à cette formation après avoir fait, soit l'expérience pénible de ne pas trouver un emploi (ni même un stage en entreprise), soit, encore en cours d'études, le choix de venir regarder la réalité en face et prévoir l'avenir en se mêlant à un groupe de « chercheurs d'emplois »;
- le « contenu » de la formation n'est ni imposé ni plaqué sur une absence de demande. Il s'enracine au contraire sur un réel désir des participants d'en savoir plus dans un secteur vital pour eux.

L'enseignant transmet des « savoir-faire », bien sûr, mais surtout



un savoir être. Pour une fois enseignants et enseignés sont sur la même longueur d'onde.

En fait je « n'enseignais » plus : eux et moi découvrons la même réalité. Je me « réappropriais » l'aspect éducatif de mon métier en les aidant à s'approprier leur réalité présente : une véritable démarche de recherche d'emploi avec tout ce que cela implique. Le but de ces stages peut se résumer en une seule formule : pour les étudiants sortis du système éducatif, il s'agit de passer de l'attitude de « demandeur d'emploi » à celle beaucoup plus active de « proposeur de services », ou pour des étudiants du D.E.U.G. passer de l'attitude « continuer ses études dans la foulée du lycée » à celle plus active « organiser ou gérer ses études en fonction d'objectifs professionnels », pas forcément précis, mais respectant les tendances et points forts de sa personnalité.

Les résultats ont été très encourageants. Pour donner quelques exemples, voici les impressions qui se sont le plus souvent exprimées au cours des stages que nous avons organisés :

- j'ai mis le pied à l'étrier,
- j'ai davantage confiance en moi,
- le travail de groupe m'a apporté beaucoup sur le plan humain,
- j'ai appris à utiliser mes atouts et à me valoriser (d'abord à mes propres yeux et ensuite aux yeux d'un éventuel employeur),
- j'ai l'envie de trouver quelque chose en rapport avec mes possibilités,
- les diplômes sont remis à leur juste place,
- j'ai maintenant l'idée de faire des stages ou des jobs d'été en rapport avec le métier que j'envisage.

### 3. Les objectifs du projet

Après ce long détour de transformation de mes méthodes pédagogiques et de travail sur le tas avec la C.I.O., il m'a été possible de préciser mes objectifs :

- faire connaître par l'expérience aux étudiants la vie active dès l'année de maîtrise, organiser donc des stages en Entreprises (de 1 à 2 mois dans la période d'été);
- les préparer à « sortir de la Fac » en les faisant bénéficier de mon expérience acquise lors de l'animation des stages « liaison études vie active » : en effet, la vie de groupe, la méthode pédagogique active et centrée sur eux développent leur autonomie, leur capacité de faire des choix et d'entrevoir les responsabilités qui les attendent.

## II. Les moyens mis en œuvre

### 1. Moyens institutionnels

L'expérience a débuté avec une structure très souple à petite échelle; le Conseil d'Université du 3 juin 1982 a accepté la création d'une formation complémentaire de l'Université de Nice « Stages en entreprise ».

Le programme de formation comprend deux parties :

- a) Préparation individualisée au stage en entreprise (40 heures annuelles de travaux dirigés).
- b) Stage pratique en entreprise (de un à trois mois pendant les vacances de juillet à septembre).

L'enseignant responsable de la formation est détaché pour 1/4 de son service statutaire d'enseignement de chimie (50 h annuelles). Le soutien logistique est assuré par la C.I.O. de l'Université de Nice. Une attestation de l'Université de Nice, garantissant l'acquisition de la formation complémentaire, est délivrée aux étudiants, après un exposé oral de leur rapport de stage devant un jury.

### 2. Moyens pédagogiques

#### A. Information et sélection des étudiants.

Les étudiants ont été informés de l'existence de cette nouvelle

formation par un intercalaire placé dans leur dossier d'inscription.

- En 1981-1982 : 38 étudiants de maîtrise ont demandé leur inscription sur 232 inscrits en maîtrises scientifiques fondamentales cette année-là :
  - 14 en maîtrise de chimie,
  - 11 en maîtrise d'informatique,
  - 8 en maîtrise de biochimie,
  - 2 en maîtrise de E.E.A.,
  - 2 en maîtrise de mathématiques,
  - 1 en maîtrise de sciences de la Terre.

La sélection s'est faite par un entretien. L'objectif de l'enseignant étant de tester essentiellement la motivation et la maturité du candidat. C'est d'ailleurs à ce type de sélection, peu pratiquée en milieu universitaire, que sont soumis les étudiants lorsqu'ils se présentent à l'entreprise pour y trouver un stage ou un emploi. 25 étudiants ont été sélectionnés (8 en chimie, 7 en informatique, 7 en biochimie, 2 en E.E.A., 1 en sciences de la Terre).

- En 1982-1983 : 32 étudiants de maîtrise ont demandé leur inscription; 9 en maîtrise de biochimie, 6 en maîtrise d'informatique, 4 en maîtrise E.E.A., 4 en maîtrise de math appliquées, 4 en maîtrise de physique, 3 en maîtrise de chimie, 2 en maîtrise de sciences de la Terre.  
23 étudiants ont été sélectionnés selon les mêmes critères que l'année précédente. (5 en biochimie, 5 en informatique, 3 en physique, 3 en E.E.A., 3 en chimie, 2 en math appliquées, 2 en sciences de la Terre).

- En 1983-1984 : 36 étudiants de maîtrise ont demandé leur inscription. 25 ont été sélectionnés; (7 en informatique, 5 en biochimie, 4 en chimie, 3 en science de la Terre, 2 en physique, 2 en E.E.A. et 2 en sciences naturelles).

#### B. La session de formation (préparation individualisée au stage)

Elle comprend essentiellement 3 phases :

- initiation à la recherche d'emploi,
- rencontre avec des responsables du personnel d'entreprises locales,
- développement de la créativité et de l'expression écrite et orale.

En 1981-1982, 1982-1983 et 1983-1984 l'initiation à la recherche d'emploi s'est effectuée sur 3 jours en continu (juste avant la rentrée universitaire) par groupe de 12 étudiants. Le contenu de la formation reprend celui des stages « Liaison-Études-Vie active » mis au point les deux années précédentes. Il y a une différence cependant : les futurs stagiaires ne sont pas *a priori* dans la même situation que les participants des stages L.E.V.A., il est plus difficile pour eux de rompre avec le système « scolaire ». Il faut qu'ils saisissent le lien entre le stage qu'ils veulent effectuer et la réalité de l'entreprise vue à travers les techniques de recherche d'emploi.

La rencontre avec les responsables du personnel d'entreprises locales a pour objectif de faire tomber les préjugés de part et d'autre.

- En 1982-1983 : Les étudiants se sont rendus au complexe de Sophia-Antipolis en cours d'année universitaire. Au cours d'une réunion informelle avec cinq responsables d'embauche d'entreprises ou organismes variés, ils ont pu poser les questions qui les préoccupaient et vérifier si ce qui leur avait été dit sur l'entreprise était exact.

- En 1983-1984 : Au mois d'octobre, les stagiaires de l'année précédente et la promotion 1983-1984 ont été réunis lors des exposés oraux des rapports de stages en présence des professionnels de l'entreprise et des professeurs de maîtrise.  
A chaque exposé de stage, une discussion fructueuse s'est instaurée entre l'exposant étudiant, le professionnel de l'entreprise et le professeur de maîtrise.

Le développement de la créativité et de l'expression écrite et orale a

été moins simple à mettre en œuvre.

Les exercices de groupe « centrés sur l'étudiant » ne manquent pas. La réelle difficulté pour initier les étudiants dans ce domaine est la disponibilité, en temps d'abord et en liberté d'esprit.

J'ai tenté de le faire en 1981-1982, dans la semaine de février entre les 2 semestres, mais cette démarche paraît totalement anachronique dans la foulée des partiels avec la précipitation qui en découle.

En 1982-1983 et 1983-1984, quelques exercices développant cet aspect de la formation ont été inclus dans la partie « initiation à la recherche d'emploi » pendant la 1<sup>re</sup> semaine du mois d'octobre. Il s'agit plutôt de faire prendre conscience aux étudiants des potentialités qu'ils peuvent développer (en créativité et expression de soi-même) en annexe de l'enseignement universitaire.

### C. Choix des stages, contrôle et suivi

Après la session de formation d'octobre, les étudiants savent rédiger un C.V. personnalisé mettant en valeur les points forts de leur formation de base et de leur personnalité.

Chaque futur stagiaire remplit un dossier comprenant :

- un C.V. rédigé et présenté correctement;
- la liste des entreprises qu'il a sélectionnées avec les raisons de son choix.

Le responsable enseignant prospecte lui-même dès novembre-décembre, téléphone et écrit aux entreprises.

Le planning est arrêté en mars-avril. Chaque étudiant se documente et se rend dans l'entreprise pour se mettre d'accord sur les conditions qui seront les siennes dans le laboratoire d'accueil. Le sujet de stage est discuté.

Une convention est signée entre l'Université et l'entreprise, les stagiaires effectuent leur stage pour une durée de 1, 2, ou 3 mois entre juillet et septembre.

De novembre à mai, le responsable pédagogique de la formation, qui assure des permanences régulières pour se tenir à l'écoute des étudiants et des entreprises, a tout loisir de tester la motivation réelle de chaque étudiant de la promotion. Certains « décrochent » en cours d'année devant les difficultés prévisibles : absence d'allocations de stages, éloignement de l'entreprise, peur d'affronter l'inconnu, reprise du sentiment d'anxiété et de passivité dû aux examens.

- En 1981-1982 : 18 étudiants ont effectué un stage durant l'été (2 sont partis en cours de stage, 1 a été embauché directement).
- En 1982-1983 : 15 étudiants ont effectué un stage durant l'été. Il n'y a eu aucune défection en cours de stage. Il y a eu plus de stages proposés que d'étudiants disponibles.

### D. Le rapport de stage.

Les étudiants doivent rédiger deux parties bien distinctes : connaissance de l'entreprise, et rapport technique.

- Connaissance de l'entreprise : cela les incite à se documenter, à rencontrer les professionnels des différents services de l'entreprise afin de donner un aperçu de l'organisation et des problèmes économiques humains qui peuvent se rencontrer.

- Rapport technique : une trentaine de sujets de stage ont été traités par les étudiants des diverses disciplines. A titre d'exemple, les sujets d'études proposés pour des chimistes et biochimistes sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

### E. Les entreprises d'accueil

Elles sont situées à Nice ou dans la région avoisinante. Ce sont des sociétés anonymes multinationales : I.B.M., Single Buoy Mooving, Rohm & Haas, Deltachimie, ELF Aquitaine... des S.A.R.L. nationales : Ciments Vicat, Sfernice, CFPS, CNRO, Lautiers... ou des S.A. monégasques : Sofamo-Biotherm, Theramex. Mais aussi des

## Chimie.

Nom	Sujet du stage
Rohm & Haas	Contrôle de résines échangeuses d'ions.
Ciments Vicat	Contrôle en continu du procédé de production (fluorescence X...)
SOFAMO	Contrôle des matières premières et produits finis (cosmétiques).
Delta Chimie	Mesures de propriétés mécaniques en flexion de tôles ondulées nervurées, polyester/fibre de verre.
Delta Chimie	Mesures de transparence et vieillissement. Incidence sur la réactivité de produits sur le couple verre/polyester.
Laboratoire municipal d'hygiène	Mise au point d'une méthode de dosage des phénols dans l'eau par H.P.L.C.
Laboratoire des petits ruminants et abeilles	Dosage des pesticides dans les miels et les végétaux.

## Biochimie.

Nom	Sujet du stage
Theramex	Utilisation de l'U.P.L.C. à différents stades de la fabrication d'un médicament.
Centre A. Lacassagne	Variations de la Bêta 2 microglobuline dans les urines des patients cancéreux et soumis à la chimiothérapie cis-platinium.
Centre A. Lacassagne	Étude des récepteurs hormono-dépendants dans les tumeurs mammaires.
CERBOM	Évolution de la répartition du vanadium sur une colonne de Winogradski.

organismes publics ou semi-publics : Cerbom, CEA de Cadarache, Centre A. Lacassagne, École des Mines, DOT/PTT, Laboratoire Municipal d'Hygiène, Laboratoire des petits ruminants et abeilles...

Les professionnels des entreprises ou organismes qui ont fait confiance aux étudiants en 1981-1982 ont jugé bon de renouveler leur offre en 1982-1983. A une ou deux exceptions près, professionnels et stagiaires ont été satisfaits les uns des autres.

## III. Bilan de l'expérience

### 1. Du point de vue de l'enseignant

Cette expérience m'a fait prendre conscience des voies nouvelles dans lesquelles l'Université doit s'engager :

- Éviter l'uniformisation des étudiants  
Depuis toujours et actuellement encore, les étudiants d'une même maîtrise se perçoivent tous identiques, uniformes et « informes » quant à leur situation sur le marché de l'emploi.

Or, les responsables d'embauche souhaitent recevoir des candidatures personnalisées mettant en avant les personnalités et les motivations personnelles. Tel candidat peut convenir à un poste, tel autre à un poste tout différent et ce avec la même formation de base.

Les enseignants universitaires, au lieu de faire rentrer tous les étudiants dans un même moule, se doivent de favoriser l'émergence des différences chez les étudiants.

Un bon moyen pour l'Université d'arriver à ce but est le système d'Unités de valeur capitalisables qui encourage incontestablement les motivations individuelles.

#### ● Envoyer le plus tôt possible l'étudiant s'affronter aux réalités concrètes dans l'entreprise.

Il n'est pas nécessaire d'attendre que l'étudiant ait reçu une formation pointue très spécialisée pour tenter l'expérience. Au contraire, le stage en entreprise l'oblige à faire appel en lui à d'autres ressources que les ressources scolaires. Louis Cador dans son livre (9) développe largement ce point de vue.

Il relate le témoignage d'un directeur de bureau d'études de construction mécanique: « l'ingénieur utilise bien sûr les mathématiques ou la physique au même titre que le médecin fait appel à la biologie ou à la chimie. Mais la construction ne procède jamais d'une série de déductions qui conduirait de façon certaine de la définition a priori du projet à sa réalisation concrète... C'est pourquoi l'enseignement « scolaire » qui accoutume l'élève à une démarche intellectuelle qui va exclusivement de la théorie à la pratique ne prépare-t-il que fort mal à la démarche inverse qui est celle du praticien et du constructeur ».

#### ● Préparer l'insertion professionnelle des étudiants.

Cela ne signifie pas pour autant calquer la pédagogie des grandes Écoles d'ingénieurs. Celle-ci est encore souvent scolaire dans sa forme et utilitaire dans son dessein. Elle développe chez les cadres ainsi formés l'attitude technocratique (9). J'ai rencontré des responsables d'embauche qui disent préférer pour certains postes un candidat de formation universitaire à un candidat de formation grandes Écoles. Il y a, paraît-il, chez l'universitaire, malgré les faiblesses du système actuel, un potentiel de créativité et d'innovation ainsi qu'une faculté d'adaptation qui n'existent pas chez le second.

#### ● Les enseignants doivent inventer des pratiques pédagogiques qui rendent « le bachotage » inutile.

Combien de fois ai-je constaté, comme Michel Schiff, (10) que « le conditionnement qui consiste à identifier le savoir avec la réussite aux examens est si fort que la plupart des élèves ne se rendent même plus compte qu'ils ne comprennent pas ce qu'ils apprennent ». Et c'est sans doute ce sentiment diffus de ne pas avoir réussi à s'approprier leurs études qui rend les étudiants si vulnérables et si craintifs à l'idée d'affronter la réalité professionnelle, quelle que soit la liste de leurs diplômes.

## 2. Du point de vue des étudiants

J'ai demandé aux étudiants une appréciation globale de la formation reçue, à l'aide d'un questionnaire d'évaluation à questions « ouvertes ». Les impressions les plus significatives sont rassemblées ci-dessous :

### A. La session préparatoire

● J'ai compris que la rédaction d'un C.V. et d'une lettre ne correspond pas seulement à « se vendre » mais doit montrer ma vraie personnalité. Il s'agit d'un engagement qui détermine une partie importante de la vie : le travail. (Étudiante 3<sup>e</sup> Cycle chimie).

● La session développe l'ouverture d'esprit, la communication, la mise en confiance individuelle, l'imagination. (Étudiant D.E.A. de pharmacologie).

● Cela m'a apporté une meilleure connaissance de moi-même : mise en évidence de mes points forts et mes points faibles grâce à l'expérience collective. (Étudiante en thèse 3<sup>e</sup> Cycle, géologie).

● La session m'a aidé pour accomplir mes démarches. Cependant, je n'ai pu trouver de travail en laboratoire (150 lettres écrites dans ce but). Je me suis orientée vers l'enseignement qui du reste me convient parfaitement. Je suis en train de suivre un stage de formation pédagogique. (Maîtrise de chimie, actuellement enseignante dans une école privée).

● J'ai pris conscience du besoin réciproque Employé/Employeur. J'ai mieux compris la psychologie de « l'employeur ». J'ai plus de dynamisme et de volonté, j'éprouve le besoin et la capacité de conquérir ma place sur le marché du travail. (Maîtrise de chimie, au service militaire).

● J'ai occupé pendant 1 an un poste de chimiste (mise au point-développement), j'ai démissionné de ce poste et viens d'être embauché à un autre emploi en réponse à une petite annonce.

Je peux affirmer que toutes les situations prévues dans la formation (même avec les questions les plus déconcertantes) se sont retrouvées. Il y a eu 100 réponses et j'ai « subi » 3 entretiens de 1 h 30 chacun dont un en anglais. (Maîtrise de chimie, 2<sup>e</sup> emploi dans l'entreprise).

● Au cours de la session j'ai mieux compris quelles sont mes capacités et ambitions personnelles. J'ai appris à savoir montrer ces 2 points dans une lettre de candidature et à faire un C.V. complet, mais pas ennuyeux, c'est-à-dire qu'on a envie de lire et dans lequel on trouve ce qu'on veut savoir. (Maîtrise d'informatique, embauchée à IBM France).

### B. Le stage en entreprise

● J'ai découvert sur le terrain une lacune certaine à l'Université qui, à trop vouloir nous spécialiser, a oublié que l'on ne peut plus travailler seul et qu'il nous faut communiquer... l'entreprise n'est pas la faculté, elle ne fait pas de cadeaux et il faut prouver régulièrement son utilité. (Étudiant en D.E.A. de Géophysique).

● J'y ai appris des méthodes nouvelles, la rédaction d'un compte rendu de stage m'a familiarisé avec les techniques de mise en pages qui me sont utiles en D.E.A. (D.E.A. pharmacologie).

● J'ai appris à bricoler des appareils qui tombent en panne (on ne dérange pas un réparateur pour une « bricole »). (Étudiante en Maîtrise de biochimie).

● J'ai amélioré ma connaissance de l'entreprise qui n'a rien à voir avec l'Université. (Thèse 3<sup>e</sup> Cycle, géologie).

● Le stage en entreprise m'a permis de découvrir quel est le genre de travail qui me convient. Je n'ai plus du tout peur de passer un entretien car je sais que si je ne leur plais pas, ils peuvent eux aussi ne pas me plaire. (Étudiante 3<sup>e</sup> Cycle, DESS Math en entreprise).

● Je n'ai pas été du tout satisfaite du stage. J'ai cependant retiré beaucoup de choses des aspects négatifs. Effectuant un travail répétitif et routinier j'aurais dû être indemnisée. Cela m'a encouragée à poursuivre mes études alors que je souhaitais m'arrêter. (Étudiante 3<sup>e</sup> cycle, chimie).

## IV. Conclusion et perspectives

Cette innovation pédagogique a permis d'expérimenter plusieurs domaines actuellement à l'ordre du jour de la réforme de l'enseignement supérieur :

- l'animation de groupes pluridisciplinaires,
- le tutorat;
- l'orientation,
- l'ouverture sur le monde professionnel,
- la pédagogie participative centrée sur l'étudiant.

Les étudiants sollicités par ces pratiques pédagogiques sont davantage « renvoyés » à eux-mêmes, mis en mesure de faire des choix et de « prendre en main » leurs études et leur orientation. C'est plus difficile pour eux mais plus intéressant !

J'ai donné un exemple d'ouverture sur le monde professionnel tenant compte de ma propre conception éducative : développer l'autonomie des étudiants.

Certains de mes collègues qui ont essayé l'enseignement par alternance (Entreprise - Université) dès la première année de D.E.U.G. observent, eux aussi, un développement rapide de la maturité des étudiants qui bénéficient de ce système et une meilleure appropriation du savoir universitaire (11).

Actuellement, les perspectives de développement à Nice de cette expérience, compte tenu du contexte, sont les suivantes :

- Au niveau du D.E.U.G. B1 (variante Biologie) l'équipe

enseignante de chimie essaye depuis deux ans d'utiliser une pédagogie davantage « centrée sur l'étudiant ». Les innovations pédagogiques vont dans le même sens que celles de nos collègues de Toulouse (12); comme eux nous constatons une participation plus effective des étudiants lors des travaux dirigés et travaux pratiques ainsi qu'à l'occasion du travail personnel bibliographie et visite d'usines.

- Pour l'année 1984-1985 la formation complémentaire « stage en entreprises » est proposée au programme de certaines maîtrises scientifiques sous la forme d'Unité de valeur ou module *au choix* des étudiants. Le caractère optionnel est en effet indispensable à la bonne marche de ce type de formation.

## Bibliographie

- (1) R. Mucchielli : « Les méthodes actives dans la pédagogie des adultes », E.S.F., 1975.
- (2) F. Nietzsche : « De l'avenir de nos établissements d'enseignement » Gallimard, 1973.
- (3) M. Scheidecker : « A propos de la passivité des élèves », *Bull. de l'Union des physiciens*, 1978, n° 604.
- (4) C. Rogers : « Liberté pour apprendre » Dunod, 1976.
- (5) J. P. Brugidou, J. Dubost, E. Enriquez, G. Ferry, J. Filloux, J. C. Filloux, E. L. Herbert, D. Lebon, J. Maisonneuve, M. Pages, G. Palmade, A. de Peretti : « Pédagogie et psychologie des groupes »

l'EPI, 1963.

- (6) A. Mucchielli : Thèse Université, Paris X, 1978.
- (7) B. Schwartz : « L'éducation demain » Aubier-Montaigne, 1973.
- (8) Rapports d'activité C.I.O. de Nice (79/80, 80/81, 81/82).
- (9) L. Cadot : « Étudiant ou apprenti » PUF, 1982.
- (10) M. Schiff : « L'intelligence gaspillée » Seuil, 1982.
- (11) R. Jacoud : « L'enseignement alterné » communication à l'Assemblée annuelle de la S.C.F., Nice, 1, 2, 3 octobre 1979.
- (12) S. Castillo, P. Deltour, M. C. Labarre, J. J. Périé, B. Schwartz : *L'actualité chimique*, septembre 1983, p. 39.

## L'enseignement de l'enzymologie en deuxième cycle à l'Université Pierre et Marie Curie \*

A. Favre

L'enzymologie n'est plus, en 1983, l'une des disciplines qui, telles la biologie moléculaire, l'immunologie,... évoluent rapidement, bousculant au passage certains « dogmes ». Elle n'en demeure pas moins l'une des racines historiques de la biochimie et le fondement des disciplines citées ci-dessus. Les concepts de l'enzymologie paraissent maintenant stables et les progrès enregistrés concernent bien sûr la découverte de nouvelles réactions enzymatiques, mais aussi l'affinement des méthodes d'étude de leur mécanisme.

Dans les cellules vivantes où prévalent en général des conditions physico-chimiques « douces » (température de l'ordre de 20-50 °C, pH voisin de la neutralité), se déroulent simultanément plusieurs milliers de réactions chimiques coordonnées. Ces réactions requièrent la présence de catalyseurs, les enzymes. Ces enzymes sont des protéines nécessitant parfois, pour leur fonctionnement, la présence de petites molécules thermostables, les cofacteurs et notamment les coenzymes. Comme les catalyseurs chimiques, les enzymes accélèrent la vitesse des réactions et ne sont pas consommés. A la différence des catalyseurs chimiques, les enzymes peuvent être douées d'une très grande spécificité que ce soit vis-à-vis du substrat ou du type de réaction. Dans certains cas, leur efficacité est très supérieure à celle des catalyseurs chimiques correspondants. Enfin, l'activité des enzymes est soumise à différents types de régulations.

L'enseignement d'enzymologie est pour l'essentiel effectué en licence de biochimie (certificat de biochimie I, 250 étudiants) et en

licence de physiologie (certificat de biochimie cellulaire, 250 étudiants). Il vise à donner un bagage quasi définitif de connaissances théoriques dans cette discipline. Il s'adresse à des étudiants ayant acquis au DEUG des rudiments de cinétique chimique et enzymatique. De plus, précédant le cours d'enzymologie, les étudiants reçoivent en licence de solides notions concernant la structure chimique et la conformation des protéines. Cet enseignement est dispensé de manière classique : cours en amphithéâtre (20 h), TD illustrant le cours et s'appuyant fréquemment sur des problèmes d'examens et TP. Les TP ont une forme particulière : les étudiants travaillent pratiquement en continu pendant une semaine, au cours de laquelle ils abordent les principales étapes expérimentales de l'étude d'une protéine douée d'activité enzymatique (purification, identification par des méthodes physico-chimiques, structure, étude enzymatique).

Ci-après sont très brièvement dégagées les principales notions enseignées :

### 1) Le complexe enzyme-substrat ES

Toute réaction enzymatique nécessite la formation d'un complexe enzyme-substrat. Cette notion fondamentale est étayée par un nombre considérable de données indirectes (spécificité, protection

\* Exposé présenté dans le cadre de la 3<sup>e</sup> Réunion sur l'enseignement de la cinétique chimique, Paris (2 juin 1983).

de l'enzyme par le substrat contre la dénaturation thermique...) ou directes (analyse cristallographique d'un complexe E-S). La notion de site actif est dégagée. Les concepts (équilibre chimique, équation de Scatchard...) et les méthodes expérimentales permettant d'évaluer les paramètres de l'interaction entre E et S sont décrits, ce qui conduit à une discussion des forces ou interactions faibles stabilisant ES.

## 2) Cinétique michaelienne

L'étude formelle des cinétiques enzymatiques est introduite par la comparaison des diagrammes d'énergie de la même réaction catalysée chimiquement ou enzymatiquement.

Le cas d'une réaction à un substrat S, un intermédiaire ES



est traité de manière approfondie. On établit successivement les expressions de la vitesse de la réaction à l'état stationnaire, puis les expressions de la vitesse initiale  $v_i$ , que ce soit à l'état de pseudo-équilibre ou à l'état stationnaire. Enfin, l'état d'équilibre d'une réaction réversible est examiné (relation de Haldane).

En général, cependant, on doit prendre en compte plusieurs complexes intermédiaires ES, EP... ce qui affecte la signification des paramètres  $K_M$  et  $V_M$ . Le calcul de ces paramètres devient rapidement complexe, mais reste possible en utilisant le procédé de King et Altman.

A l'exception des hydrolases et des isomérases, toutes les enzymes fonctionnent avec deux ou plusieurs substrats. Les cinq cas classiques de réactions à deux substrats sont répertoriés et les procédés expérimentaux permettant de les identifier sont analysés (expression de  $v_i$ , effet d'inhibition des produits de la réaction...).

## 3) Cinétique allostérique

Un certain nombre d'enzymes oligomériques occupant des positions clés dans les voies métaboliques ne répondent pas de manière classique aux variations de la concentration en substrats. La dépendance de  $v_i$  en fonction de S devient sigmoïdale.

En licence de biochimie, cette classe importante d'enzyme est traitée de manière qualitative. Les types principaux de modèles MWC (Monod-Wyman-Changeux) ou KNF (Koshland-Nemethy-Filmer) sont développés en maîtrise (4 cours).

## 4) Contrôle de l'activité enzymatique

L'activité d'une enzyme est sensible à des agents physico-chimiques capables d'affecter leur conformation, ou d'agir directement au niveau de l'acte catalytique. Toutes les réactions enzymatiques sont soumises à un contrôle non spécifique par le pH et la température. Le contrôle spécifique est généralement exercé par l'intermédiaire d'une petite molécule (inhibiteur) qui s'attache réversiblement (différents cas d'inhibition classiques sont recensés) ou irréversiblement à l'enzyme (pseudo-substrats, marqueurs d'affinité, substrats suicides). L'étude de ces effecteurs de l'activité enzymatique permet d'obtenir d'importants renseignements sur la structure du site actif et la nature de l'acte catalytique.

*In vivo*, l'activité d'une enzyme est souvent régulée, ce qui constitue un moyen très efficace de contrôler les flux métaboliques. Cette régulation est généralement simple (régulation générale), mais peut aussi prendre des formes très sophistiquées (régulation allostérique, régulation covalente).

## 5) Mécanisme de la catalyse enzymatique

Pour accélérer la vitesse des réactions, les enzymes utilisent des procédés que connaissent bien les chimistes (catalyse acide-base générale, catalyse covalente électrophile ou nucléophile) combinés avec des processus qui leur sont propres (effet de proximité et d'orientation, effet de tension). Pour illustrer ces conceptions, quelques exemples de mécanismes enzymatiques sont présentés.

## Conclusion

L'enseignement de l'enzymologie doit fournir à un étudiant des notions essentielles pour l'étude du métabolisme et de la biologie moléculaire. Comme telle, l'enzymologie reste une discipline de base de la biochimie. Si elle ne présente plus le pouvoir de fascination qu'exerce actuellement la biologie moléculaire ou l'immunologie, elle reste une discipline très vivante où des développements importants sont à attendre tant sur le plan fondamental (développement de sites actifs synthétiques) que sur le plan appliqué (biotechnologie) et, à ce titre, elle peut encore attirer de nombreux étudiants.

# Cinétique et réacteurs chimiques. Cas des systèmes en phase homogène\*

J. Amouroux

L'élève ingénieur et l'étudiant du D.E.A. de chimie appliquée sont confrontés, dans le cadre du cours de calcul de réacteur, à la mise en œuvre simultanée de disciplines jusqu'alors étudiées de façon distinctes: la thermodynamique, la cinétique, et le procédé chimique de la séquence de formation d'une molécule.

A ces méthodes de travail il se doit d'ajouter des objectifs que l'on appellera bilan matière et bilan thermique dans un type de réacteur caractérisé par son régime d'agitation.

Ainsi le calcul des réacteurs apparaît-il comme l'une des démarches

\* Exposé présenté dans le cadre de la 3<sup>e</sup> Réunion sur l'enseignement de la cinétique chimique, Paris (2 juin 1983).  
Laboratoire des réacteurs chimiques en phase plasma. École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

indispensables de tout ingénieur chimiste afin de pouvoir comprendre et par conséquent contrôler les processus de synthèse des réactions qu'il met en œuvre. Cette phase de départ, que l'on appellera présentation des grands concepts de base du fonctionnement d'un réacteur, équations des modèles et identification des variables d'action, est l'une des clés de la liaison pédagogique entre le laboratoire et l'ingénierie.

La seconde étape dans le raisonnement reposera sur l'analyse de la variable température. Dans un processus réactionnel à l'équilibre thermodynamique, cette démarche engendre simplement la présence d'un jeu d'équations mixtes, bilan matière et bilan thermique. Cette situation est toutefois bien différente de l'application simple de l'équation d'Arrhénius à une écriture cinétique. Elle repose sur un calcul itératif permettant de calculer, pas à pas, l'évolution conjointe des 2 variables, taux de conversion et température.

Cette démarche permet l'accès au calcul des isothermes, des isotaux de conversion et des isovitesses. Cette analyse est indispensable dès qu'il s'agit par exemple de phénomènes de type exothermiques avec des réactions inverses.

Ainsi la progression autorise-t-elle alors d'aborder le cas des réactions complexes (compétitives et consécutives) qui préfigurent en fait l'étude des réacteurs réels. A ce niveau de la présentation le travail exige en permanence d'établir les relations entre le calcul et les objectifs d'une synthèse industrielle et de laboratoire pour souligner les variables d'action permettant le pilotage réel du réacteur (temps de passage, débit d'alimentation, nombre et type de réacteur, choix du régime thermique, recyclage...).

Cette présentation s'appuie sur des exemples industriels classiques afin de bien mesurer la conséquence du choix d'une installation sur le taux de conversion et la sélectivité de la transformation qui permettra ensuite d'aborder quelques bases de l'aspect économique de la conduite d'une unité industrielle.

Pour terminer ce bref exposé du travail retenu, je voudrais souligner l'intérêt d'un travail d'interface avec d'autres disciplines qui a pu être effectué en liaison avec les étudiants et divers laboratoires et industries.

Ainsi l'étude systématique des réacteurs à marche périodique de type polymérisation du polypropylène a-t-elle permis de comprendre à la fois le rôle du cycle remplissage et vidange sur le rendement de l'unité, la procédure de préchauffage des réactifs ayant un rôle déterminant sur le bilan d'une telle unité.

Une étude des réacteurs chimiques oscillants autorégulés a été développée de façon à comparer les actions de régulations thermiques et chimiques d'un système chimique de type mécanisme enzymatique rétroactivé et rétroinhibé à un système de type PID. Il s'agit d'une étude intéressante permettant à l'élève de comprendre les bases du système de régulation des fonctions physiologiques par le choix de réaction chimique appropriée dans un système simple puisque considéré isotherme.

Cette étude a été complétée par une étude de type analyse compartimentale avec des biologistes et des pharmaciens pour la simulation de procédure nutritionnelle et d'assimilation de médicament. Elle permet de définir des doses actives, des vitesses d'assimilation et donner accès à des systèmes plus complexes de type interaction entre deux organismes vivants.

Enfin cette analyse autorise l'étude de phénomènes en milieu hors équilibre, en particulier l'examen des réacteurs de trempe dans le cas des réacteurs plasma a pu faire l'objet d'une étude de bilan matière, énergie et quantité de mouvement détaillée pour atteindre la relation taux de conversion en fonction des profils thermiques pour des vitesses de trempe atteignant  $10^6$  à  $10^9$  K/s.

Cet enseignement se développe en parallèle avec le laboratoire de recherche et ses relations industrielles et universitaires. Cette fructueuse collaboration en permet l'illustration permanente.

---

**R. Schaal**

## **Cinétique rapide et relaxation\***

### **I. Introduction**

L'étude de mécanismes de réaction a fait de grands progrès avec l'apparition de nouvelles méthodes expérimentales permettant la détermination des constantes de vitesse de réactions très rapides. Actuellement, avec l'introduction en cinétique des lasers à impulsion, le domaine d'étude s'étend jusqu'à la picoseconde.

L'horaire réservé à l'enseignement de la cinétique chimique en 2<sup>e</sup> cycle est souvent limité et ne permet de familiariser les étudiants qu'avec les méthodes traditionnelles qui ne s'appliquent qu'aux réactions d'une durée supérieure à quelques minutes. En particulier, il n'est pas possible, le plus souvent, d'introduire les concepts de la relaxation chimique.

Dans le cadre de l'école de chimie, nous avons cependant introduit un enseignement spécialisé d'une dizaine d'heures, avec travaux pratiques et dirigés.

### **II. Méthodes de flux**

L'amélioration du mélange des réactifs et de la détermination du temps zéro ont permis d'étudier des réactions s'effectuant dans le domaine 5 minutes-2 millisecondes. La méthode du flux continu avec un réacteur tubulaire nécessite d'utiliser pour chaque expérience des quantités de réactifs importantes et est pratiquement abandonnée au profit du dispositif en flux stoppé.

Cette méthode, avec observation spectrophotométrique, est maintenant largement commercialisée et s'est révélée très versatile, de sorte qu'elle est relativement répandue dans les laboratoires d'étude des solutions. L'avantage principal de la méthode est de nécessiter pour chaque expérience que de petites quantités de réactifs (0,1 à 0,2 cm<sup>3</sup>), mais le régime observé devenant transitoire, exige un oscilloscope rémanent à enregistrement rapide. Le tracé du spectre d'absorption d'un intermédiaire réactionnel fugace n'est possible que point par point.

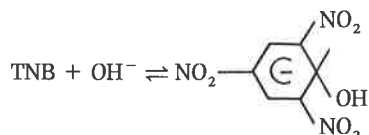
---

\* Exposé présenté dans le cadre de la 3<sup>e</sup> Réunion sur l'enseignement de la cinétique chimique, Paris (2 juin 1983).  
Laboratoire de physico-chimie des solutions, ENSCP



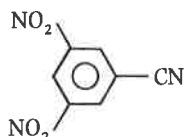
En 2<sup>e</sup> année de l'école, les élèves-ingénieurs utilisent cette méthode sur deux journées consécutives.

La première série comporte l'étude de la réaction



en fonction de la quantité de soude, en cinétique du pseudo-premier ordre.

La 2<sup>e</sup> série consiste dans l'étude de la même attaque par OH<sup>-</sup> du DNBN (dinitro-2,4 benzonitrile)



La variation de la longueur d'onde et de la concentration permet d'identifier les deux sites possibles d'attaque entre les 2 groupes NO<sub>2</sub> ou entre un groupe NO<sub>2</sub> et un groupe CN et permet la discussion des critères thermodynamiques et cinétiques.

Ces deux manipulations s'effectuent dans le domaine 10 s-50 ms.

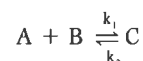
### III. Relaxation chimique

La méthode précédente est limitée par l'impossibilité hydraulique d'obtenir un mélange homogène de solutions dans un temps inférieur à 2 ms, quelle que soit la sophistication des dispositifs utilisés. Il est alors nécessaire de partir de mélanges à l'équilibre en provoquant des perturbations et en observant le retour à l'équilibre. La méthode la plus utilisée est basée sur la décharge d'un condensateur qui provoque un échauffement de quelques degrés du mélange. L'appareillage est maintenant diffusé commercialement mais est plus délicat d'emploi et moins versatile que le précédent.

Elle implique la connaissance des principes de la relaxation chimique, dont les concepts semblent au premier abord étranges aux étudiants beaucoup plus familiarisés avec les études statiques et la thermodynamique traditionnelle.

Dans le cadre de la 3<sup>e</sup> année de l'école et en rapport avec le DEA de Cinétique de chimie appliquée, la présentation de la relaxation chimique avec rapidité relative de la perturbation et du système chimique qui va réagir instantanément, relaxer ou rester inchangé, est introduite.

Le calcul des temps de relaxation et la linéarisation des équations différentielles, résultant de l'utilisation de perturbations faibles, est effectué sur des réactions simples, du type :



avec l'équation correspondante des vitesses :

$$-\frac{d(\Delta C)}{dt} = [k_1(A_{\infty} + B_{\infty}) + k_2]\Delta C$$

et le temps de relaxation :

$$\tau = \frac{1}{k_1(A_{\infty} + B_{\infty}) + k_2}$$

Des réactions complexes avec plusieurs étapes couplées sont alors étudiées avec introduction du spectre de relaxation chimique et calcul complet sur un exemple.

Cette description analytique de la relaxation chimique est appliquée à l'étude de réactions particulièrement importantes telles que les transferts de protons, les réactions contrôlées par la diffusion, les transferts d'électrons, les transferts de ligands.

Les étudiants peuvent utiliser pratiquement cette méthode dans le cadre du laboratoire de recherche au cours de leur stage ou de leur microthèse.

## D. Cabrol, C. Cachet, A. Perche, Les apports spécifiques de l'E.A.O. à l'enseignement de la cinétique chimique\*

On peut rechercher quels sont les apports spécifiques de l'usage de l'ordinateur dans l'enseignement de la cinétique chimique en s'intéressant, d'une part, à l'objet même d'étude de la cinétique (c'est-à-dire au contenu), d'autre part aux objectifs plus généraux de formation visés par cet enseignement.

En ce qui concerne le premier point (contenu), la cinétique fait appel à un ensemble complexe de modèles de nature très différente (acte élémentaire, mécanisme réactionnel, loi de vitesse...). Il est donc nécessaire que l'étudiant parvienne à situer ces modèles les uns par rapport aux autres, qu'il saisisse leur intérêt et limites d'utilisation tant sur le plan pratique que sur le plan théorique.

Cela pose à la fois des problèmes de communication et d'apprentissage.

Il n'est pas nécessaire d'insister longuement sur le premier aspect : on s'accordera certainement sur l'importance d'une bonne structuration du contenu, de définitions claires et précises. Ces questions ont déjà fait l'objet de mises au point lors des précédentes journées sur l'enseignement de la cinétique chimique et l'ordinateur n'est d'aucun secours en la matière. Il peut en revanche renouveler assez profondément la manière dont ces modèles sont présentés aux étudiants. En associant la vitesse de calcul et les possibilités graphiques des micro-ordinateurs actuels, il

\* Exposé présenté dans le cadre de la 3<sup>e</sup> Réunion sur l'enseignement de la cinétique chimique, Paris (2 juin 1983).



est possible d'illustrer les cours ou les travaux dirigés par des courbes ou des figures générées au fur et à mesure des besoins. Par exemple, on pourra ainsi présenter des courbes d'évolution concentration/temps, le tracé de surface d'isoénergie et le chemin réactionnel pour illustrer la théorie du complexe activé, ou encore faire tourner une molécule dans l'espace, représenter un mécanisme réactionnel. On peut espérer, que ces présentations visuelles interactives seront plus efficaces que les présentations classiques reposant sur un formalisme mathématique souvent mal maîtrisé par les étudiants. Ceci reste d'ailleurs à vérifier.

Mais les difficultés de l'enseignement ne se réduisent pas à des problèmes de communication. La bonne structuration du contenu, la clarté et la cohérence de sa présentation, l'utilisation de méthodes efficaces de communication ne sauraient garantir que l'étudiant s'approprie et organise correctement le savoir qu'on cherche à lui faire acquérir. Ceci est encore plus vrai si on considère les savoirs-faire. C'est donc au moins autant sur les activités de l'apprenant que sur les contenus et les modes de communication qu'il faut faire porter la réflexion. C'est précisément en permettant de créer de nouvelles situations d'apprentissage que l'ordinateur peut modifier profondément nos enseignements.

Mais au-delà des contenus, l'enseignement de la cinétique, constitue une des rares occasions de confronter l'étudiant avec la démarche scientifique de découverte d'un modèle. La cinétique est donc d'une grande importance pour la formation méthodologique de nos étudiants. Il faut alors envisager cet enseignement en essayant de préparer les transferts et les généralisations. Pour cela il faut éviter tout exposé dogmatique et impliquer l'étudiant dans une situation de recherche où il puisse faire preuve d'initiative et avoir « le droit à l'erreur ». Dans les troisièmes cycles, la réalisation d'un mini-projet de recherche convient parfaitement. Pour des questions de temps, cela est beaucoup plus difficile, sinon impossible, à mettre en place en second cycle. Les méthodes de simulation d'expériences sur ordinateur permettent de surmonter ces difficultés.

Ainsi que nous l'avons mentionné plus haut, la cinétique décrit les transformations chimiques en utilisant un ensemble de modèles de nature différentes. Certains, microscopiques, traduisent les actes élémentaires et les mécanismes réactionnels, d'autres, macroscopiques, traduisent les lois d'évolution. Pour introduire ces modèles et permettre aux étudiants de les utiliser, on a recours soit à des analogies, soit à leur transcription sous forme mathématique. Dans le premier cas, les analogies sont assez discutables et trop simples pour permettre de dépasser le niveau du premier cycle. Dans le second cas, la complexité des relations mathématiques nécessaires est telle que l'enseignant et l'étudiant passent un temps probablement excessif à des activités de nature mathématique au détriment d'une perception plus directe des phénomènes chimiques proprement dits.

La rapidité de calcul des ordinateurs permet d'affranchir en grande partie l'enseignement théorique de sa composante mathématique. Après avoir introduit un modèle et posé les équations fondamentales qui le caractérisent, il est possible d'abandonner l'approche analytique traditionnelle au profit d'une approche numérique. Ceci présente plusieurs avantages : les relations fondamentales sont en général assez simples, de même, les méthodes d'intégrations numériques sont (au moins dans leur principe) simples à comprendre et souvent déjà connues des étudiants. Ces méthodes peuvent être appliquées aux systèmes d'équations de vitesse qui ne sont pas intégrables par les fonctions usuelles. On s'ouvre ainsi la possibilité d'étudier plus complètement des systèmes cinétiques pour lesquels on était contraint de se satisfaire de raisonnements qualitatifs ou d'approximations qu'il n'est pas toujours facile à justifier.

Cette approche par les méthodes d'intégration numérique ne nécessite pas forcément de compétence en programmation de la part de l'étudiant ou de l'enseignant utilisateur. On peut en effet utiliser des programmes spécialement écrits pour un système ou même des programmes généraux, la seule compétence requise est d'ordre purement chimique puisqu'il suffit de savoir écrire les lois de vitesse sous leur forme différentielle et les bilans matière. En

fournissant les programmes nécessaires, il est donc possible de laisser l'étudiant explorer les conséquences d'un modèle en faisant varier à sa guise les paramètres, il peut comparer différents modèles les uns par rapport aux autres, et déterminer les limites de validité des approximations classiques de traitement (A.E.Q.S., étape limitante etc.). En s'appuyant sur un plus grand nombre d'exemples, en disposant des courbes d'évolution concentration/temps et des valeurs des vitesses instantanées, cette exploration permet de développer une compréhension plus concrète. Cette méthode de travail favorise également la discussion en travaux dirigés, plusieurs groupes d'étudiants peuvent mener leurs investigations séparément puis confronter ou synthétiser leurs résultats. Il est clair que la maîtrise pédagogique reste du ressort exclusif de l'enseignant, c'est lui qui doit choisir les exemples intéressants à étudier, suggérer l'organisation du travail, intervenir en cas de difficulté, contrôler la progression des étudiants, susciter les discussions, aider à l'expression de la synthèse des résultats en veillant à ce que tous les points importants aient été convenablement examinés.

Sur le plan de l'apprentissage de la méthode scientifique, le recours à l'ordinateur peut apporter à l'enseignement de la cinétique chimique un élément tout à fait essentiel.

En fait, il est difficile de trouver dans le cursus traditionnel un enseignement qui permette, aussi bien que la cinétique, de faire pratiquer la démarche hypothético-déductive. Cela tient notamment à la grande variété des modèles cinétiques et au caractère purement expérimental de la notion d'ordre. La recherche des lois d'évolution et des modèles correspondants à partir d'ensembles de résultats expérimentaux préalablement établis ou générés, au fur et à mesure, par simulation d'expérience est une nouveauté pour la plupart des étudiants. Ce type d'activité impose à l'étudiant de prévoir un plan d'expérience et de le modifier au fur et à mesure de l'analyse des résultats obtenus. Cela le conduit à pratiquer une véritable démarche expérimentale : formulation d'hypothèse, mise à l'épreuve expérimentale, analyse et interprétation, modification éventuelle ou rejet des hypothèses de départ, etc., jusqu'à aboutir à un modèle rendant convenablement compte de l'ensemble des informations en sa possession. Dans cette démarche, l'expérience réelle ne doit pas être exclue. Mais on doit bien reconnaître que, dans les conditions habituelles des enseignements pratiques, elle n'est souvent que la caricature de l'activité du chercheur. En effet, pour aboutir à des résultats exploitables dans le temps disponible en T.P., le protocole opératoire, le choix des conditions expérimentales, le mode d'interprétation des résultats sont soigneusement définis avant la manipulation. L'étudiant est dès lors privé de ce qui constitue l'essentiel de la démarche scientifique expérimentale. Paradoxalement, le recours à la simulation d'expérience peut permettre une amélioration de la formation pratique des étudiants. En effet, il n'est plus catastrophique de « louper » une manipulation, et on peut se montrer à la fois moins directif et plus exigeant sur le soin apporté à la réalisation d'une expérience.

On notera que cette approche n'impose pas d'*a priori* pédagogique, le rôle de l'enseignant est alors valorisé puisqu'il devient la personne ressource susceptible de conseiller et de guider l'étudiant dans sa démarche. *A priori*, ce dernier conserve tout son libre arbitre. Par exemple, s'il n'est pas très exigeant, scientifiquement parlant, il risque de se contenter d'un modèle incomplet ou imparfaitement établi. Ce type d'activité, facile à mettre en œuvre en E.A.O., constitue à notre avis une formation irremplaçable à laquelle les étudiants sont peu préparés dans l'enseignement traditionnel ; la preuve en est de constater leur désarroi lorsqu'ils sont confrontés, peut-être pour la première fois, à la nécessité de faire des choix et d'avancer des hypothèses personnelles.

Contrairement à ce que certains pouvaient peut-être craindre confusément, l'Enseignement Assisté par Ordinateur (E.A.O.) ne saurait être un substitut pédagogique. On voit que loin de s'amenuiser, le rôle de l'enseignant se renforce et se diversifie, il abandonne le rôle quasi exclusif de dispensateur d'un savoir constitué en dehors de l'étudiant au profit de celui de concepteur de situations d'apprentissage dont il devra suivre la dynamique.

# Compte rendu du Séminaire d'Enseignement : Chimie - Biologie - Médecine

organisé par le Réseau ReCoDiC, Paris, le 28 septembre 1984

*Les thèmes abordés sont simplement rappelés ici.*

*Pour certains de ces exposés, des documents plus détaillés sont disponibles sur demande auprès de D. Davous, Université P.-et-M. Curie, GREDIC, Bât. F, porte 228, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05.*

## I. La glycolyse

**Chimie, biochimie et implications physiopathologiques de la glycolyse.**

### 1. Présentation générale de la glycolyse :

La glycolyse aérobie/anaérobie.

Ses fonctions énergétiques : rendement en ATP, nécessité de l'effet Pasteur.

### 2. Étude des principales étapes de la glycolyse :

Schémas réactionnels, étude détaillée de quelques réactions enzymatiques.

### 3. Aspects thermodynamiques :

Rappel de quelques particularités thermodynamiques des systèmes en état stationnaire.

$\Delta G$  des différentes étapes de la glycolyse.

Description des étapes unidirectionnelles à  $\Delta G$  très négatif : (déterminent le sens du flux, sont des étapes régulatrices) : étude expérimentale et principe du « cross-over ».

### 4. Aspects physiologiques :

Régulation de la glycolyse érythrocytaire en fonction du pH.

Effet Pasteur.

Régulation de la glycolyse musculaire en relation avec la contraction.

II. Trois exposés correspondant (ou pouvant conduire) à une collaboration pédagogique dans le cadre d'un enseignement à finalité biologique ou médicale ont été présentés et discutés

1. Relations structure chimique, activités biologiques d'un médicament.

2. Chimie de coordination et récepteurs.

3. Biomatériaux hémocompatibles.

## III. Prochaines perspectives résultant de ce séminaire

1) Un premier projet précis autour du thème du « médicament » réunissant prochainement, pour une demi-journée, les personnes intéressées (la présence de médecins et pharmaciens sera recherchée) pour définir l'inventaire des besoins ainsi que les axes d'un prochain séminaire.

2) Un second projet à préciser autour du thème : « interactions faibles, récepteur-ligand ».

3) Un appel d'offres pour d'autres thèmes.

*Toute personne intéressée par l'un ou l'autre de ces projets est priée de se faire connaître en prenant contact avec D. Davous.*

**Le Réseau interuniversitaire francophone ReCoDiC**

**aura 10 ans en 1985**

**Première annonce**

**de la dernière réunion**



**Poitiers, novembre 1985**

**Colloque international ReCoDiC**

**Enseigner la chimie en langue française**

**sur :** • ce qui est acquis :

*Faire connaître et utiliser vos travaux et documents*

• développements attendus :

*Organiser avec vous de nouveaux travaux et... l'après ReCoDiC*

## Appareils et produits

### Nouveaux produits

— La société Monsanto a lancé une gamme de grades ignifuges de caoutchouc thermoplastique Santoprene. Ces nouveaux grades, résistant à la flamme, sont reconnus aux États-Unis par les Underwriters Laboratories sous la norme 746A Safety Standard et possèdent des degrés UL94 compris entre VO et HB. Ils sont disponibles dans plusieurs duretés et peuvent être colorés au moyen de concentrés oléofiniques standards. Les indices d'oxygène varient de 28 à 23 suivant le grade.

Monsanto Europe, avenue de Tervuren, 270-272, B-1150 Bruxelles.

— Les sociétés européennes du groupe Essochem lancent une nouvelle gamme de solvants synthétiques hydrocarbonés de haute performance. Le premier produit, Actrel 400, sera fabriqué par Esso Chimie à Notre-Dame-de-Gravenchon. L'Actrel 400 est un solvant aromatique de haute pureté, à haut point d'ébullition, inodore et incolore, qui sera utilisé comme solvant pour la fabrication de papier autocopiant, comme composant diélectrique dans les condensateurs.

Esso Chimie, 31, place des Corolles, 92098 Paris La Défense, Cedex 31.

— Bayer a mis au point, pour la protection préventive contre le feu, un produit intumescent, dénommé Fomox WSC, qui ne contient ni halogène, ni amiante, ni phénol ou formaldéhyde. Cette matière a une consistance rappelant celle du mortier, peut se diluer avec de l'eau, durcit au séchage et se prête à la transformation en pièces dotées de propriétés intumescentes (gonflement sous l'action de la chaleur). Les produits de la série Fomox donnent lieu, à partir de températures supérieures à 250 °C, à la formation d'une mousse retardatrice de flamme et isolante.

Bayer France, 49-51, quai de Dion Bouton, 92815 Puteaux.

— Une firme britannique a mis au point un PVC luminescent autocollant, le Firefly (luciole), particulièrement utile dans les bâtiments publics pour la sécurité. Le pigment luminescent utilisé absorbe les ondes lumineuses (soleil, éclairage artificiel) et restitue le rayonnement dès que la source

de lumière a disparu (éclat maximal durant quelques minutes, visible pendant plusieurs heures). Dès que l'éclairage est rétabli, il se recharge.

Berger Firefly Systems, Westfield Trading Estate, Midsomer Norton, Bath, BA3 4 AY, Angleterre.

— Deux papiers Kodak, Ektacolor « Plus » et Ektacolor Professionnel associés à une nouvelle chimie Kodak Ektaprint 2 « Lorr » constituent une nouvelle génération des papiers couleur Kodak, d'un blanc inégalé et ayant perdu la tendance à jaunir avec le temps.

Kodak-Pathé, 8-26, rue Villiot, 75594 Paris Cedex 12. Tél. : (1) 347.90.00.

### Du Pont conforte sa position en analyse thermique

La Société Du Pont, à travers son département « produits industriels et de consommation », vient de présenter une nouvelle génération d'analyseurs thermiques, les systèmes 9000 et 9900, qui sont parfaitement compatibles.

Rappelons que l'analyse thermique est une technique de caractérisation des matériaux basée sur la mesure de variation de leur propriété physique et chimique en fonction de la température. Cette technique permet donc de contrôler les performances des matériaux pendant la durée de la fabrication, ainsi que l'état des produits finis.

L'analyse thermique moderne répond ainsi à deux besoins essentiels, d'une part, la productivité et, d'autre part, la souplesse d'utilisation. En effet, cette technique que Du Pont utilisa il y a maintenant 20 ans, pour ses propres besoins, permet d'effectuer un grand nombre d'analyses en un minimum de temps. D'autre part, la souplesse de cette technique doit répondre aux demandes variées des analyses, du fait de la diversité des matériaux fabriqués et utilisés à ce jour dans l'industrie.

En 1984, l'on utilise cinq types de mesures thermiques au niveau des méthodes de caractérisation des matériaux, ce qui est un progrès non négligeable par rapport aux années de lancement de cette méthode analytique.

Les systèmes proposés par Du Pont répondent parfaitement à ces critères de différenciation au niveau des méthodes d'analyses thermiques; rappelons quelles sont les principales d'entre elles :

- La plus ancienne est l'analyse thermique différentielle (mesure de l'écart de température entre un échantillon et une référence chauffée de manière uniforme); c'est une technique utilisée pour l'évaluation des matériaux à haute température (plus de 600-700 °C).
- La 2<sup>e</sup> technique la plus couramment utilisée est l'analyse enthalpique différentielle (mesure du flux de chaleur émis ou absorbé par un échantillon); les avantages de cette technique résident dans l'exploitation quantitative des courbes (degrés de cristallinité, de réticulat. n, cinétique de réactions).



Un système multi-tâches : Le nouvel Analyseur Thermique/Ordinateur 9900 du Du Pont est un système modulaire, conçu pour toutes les techniques thermo-analytiques; notamment la DMA (illustrée sur cette photo), la DSC, l'ATD, l'ATG et l'ATM. Multitâche, il peut réaliser plusieurs opérations simultanément. Multimodule, il peut effectuer en même temps quatre expériences indépendantes, sur des modules identiques ou selon quatre techniques différentes.

- L'analyse thermogravimétrique relève d'une technique ancienne pour la détermination de la composition des mélanges puisqu'elle mesure la variation de poids d'un échantillon en fonction de la température.

- Nouvelle technique pour définir le coefficient de dilatation linéaire, l'analyse thermomécanique mesure la variation dimensionnelle d'un échantillon.

- Enfin, l'analyse viscoélastique dynamique permet la mesure du module d'élasticité (rigidité et amortissement des matériaux). Cette technique est en pleine évolution et est maintenant utilisée dans les laboratoires industriels de contrôle de produits.

Les systèmes 9000 et 9900 de Du Pont répondent parfaitement aux caractéristiques de ces besoins en analyse thermique et sont parfaitement compatibles avec les techniques présentées ci-dessus.

Le premier de ces systèmes est conçu pour des analyses de routine ne nécessitant pas le traitement automatique. Il peut atteindre les performances du système 9900 par l'apport de la console centrale d'ordinateur et des logiciels appropriés.

Le système comporte une alarme interne de diagnostic lorsqu'il y a défaillance ou fausse manœuvre. Par rapport au 9000, l'analyseur 9900 est le haut de gamme pour cette technique d'analyse et peut répondre à l'ensemble des besoins des différents laboratoires.

Cet appareil est parfaitement automatisé et conçu sur l'ordinateur professionnel de Texas Instruments.

L'utilisateur peut ainsi, et en même temps, mémoriser une expérience, faire l'évaluation mathématique d'une expérience précédente et préparer les données d'une prochaine expérience. Par ailleurs, les multimodules que comporte le système 9900 permettent la programmation et la mémorisation de 4 interventions indépendantes. Cet appareil est, à ce jour, le premier analyseur multi-tâches et multimodules permettant le pilotage simultané de 4 modules analytiques.

Leader mondial dans cette technique, la société Du Pont a su s'adapter aux besoins de l'industrie pour conserver cette position qui semble appelée à un excellent développement dans les années futures.

### Armoires et chariot de sécurité anti-incendie

Les armoires de stockage et le chariot Hercules ont été conçus pour prévenir les explosions et l'extension d'un sinistre lors du stockage et du transport de produits inflammables.



Ce matériel a été soumis pendant 30 minutes à une température extérieure de 700 °C, sans que sa température intérieure dépasse 92 °C; ceci constitue un test de conformité vis-à-vis de nombreuses normes de sécurité tant européennes qu'américaines. Les armoires Hercules se distinguent par :

- leur construction double parois séparées par deux couches isolantes Pyrocrete réalisant une barrière thermique efficace,
- le système de fermeture automatique des portes par sonde de température avec test manuel de fonctionnement,
- l'étanchéité des portes par système double joints spéciaux anti-feu,
- les conduits de ventilation pour élimination des vapeurs, avec écran pare-flammes,
- pas de circuits électriques : les fermetures automatiques sont uniquement mécaniques.

Trois modèles sont présentés : modèle standard, modèle avec gaz inerte dans l'enceinte dès que la température atteint 55 °C, modèle identique au précédent mais avec 2 portes d'accès internes à vitrage renforcé et fermeture automatique permanente.

Les seuils de température qui commandent la fermeture automatique des portes sont : 57 °C pour le modèle standard, 30 °C pour les deux autres modèles.

Renseignements : OSI, Service Équipement, 141, rue de Javel, 75739 Paris Cedex 15. Tél. : (1) 554.97.31.

### Diffraction automatique de rayons X à détecteur linéaire.

Ce diffractomètre, destiné à l'étude de matériaux amorphes, de liquides moléculaires ou de complexes en solution, a été mis au point par le C.N.R.S. (à Toulouse) et réalisé dans le cadre de l'aide à l'innovation de l'Anvar. La société Philips a été choisie pour en assurer la réalisation industrielle et la commercialisation. Le prototype industriel du goniomètre a été construit par la société Simpa de Toulouse, dans le cadre de la collaboration de Philips Science et Industrie.

Cet ensemble permet d'enregistrer quelque 3 500 points de mesure sur l'ensemble du domaine de Bragg ( $2^\circ < 2\theta < 160^\circ$ ) en moins d'une demi-journée, contre 1 000 points en 3 semaines avec un appareil conventionnel.

L'ensemble goniomètre horizontal et détecteur linéaire est piloté par un micro-ordinateur de grande diffusion (de type Apple II) qui permet de récupérer l'ensemble des mesures sur une disquette magnétique. Il joue également le rôle d'analyseur multi-canaux.

Associé à ce système, a été développé un logiciel de traitement de données et de calcul des transformées de Fourier pour la détermination de la structure de la molécule du composé étudié.

Le chimiste a la possibilité de simuler les modèles structuraux probables de la molécule et d'obtenir, par transformée de Fourier, la distribution radiale théorique et de la comparer directement aux résultats expérimentaux.

L'originalité de la conception de ce système offre la possibilité de travailler sur des échantillons très variés, y compris les capillaires et de lui adjoindre tous les accessoires nécessaires en diffractométrie et en particulier un monochromateur avant et/ou un monochromateur arrière. Il possède, en outre, deux mouvements découplés, ce qui permet d'effectuer des mesures de contraintes, pour des applications en métallurgie.

Il peut être utilisé également avec un système classique de pilotage et de traitement des données.

Renseignements : Compagnie Française Philips, 50, avenue Montaigne, 75380 Paris Cedex 08. Tél. : (1) 256.88.00.

### Équipement automatique pour la récupération des ions Ag et Hg

Cet appareil, référence D.C.O. 8311, réalisé sous licence Elf Aquitaine, effectue une récupération des sels d'argent et de mercure par électrodéposition sur électrode volumique percolante (E.P.P.) en fibre de carbone. Il est constitué par une cuve de stockage de l'effluent, équipée avec régulation des niveaux, d'une mini-pompe d'alimentation



et d'une cellule d'électrodéposition incluant l'électrode volumique percolante en feutre de carbone.

Le métal à récupérer se dépose directement sur ce feutre, l'opérateur n'intervient que lorsque la masse de ce dépôt est suffisante pour nécessiter l'arrêt de l'appareil.

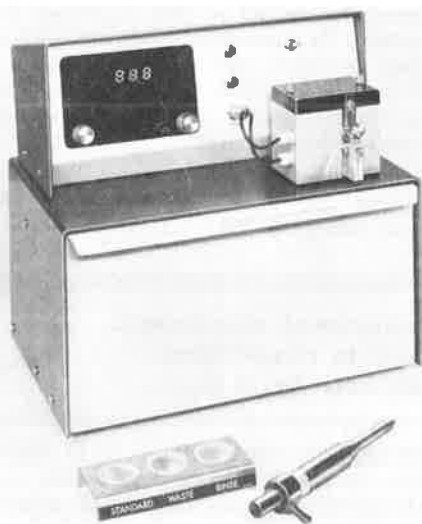
Ce module est complété par un bloc électronique destiné à l'alimentation électrique de la cellule d'électrolyse ainsi qu'aux fonctions d'automatisme.

Débit de traitement : 1 litre/heure (capacité de stockage : 8 l d'effluents), surface d'électrode : 78 cm<sup>2</sup>, rendement de dépollution : supérieur à 99 % pour Ag et Hg sur effluents D.C.O.

Renseignements : Crouzat S.A., Z.I. En Jacca, 31770 Colomiers. Tél. : (61) 78.55.56.

### Doseur industriel de sucres et de l'alcool

Grâce aux membranes spécifiques, l'appareil permet actuellement le dosage direct : du glucose, du lactose, du fructose et de l'alcool. La membrane glucose donne en outre la possibilité de doser le saccharose et l'amidon.



Cet appareil est caractérisé par un volume d'échantillon très faible (25 µl), une grande spécificité et surtout la lecture directe de la concentration en moins d'une minute.

La dernière membrane mise au point permet le dosage du lactate dans le sang total, le plasma et le fluide cérébrospinal sans centrifugation ni déprotéinisation.

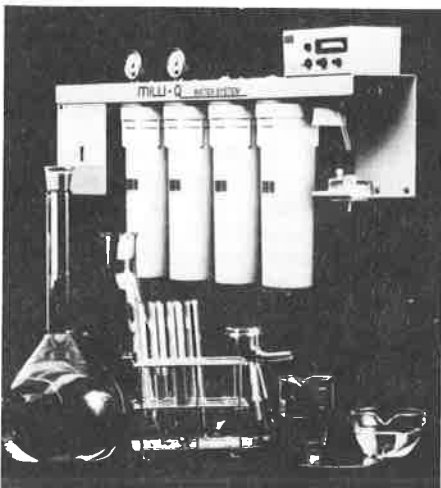
Renseignements : Bioblock Scientific, B.P. 111, 67403 Illkirch Cedex. Tél. : (88) 67.14.14.

### Le système de purification d'eau Milli-Q

Le système Milli-Q est un appareil industriel qui fournit une eau de COT (carbone organique total) inférieur à 50 µg/l et de

résistivité de 18 MΩ × cm. Il est idéal pour des applications comme la CLHP, la spectrométrie de masse, la chromatographie ionique, la voltamétrie, la spectrophotométrie d'absorption atomique, la préparation de tampons, de milieux de culture ou de réactifs.

Le système contient une cartouche spéciale Organex-Q qui élimine les traces de matières organiques non éliminées par des procédés tels que la distillation ou l'oxydation par UV, mais sans altérer notablement la résistivité.



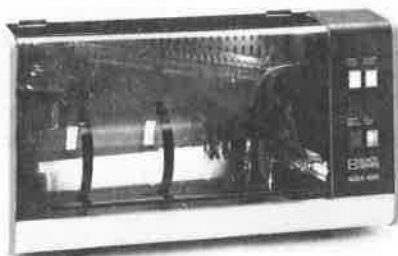
Pratiquement sans entretien, le fonctionnement du Milli-Q coûte moins qu'un distillateur. L'eau purifiée est filtrée à 0,22 µm grâce au filtre terminal MilliStak-GS. La boucle de recirculation, présente sur le Milli-Q, élimine les problèmes de recontamination inhérents aux bouteilles, ou aux systèmes de distillation ou de rayonnements UV.

L'eau est purifiée à la demande, à un débit de 1,5 l/min. Un résistivimètre incorporé, à correction électronique de la température, permet de contrôler en continu la qualité de l'eau.

Renseignements : Millipore, Division Waters, 78882 Saint-Quentin-en-Yvelines Cedex. Tél. : (3) 058.98.58.

### Le distillateur automatique Aqua 4200

Mis au point par la Société Schott-Geräte GmbH (Groupe Schott), l'Aqua 4200 permet d'obtenir, quelle que soit l'alimentation (indifféremment eau courante ou eau



déminéralisée), une eau dont la conductivité est ≤ 1 µS/cm, à 25 °C.

Le corps de chauffe ainsi que le réfrigérant se composent exclusivement de quartz et de verre borosilicaté Duran.

L'Aqua 4200 a un débit de distillation de 4,2 l/h.

Le nettoyage est automatique, par simple pression sur un bouton.

Renseignements : Schott France, 6, rue des Bateliers, 92110 Clichy. Tél. : (1) 731.11.21.

### Le polarimètre haute précision, modèle SEPA 200

Cet appareil, destiné aux analyses de sucres, acides animés, vitamines, hormones, alcaloïdes, etc., possède une imprimante thermique incorporée et calculateur à microprocesseur permettant d'exprimer le résultat sous 4 formes au choix :

- rotation angulaire en degré d'angle,
- rotation spécifique,
- degrés sucres internationaux,
- concentration.



Le temps de réponse est très court : 3"/s, avec une gamme de mesures : — 90 à + 90°. La précision est de ± 0,002° jusqu'à 1° et ± 0,2 % au-delà.

La sélection de longueur d'onde est possible à partir de 3 sources lumineuses (lampe à vapeur de sodium, lampe à vapeur de mercure, lampe tungstène) avec une série de filtres interférentiels de 400 à 700 nm.

Renseignements : OSI, Service Instrumentation, 141, rue de Javel, 75739 Paris Cedex 15. Tél. : (1) 554.97.31.

### Un nouveau spectrophotomètre « Color-Eye »

La firme britannique Macbeth présente son nouveau spectrophotomètre « Color-Eye » pour son système de mesure des couleurs série 1500.

Les améliorations apportées sont les suivantes :

— La répétabilité est de 0,02 efficace RMS De Cielab, par rapport à une spécification précédente de 0,15.

— L'accord entre les instruments sur 13 carreaux céramique BCRA est de 0,12 en moyenne De Cielab. Si l'on compare ce chiffre au chiffre précédent de 0,5, ceci est particulièrement intéressant pour les sociétés transmettant des données entre les laboratoires et les installations de fabrication éloignées.

— La gamme spectrale a été augmentée jusqu'à 360-740 nm pour inclure une plus grande partie des UV et infrarouges.  
— La gamme photométrique a été augmentée jusqu'à 0-200 % pour améliorer l'évaluation des colorants fluorescents.  
— La résolution a été améliorée jusqu'à 0,003 %, cela pour toutes les lectures de la gamme, mais, en particulier, les blancs.  
En outre, une plus grande souplesse a été apportée dans la séquence de mesure.

Renseignements : Macbeth (UK) Ltd., Bridgewater House, Bridgewater Street, Sale, Cheshire M 33 1 EQ, Angleterre.

### Nouvelle machine de fatigue Epsiflex

De conception et de réalisation française, cette machine est le résultat d'une collaboration entre l'Université et l'Industrie. Elle permet de tester la résistance à la fatigue de divers matériaux tels que les matières plastiques, les composites, les métaux, etc.

Le principe de fonctionnement est basé sur la flexion sinusoïdale alternée d'une éprouvette en trois ou quatre points; la conception de la machine permet d'imposer la déflexion statique et l'amplitude de déformation dynamique afin d'obtenir par exemple le tracé d'une courbe de Wohler.

Les grandeurs physiques mesurées sont : l'évolution de la contrainte dynamique au cours du temps, le temps de rupture et les temps correspondants à différents seuils d'endommagement.

Renseignements : Prodemat, 131, rue Créqui, 69006 Lyon. Tél. : (7) 852.07.63.

### Les aéroréfrigérants CIAT

La Compagnie Industrielle d'Applications Thermiques propose des aéroréfrigérants secs adaptés aux besoins les plus divers dans une gamme qui va de 5 à 20 000 kW et ce pour des températures pouvant atteindre 400 °C. En particulier, l'aéroréfrigérant type M est conçu pour les services de l'industrie du pétrole, de la pétrochimie, pour l'équipement des usines d'incinération d'ordures ménagères de fortes capacités.

Renseignements : CIAT, 01350 Culoz. Tél. : (79) 81.11.11.

### Dans les sociétés

#### Labsystems France

Labsystems France, jeune filiale française du groupe finlandais Labsystems Oy,

commercialise les Finnpiettes à volume fixe, réglable, à déplacement positif, Stepette, Dispenser et embouts universels, le lecteur de plaques Uniskan, la nouvelle ligne d'immuno-enzymologie et l'analyseur de substances mutagènes Mutascreeen.

Renseignements : Labsystems France, 540, avenue du Québec, 91946 Les Ulis Cedex. Tél. : (6) 907.97.50.

### Composés métalliques chez Degussa

La section Produits des Métaux Précieux et Spéciaux de la Degussa vient d'éditer en allemand, anglais, français, espagnol, portugais et japonais une brochure qui donne un aperçu sous forme de tableaux des préparations à base de métaux précieux de la gamme de fabrication Degussa. En ce qui concerne ces préparations, il s'agit de compositions chimiques des éléments argent, or, platine, palladium, iridium, rhodium, ruthénium, osmium et rhénium, compositions qui sont livrées sous forme solide ou en solution. Pour chaque produit, on indique la formule, la masse molaire, le contenu moyen de métaux précieux en pourcentage de poids ainsi qu'un facteur qui permet de convertir les métaux précieux dans la quantité de préparation correspondante.

Renseignements : Degussa AG, Postfach 11 05 33, D-6000 Frankfurt 11.

## Règles de nomenclature pour la chimie organique (Sections A, B et C)

Adaptation française des règles élaborées par la Commission de nomenclature en chimie organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Section A : Hydrocarbures.

Section B : Systèmes hétérocycliques.

Section C : Groupes caractéristiques contenant des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, d'halogènes, de soufre, de sélénium et de tellure.

Un livre de 320 pages édité par la Société Chimique de France.

Membres de la S.F.C. : 80 F.  
Non membres de la S.F.C. : 170 F.

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (7078-60 U Paris), à l'ordre de la Société Française de Chimie.

Pour faciliter la tâche de la Trésorerie, éviter, si possible, la demande d'une facture.



### Note importante

Nous avons le plaisir d'informer nos abonnés qu'après accord avec la librairie **Technisciences**, qui réalise cette rubrique, ils bénéficieront de conditions particulières pour leurs achats. N'omettez donc pas de mentionner votre qualité d'abonné.

**Technisciences**, 103, rue Lafayette, 75010 Paris. Tél. : (1) 285.50.44. Pour le Benelux, s'adresser à S.T.B.C., 12, rue de Neufchâtel, 1060 Bruxelles, Belgique. Tél. : (02) 537.94.74 et 93.90.

### Contemporary Problems in Carbonium Ion Chemistry III Structure and Reactivity, Topics in Current Chemistry, volume 122

Les ions arénium sont formés intermédiairement dans différents types de substitutions électrophiles, et dans quelques autres réactions catalysées par les acides, de composés aromatiques. Durant les vingt dernières années, on a réuni de nombreuses informations sur leur formation, leurs propriétés physiques et leur réactivité. Le livre contient des tableaux sur la RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{19}\text{F}$ , les spectres électroniques, infrarouges et Raman de nombreux ions arénium. Les régularités observées dans la réactivité d'ions arénium ont permis de développer une description quantitative des réarrangements moléculaires comprenant la formation intermédiaire d'ions arénium (par exemple l'isomérisation de composés aromatiques, les réarrangements diénone-phénol) et fourni une meilleure connaissance des réactions de substitution électrophile aromatique.

1984, 270 p.

### Topics in Current Chemistry Volume 123, Structural Chemistry

Les calixarènes.

La synthèse de composés contenant des cavités de la taille d'une molécule ont attiré l'attention de nombreux chimistes ces dernières années et ce domaine de la chimie organique acquiert le statut d'une sous-discipline en expansion. La principale raison de cet intérêt est leur aptitude, parfois démontrée, à former des composés d'inclusion. La revue traite de certains métacyclophanes [ $\text{I}_n$ ] possédant des formes de panier ainsi que des calixarènes.

Complexation du fer par les sidérophores : chimie structurale, chimie en solution et fonction biologique.

Les sidérophores sont des agents chélatants de l'ion ferrique, de faible poids moléculaire, aux propriétés chimiques remarquables et excrétés par les micro-organismes dans des conditions de déficience en fer. Ils apportent des informations importantes sur les mécanismes biologiques impliquant des complexes ferriques des sidérophores : reconnaissance stéréochimique de ces complexes par les récepteurs membranaires. L'électrochimie des sidérophores permet de tirer des conclusions sur les mécanismes possibles de libération du fer par les cellules microbiennes. Les études thermodynamiques et cinétiques permettent de mieux comprendre les mécanismes de transport du fer chez les mammifères et des protéines de stockage.

Isomères de liaison de valence des composés aromatiques.

Cet article passe en revue les travaux des dix dernières années sur les isomères de liaison de valence des composés aromatiques, leurs synthèses et leurs réactions. Il décrit les isomères des composés homoaromatiques, en particulier les dérivés du benzène, et des composés hétérocycliques. Les réactions photochimiques des composés aromatiques perfluoroalkylés fournissent des isomères de liaison de valence avec de bons rendements. L'accent est mis sur la chimie des benzvalènes trifluorométhylés, les thiophènes et les pyrroles de Dewar.

Activité optique naturelle en Raman.

Cet article passe en revue tous les travaux concernant l'étude de l'activité optique vibrationnelle dans les molécules chirales à partir de mesures de petites différences dans l'intensité de la diffusion Raman en lumière polarisée circulaire. Les diverses théories qui ont été proposées afin de relier les caractéristiques stéréochimiques aux observations sont données ainsi que l'ensemble des spectres Raman d'activité optique.

1984, 200 p.

### Topics in Current Chemistry Volume 124, Inorganic Chemistry

Les problèmes des liaisons à deux électrons dans les composés minéraux.

En 1916, Lewis suggéra que les liaisons chimiques étaient réalisées par des paires d'électrons. Une des principales difficultés pour le modèle de Lewis est que, selon Dalton, « tous les composés sont des molécules ». Au vu des millions de composés organiques qui ont été caractérisés, on ne peut contester la validité de l'opinion de Dalton ; cependant c'est à peine

### Directory of World Chemical Producers

Chemical Information Services Ltd. annonce la publication de l'édition 1985/1986 du « Directory of World Chemical Producers ». Cet annuaire des producteurs mondiaux de produits chimiques est multilingue : anglais, français, allemand et espagnol.

Chemical Information Services, P.O. Box 61, Oceanside, N.Y. 11572, U.S.A.



la majorité des composés minéraux. La chimie quantique peut-elle éclaircir la situation ?

Complexes cationiques et anioniques des gaz rares.

L'existence de composés simples des gaz rares a été démontrée pour la première fois en 1962. On a rapidement remarqué que les fluorures et les oxyfluorures des gaz rares avaient des propriétés chimiques et structurales remarquablement semblables à celles des composés halogénés voisins. Bien que le degré de participation des orbitales externes des gaz rares à la liaison ait été l'objet de controverses, la théorie de répulsion de la paire d'électrons de valence qui implique une telle participation s'est avérée être un outil utile dans la prédiction des structures des composés binaires. A présent, la plus grande partie de la chimie connue des gaz rares comprend la formation de divers types d'adducts.

Extraction de métaux de l'eau de mer.

Les océans représentent une source presque inépuisable de matières premières. Environ 80 éléments ont pu être détectés dans l'eau de mer jusqu'à présent; leurs concentrations molaires diffèrent de plus de vingt ordres de grandeur. Les métaux des éléments présents dans les océans font l'objet de cet article.

1984, 140 p.

### **NMR and Macromolécules Sequence, Dynamic, and Domain Structure**

par James C. Randall

Cet ouvrage rend compte des récentes innovations et des développements de l'utilisation de la résonance magnétique nucléaire pour la caractérisation des polymères. Il comprend une introduction sur la RMN des polymères et donne des descriptions détaillées de l'utilisation de cette technique analytique pour obtenir des informations structurales; il couvre la RMN des polymères liquides et solides. Il sera utile à tous ceux qui s'intéressent à la caractérisation des polymères.

1984, 181 p.

### **Methods of Enzymatic Analysis 3<sup>e</sup> édition, vol. IV : Enzymes 2 : Esterases, Glycosidases, Lyases, Ligases**

par H. U. Bergmeyer

Ce volume poursuit la description détaillée des mesures d'activités enzymatiques, commencée dans le volume III. Il traite des estérases, glycosidases, lyases et ligases. Pour ces enzymes, les méthodes ont été considérablement améliorées ces dernières

## **Incendie et Produits Chimiques**

par A. Vallaud et R. Damel

préface de M. le Professeur Le Moan  
membre de l'Académie Nationale de Pharmacie

Édité par la Société Alpine de Publications,  
46, cours de la Libération, 38100 Grenoble.

De par la place de plus en plus grande prise par les produits chimiques dans la genèse, les développements et les conséquences des incendies et des explosions dans le domaine industriel urbain et même domestique et aussi dans le choix des moyens propres à les prévenir et à les combattre, l'ouvrage «Incendie et produits chimiques» arrive à point pour donner à tous les intéressés un ensemble d'informations pratiques pour les aider à prévenir les incendies et les explosions où sont impliqués les produits chimiques et à limiter leurs dangers et leurs dommages vis-à-vis des personnes et des biens.

Les auteurs, A. Vallaud et R. Damel, ayant publié de nombreux documents (ouvrages, articles...) dans le domaine de la Sécurité, étaient tout à fait compétents pour réaliser ce travail.

L'ouvrage est divisé en deux parties :

La première est consacrée à la connaissance de l'incendie et du risque toxicologique qui lui est associé. Elle constitue un rappel des principales données générales et définitions en matière d'incendie, d'explosion et de toxicologie. On tient compte également des risques spécifiques de certains produits chimiques lors de leur dégradation thermique. Compte tenu de leur diversité et de leurs innombrables applications, les matières plastiques font l'objet d'un chapitre spécial. Il en est de même pour les insecticides, anticryptogamiques et fongicides à caractère toxique utilisés en agriculture sans omettre les risques de dégradation thermique des engrais eux-mêmes.

La seconde partie est réservée aux mesures techniques destinées à prévenir le risque toxicologique défini dans la première partie. On a été ainsi amené à traiter du dépistage des produits agressifs, de la détection des fumées, du choix des matériaux et éléments de construction, du compartimentage et des issues de secours, de la protection des structures et de l'évacuation des fumées et des gaz chauds. Une mention particulière est réservée aux dispositifs de protection individuelle.

Afin d'assister les lecteurs dans le choix des travaux à consulter pour obtenir des renseignements plus particulièrement précis, on a rassemblé à la fin de chaque chapitre des références récentes lesquelles, sans devoir constituer une bibliographie complète de la matière exposée, sont de nature à apporter des éléments utiles pour résoudre tels ou tels problèmes qui peuvent se poser dans la vie industrielle et domestique.

En annexe à certains chapitres figure une liste des fabricants, installateurs ou fournisseurs des matériels concernés.

D'un format (21/29,7) et d'une présentation bien adaptés, écrit dans un style agréable, agrémenté de schémas et de nombreux tableaux très explicites, ce nouveau manuel est appelé à rendre de grands services à tous ceux qui, à un titre quelconque, sont intéressés à la prévention des accidents et des incendies et à l'amélioration des conditions de travail ou à la protection de l'environnement : directions d'entreprise, sociétés d'ingénierie, architectes, ingénieurs de fabrication et d'entretien, direction départementale des services d'incendie et de secours, spécialistes de l'hygiène et de la sécurité, médecins du travail, chercheurs des laboratoires publics et privés, membres de comités d'hygiène et de sécurité et des conditions de travail.

Pour la prochaine édition, un point demanderait à être amélioré. Tout ce qui comporte, dans les schémas, des mécanismes réactionnels serait à revoir : processus de combustion, dégradation des matières plastiques.

Par ailleurs, la nomenclature de beaucoup de composés décrits dans les tableaux serait aussi à modifier.

Malgré ces remarques, cet ouvrage sera un instrument très utile pour tous ceux qui s'intéressent à la sécurité incendie.

146 p., 120 figures et tableaux.

années. Ainsi, les résultats obtenus dans la détermination de l'activité amylasique ne sont plus affectés par les variations de composition et de qualité du substrat; des méthodes commodes de routine pour la détermination de l'activité lipasique sont maintenant au point. Tous les chapitres sont présentés de la même manière; il s'ensuit une clarté et une uniformité dans la nomenclature, les symboles et les unités qui permettent au chercheur même peu expérimenté de travailler selon les protocoles donnés. L'ensemble des volumes III, IV et V est de loin la revue la plus générale des méthodes de détermination des activités enzymatiques actuellement disponibles.

1984, 426 p.

### **Quantitative Column Liquid Chromatography**

#### **A survey of Chemometric Methods**

par S. T. Balke

Les méthodes de traitement des données en chromatographie liquide ont proliféré avec le développement de la chromatographie assistée par microprocesseur et les chercheurs d'aujourd'hui sont soumis à une avalanche d'informations quantitatives due aux changements rapides des logiciels. Ce livre aide le chercheur à obtenir des résultats quantitatifs utiles par une évaluation systématique et mathématique des données obtenues. L'auteur présente une approche globale de la HPLC et de la chromatographie d'exclusion, détaillant les points communs, les différences et les synergismes, permettant ainsi à l'expert en HPLC d'appliquer ses compétences en chromatographie d'exclusion et vice-versa.

1984, 300 p.

### **Chromium Oxidations in Organic Chemistry**

#### **Reactivity and Structure, Concepts in Organic Chemistry, vol. 19**

par G. Gainelli et G. Cardillo

Ce livre présente un résumé détaillé et actuel de l'oxydation par le chrome (VI) de tous les groupes fonctionnels organiques importants. Bien que quelques aspects mécanistiques de l'oxydation soient brièvement discutés, l'accent est mis sur l'utilisation des divers réactifs à Cr (VI) en synthèse organique. Ainsi, la préparation des réactifs les plus importants donnée dans la littérature est expliquée en détail. Les auteurs illustrent aussi l'ouvrage d'exemples avec des descriptions exactes des conditions expérimentales, permettant au chimiste de reproduire facilement les résultats. Un grand nombre de résultats

## **La chimie en Europe \***

Il s'agit d'une étude réalisée par le Bureau d'Économie Théorique et Appliquée (BETA) de l'Université Louis Pasteur à Strasbourg qui s'intègre dans le cadre du programme FAST (Forecasting and Assesment in the field of Sciences and Technology) de la Commission des Communautés Européennes. Ce programme a pour but de contribuer à la définition des priorités à long terme de la recherche-développement communautaire et par cela au développement d'une politique cohérente de la science et de la technologie.

Le groupe de travail \*\* a interrogé, et écouté, un grand nombre de personnes engagées dans le domaine, tant universitaires qu'industriels.

Sans se prétendre exhaustif, le rapport a voulu cerner les « tendances fortes » qui orienteront la chimie européenne dans la fin de ce siècle.

Le travail qui a été effectué, pour très consciencieux qu'il soit, n'a cependant pas échappé à une difficulté rarement évitée dans ce genre d'entreprise : celle de ne pas privilégier excessivement la notion de « mutation technologique », fort à la mode et qui apparaît souvent comme le dénominateur commun, clé de toute prévision technico-économique.

C'est ainsi que les trois chapitres les plus volumineux du livre sont consacrés respectivement à la chimie du C<sub>1</sub> (mais en fait du charbon), aux biotechnologies, aux matières plastiques (ce dernier chapitre étant surtout l'objet d'un vaste développement sur les « composites »). Qui plus est, dans une large mesure, le travail, exécuté autour de l'année 1980, reflète la sensibilité d'une époque précise. Si ce qui est dit, par exemple, de la chimie du charbon est techniquement exact, il est certain que la formulation qui serait faite aujourd'hui des perspectives dans ce domaine serait bien différente.

L'emploi de la mutation technologique comme variable explicative essentielle conduit à sous-représenter dans l'analyse les possibilités futures qu'offrent les techniques « classiques » utilisées aujourd'hui. Dans une certaine mesure, on ressent, à la lecture de l'ouvrage, que ces technologies ont le défaut d'être « dominantes », comme l'idéologie du même nom !

C'est ainsi, par exemple, que lorsque l'auteur du chapitre sur les biotechnologies aborde l'analyse de divers freins à leur développement, il cite essentiellement les

## **Dictionnaire de l'Hygiène, de la Sécurité, des Conditions de Travail**

**H. Lefebvre, IDEF, CEFSE**

**Société Alpine de Publications, Grenoble, 1983**

La plupart des salariés de l'entreprise n'ont de la sécurité qu'une connaissance réduite, voilà pourquoi, entre autres, les erreurs sont commises et des accidents se produisent. Leurs connaissances, en matière de conditions de travail, indissociables de la sécurité, sont souvent malheureusement assez sommaires.

Or il est nécessaire, pour tout cadre, tout agent de maîtrise, tout membre du CHSCT, tout ouvrier, de bien connaître des principes et règles élémentaires.

Il ne peut être question de consulter chaque fois la législation fort complexe. Le « Dictionnaire de l'hygiène, de la sécurité, des conditions de travail » ne prétend pas remplacer le code du travail, les arrêtés, les règlements, les normes auxquels il faudra se référer mais il répond sommairement à la plupart des questions qui se posent dans les entreprises aux dirigeants et aux salariés.

Cet ouvrage, qui donne la définition et les explications de 777 mots ou expressions

difficultés inhérentes aux biotechnologies elles-mêmes, sans aborder clairement le fait que les obstacles peuvent venir tout simplement du progrès des technologies « classiques », voire de blocages politiques (en clair : oxyde de propylène biotechnologique de Cetus comparé au procédé ARCO; fructose face au saccharose des betteraviers).

Un autre chapitre est consacré à la possibilité de l'émergence future d'une « chimie de la fonction ». Présentée comme nouvelle (comme celle d'ailleurs des composites) l'idée ne l'est en fait pas. Il ne s'agit au fond que de la mise au goût du jour d'un effort toujours observé de la part de la fonction commerciale des entreprises, pour substituer à la vente d'un produit banalisé, toujours difficile, la vente d'un « service personnalisé » autant que possible soustrait aux contraintes de la concurrence. Si l'idée marche assez bien pour les produits de consommation finale, on sait bien qu'il n'en va pas de même pour les biens intermédiaires. Ceux-ci sont achetés par des utilisateurs compétents et dans un but bien précis. Certes, la fonction technico-commerciale n'est pas absente de la chimie de base, mais elle n'est pas nouvelle non plus et on voit bien comment elle pourrait révolutionner le fonctionnement des entreprises chimiques à l'avenir.

Un dernier chapitre, enfin, traite de l'emploi et, ce faisant, tente d'esquisser une voie qui pourrait faire de la chimie une créatrice nette d'emploi dans les années qui viennent. Il va presque sans dire que depuis que ces pages ont été écrites, les événements ont montré à quel point les contraintes économiques immédiates sont présentes et incontournables. A plus long terme, les industries chimiques pourront-elles être au cœur de l'expérimentation de nouvelles formes d'organisation industrielle susceptibles d'assurer des créations nettes d'emplois ? Il est permis de rêver à une généralisation de productions biotechnologiques décentralisées; on peut penser aussi qu'une chimie de la fonction multiplierait les postes de vendeurs habiles; tout ceci, pour être crédible, aurait dû être accompagné de quelques arguments raisonnablement chiffrés. L'auteur, au demeurant, a bien senti la fragilité de sa thèse, mais il en tire une conclusion bien peu à la mode aujourd'hui : ... « Le diagnostic établi ouvre des perspectives contradictoires en matière d'emploi; il appelle surtout la définition des mesures spécifiques de la part des Pouvoirs publics ».

\* Éditeur : *Economica*, 49, rue Héricart, 75015 Paris.

\*\* Ce groupe de travail comprenait, sous la direction de Patrick Cohendet : Bernard Ancori, Jean Arrous, Patrice Brendle, Ragip Age, Jean-Luc Gaffard, Jean-Marc Heraud, Bernard Munsch, Ehud Zuscovitch.

usuels assorties de conseils, est aussi un outil de travail et de formation. C'est pourquoi, dans les définitions, des mots sont écrits en italique. Ces mots sont alors à consulter pour préciser le sens des définitions. Ainsi, de proche en proche, selon une démarche pédagogique, le mot ou l'expression sur lequel on désire une explication, est cerné dans sa totalité.

Néanmoins, quelques critiques peuvent être formulées : certaines définitions sont manifestement trop sommaires car à vouloir trop simplifier on néglige l'essentiel. A titre d'exemple en se cantonnant aux produits chimiques, l'hexane est seulement décrit comme un produit inflammable sans mention de sa puissante neurotoxicité périphérique (polynévrite). De même, pour le méthanol n'est pas signalée son action spécifique sur la vue, tandis que l'isopropanol est décrit comme nocif, alors qu'aucune définition de ce terme n'est donnée. Certaines définitions sont aussi à revoir : ainsi le chlorobenzène n'est pas un gaz très toxique, mais plutôt un liquide irritant doué d'autotoxicité.

Bien entendu, il a fallu se limiter à l'essentiel et au plus usuel, mais dans le cadre d'un dictionnaire, il est aussi essentiel de ne jamais s'éloigner des réalités scientifiques.

Il faut bien reconnaître que le « Dictionnaire de l'hygiène, de la sécurité, des conditions de travail » vient combler un vide dans un domaine où, pourtant, la littérature ne manque pas, mais il devra encore être amélioré pour une prochaine édition, sous peine de ne pas atteindre les objectifs qu'il s'est louablement fixés.

expérimentaux sont donnés sous forme de tableaux et montrent ainsi le domaine d'application de ces réactions.

1984, 290 p.

### Polymer Chemistry The Basic Concepts

par Paul C. Hiemenz

Ce livre fournit une revue approfondie des réactions des polymères et insiste sur le comportement en masse; il décrit les propriétés des solutions et les propriétés mécaniques globales; il inclut plus de 50 problèmes et leurs solutions. Il est destiné aux étudiants en chimie physique et organique, en sciences des matériaux, en biochimie et biologie moléculaire.

1984, 752 p.

### Coatings on Glass

par H. K. Pulker

Le verre peut être produit par un grand nombre de méthodes. Le procédé de fabrication et la composition chimique déterminent la résistance d'un verre particulier à son environnement. Il y a aussi différents procédés de finissage de la surface vitreuse et ceci, avec les facteurs précédemment évoqués, détermine les caractéristiques de surface. En plus des verres minéraux, les verres organiques et les matériaux plastiques sont étudiés.

Aujourd'hui, on choisit de préférence deux groupes de méthodes pour la production de films minces : la déposition chimique de vapeur sous vide; dans ce dernier cas, les trois technologies principales sont par jet, par évaporation et par métallisation sous vide poussé par ions. L'expérience de l'auteur lui permet de donner de nombreux conseils sur les moyens d'obtenir un vide avec l'atmosphère de gaz résiduel souhaitée par utilisation des techniques de vide appropriées.

L'auteur a également étudié les propriétés mécaniques et optiques des films ainsi que les méthodes de mesure de l'épaisseur des films et les méthodes de calcul qui permettent le développement des systèmes complexes de films. Des calculs précis et des mesures extrêmement précises sont à la base de la production de films minces dans les systèmes de revêtements contrôlés par ordinateur. Les applications des films minces ont aussi une place importante dans ce livre.

1984, 484 p.

# Manifestations diverses

## Symposium international sur l'hydrogène dans les métaux

Il est organisé, à Belfast (Irlande), du 26 au 29 mars 1985, sous le patronage de l'Institute of Physics, de la Society of Chemical Industry, de la Royal Society of Chemistry, de la Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, de l'International Association for Hydrogen Energy.

Renseignements : Dr F. A. Lewis, Chemistry Department, David Keir Building, The Queen's University of Belfast, Belfast BT9 5AG, Irlande du Nord.

## Cours et séminaires du Professeur J.-M. Lehn au Collège de France

Sur le thème *Processus de transfert de phase et de transport*, les cours du Professeur J.-M. Lehn auront lieu à 9 h 30, aux dates ci-dessous et seront suivis, à 10 h 45 des séminaires suivants :

**Vendredi 1<sup>er</sup> mars 1985 (6<sup>e</sup> séminaire)**  
Prof. A. I. Popov (Michigan State University) :

*Étude de complexes macrocycliques par RMN multinucléaire.*

**Vendredi 22 mars 1985 (7<sup>e</sup> séminaire)**  
Prof. P. Sinaÿ (Université d'Orléans) :

*Base moléculaire de l'activité anticoagulante de l'héparine.*

Lieu : amphithéâtre de chimie, Collège de France, 11, Place Marcelin Berthelot, Paris (5<sup>e</sup>).

## Séminaires de chimie organique

Ils auront lieu à l'Institut de Chimie (Petit amphithéâtre), à 10 h 30, à Strasbourg.

**Vendredi 1<sup>er</sup> mars 1985**, Dr A. Ruttimann (Hoffmann-La-Roche, Bâle) :

*Recent Progress in the Synthesis of Vitamin K.*

**Vendredi 8 mars 1985**, Prof. Dr Reiner Luckenbach (Beilstein Institut, Francfort-sur-Main) :

*The value and Significance of the Beilstein Handbook of Organic Chemistry.*

**Vendredi 15 mars 1985**, Prof. Dr G. Quinkert (Francfort-sur-Main) :  
*Synthesis of Large-Sized Lactones from Simple Phenols.*

**Vendredi 22 mars 1985**, Prof. D. Arigoni (ETH-Zürich) :

*Réaction d'insertion de soufre par des systèmes biologiques : Biotine et acide lipoïque.*

## Séminaire de l'École Normale Supérieure

Les réunions ont lieu dans la salle P<sub>1</sub> (premier étage) du Laboratoire de chimie (24, rue Lhomond, Paris 5<sup>e</sup>), à 17 heures.

**Mardi 5 mars 1985**, Prof. R. Luckenbach : (Francfort-sur-le-Main, R.F.A.) :

*The value and significance of the Beilstein handbook of organic chemistry.*

## Séminaires de chimie minérale de l'Institut de Chimie Moléculaire d'Orsay

Les séminaires se tiennent à l'Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, Bâtiment 410, dans la salle des conférences de l'Institut, à 16 h 30.

**Mercredi 6 mars 1985**, Dr B. Gillon (Laboratoire L. Brillouin) :

*Étude de radicaux libres organiques, par diffraction de neutrons polarisés.*

**Mercredi 27 mars 1985**, Pr R. Guillard (Université de Dijon) :

*Sur les complexes porphyriniques à liaisons métal-carbone et métal-métal.*

## Formation en minéralogie appliquée

Cette réunion est organisée par la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie le jeudi 14 mars 1985.

Renseignements : S.F.M.C., Tour 16, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 336.25.25, poste 50.66.

## Les menthes en France, aspects scientifique, économique et industrielle

Ce Colloque se tiendra à Lyon, à l'Université Claude Bernard, les 20 et 21 mars 1985. Parmi les thèmes retenus par le Comité scientifique :

- Biosynthèse et stockage des huiles essentielles, génie des procédés d'extraction, analyse des composants.

- Utilisation industrielle et transformation des huiles essentielles.

Renseignements : Secrétariat du Colloque, G. Bertholon, Université Claude Bernard, Bât. 305, 43, boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex. Tél. : (7) 889.81.24 poste 41.69.

## Journées européennes des composites

Les 20 et 21 mars 1985 se tiendront, à Paris, au Palais des Congrès, les XX<sup>e</sup> Journées européennes des composites organisées par le Centre de Documentation du Verre Textile et des Plastiques renforcés.

Cette manifestation sera l'occasion de faire le point technique et économique d'un sous-ensemble du secteur des matières plastiques qui continue de connaître une évolution relativement favorable puisque son taux moyen annuel de croissance entre 1970 et 1983 a été de 6,5 % en Europe de l'Ouest et représente maintenant, pour cette zone, une production de plus de 700 000 tonnes.

S'il s'agit d'un domaine d'où le sensationnel n'est pas exclu (fibres de carbone et plus exotiques encore : bore, etc.); il demeure néanmoins, pour l'essentiel, aujourd'hui l'apanage de produits très classiques : fibres de verre pour le renforcement, polyesters et époxy pour les matrices. Il est même intéressant de noter qu'on observe actuellement dans ce domaine une percée des phénoliques renforcés, mis en œuvre il est vrai par des techniques nouvelles comme la pultrusion.

Les exposés techniques qui seront donnés à l'occasion de ces Journées aborderont naturellement l'évolution des diverses



# **enspm**

**FORMATION  
INDUSTRIE**

## **INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE**

### **SÉMINAIRES PROCÉDÉS GÉNIE CHIMIQUE POUR INGÉNIEURS**

#### **LES RÉACTEURS CHIMIQUES : conception-calcul-mise en œuvre**

**LYON-SOLAIZE, 11-15 MARS 1985**

Cinq études de cas industriels en catalyse homogène catalyse de contact et absorption prenant en compte, en particulier, les limitations diffusionnelles et les phénomènes thermiques.

Dans chaque cas : choix du type de réacteur, calcul et dimensionnement par extrapolation à l'échelle industrielle des résultats obtenus au laboratoire et en pilotes, évaluation économique.

#### **DISTILLATION SUR SIMULATEUR**

**BERRE, 23-27 SEPTEMBRE 1985**

Le comportement opérationnel des colonnes de distillation industrielles : critères d'optimisation, systèmes de régulation et stratégies de contrôle.

#### **MÉTHODES ET TECHNIQUES ANALYTIQUES APPLIQUÉES AUX HYDROCARBURES ET A LEURS DÉRIVÉS**

**LYON-SOLAIZE, 25-29 NOVEMBRE 1985**

Les outils de l'analyse face au suivi des performances et à l'évolution des procédés.

Le contrôle de qualité et les techniques d'analyse par classes de produits : gaz, essences, kérosènes, gazoles, distillats, résidus.  
Méthodologie de l'analyse et perspectives.

#### **LES CATALYSEURS DANS L'INDUSTRIE DU RAFFINAGE ET DE LA PÉTROCHIMIE**

**RUEIL, 2-6 DÉCEMBRE 1985**

Procédés et choix des formules catalytiques, propriétés des catalyseurs.  
Mise en œuvre, exploitation et suivi des performances des catalyseurs industriels : précautions à prendre lors du démarrage et des régénérations, suivi et maintien de l'activité et de la sélectivité, causes de vieillissement et mécanismes d'empoisonnement.  
Adaptation et évolution des catalyseurs et des procédés.

**ENSPM/FORMATION INDUSTRIE**

B.P. n° 311

**92506 RUEIL-MALMAISON CEDEX**

**Tél. : (1) 752.64.54**

techniques, l'aspect technico-économique de la compétition composites/aciers légers et, naturellement, les perspectives d'emploi dans le vaste marché que constitue l'automobile.

De plus amples renseignements peuvent être obtenus au Centre de Documentation du Verre Textile, 65, rue de Prony, 75854 Paris Cedex 17. Tél. : (1) 763.12.59.

#### **3° Colloque AGREPI : Les explosions de vapeurs inflammables**

Après L'électricité statique et Les explosions de poussières, l'AGREPI Normandie organise son 3° Colloque qui porte cette fois sur : Les explosions de vapeurs inflammables et les moyens intégrés pour éviter l'explosion. Ce colloque aura lieu, le 21 mars 1985, à Oril Bolbec (76). Les droits d'inscription s'élèvent à 350 F, déjeuner compris.

Les inscriptions sont à adresser à : M. Jean Prokop, Usine Good Year, 7015 X, 76080 Le Havre Cedex.

#### **Traitements de surfaces : SITS 85**

Le 10° Salon international des traitements de surfaces et finition industrielle se tiendra, du 15 au 20 avril 1985, au CNIT à Paris.

Renseignements : SEPIC/SITS 85, 17, rue d'Uzès, 75002 Paris. Tél. : (1) 233.88.77.

#### **3° Colloque européen sur l'amélioration de la récupération du pétrole**

Le Colloque se déroulera au Sheraton Roma Hotel, à Rome, du 16 au 18 avril 1985. Différents thèmes sont au programme : procédés chimiques, écoulement des fluides dans les milieux poreux, injection d'eau et de gaz non miscible.

Langues officielles : anglais, français et italien (avec traduction simultanée).

Renseignements : Studio EGA Srl, Viale Tiziano 19, 00196 Rome, Italie.

#### **Transferts d'électrons dans les systèmes biologiques et leurs modèles :**

Ces Journées, organisées par la Société Française de Biophysique, seront

consacrées principalement à la relation entre la dynamique et la structure des assemblages. Elles se tiendront à Gif-sur-Yvette, les 25 et 26 avril 1985.

Renseignements: M. P. Mathis, CEN de Saclay, DB - SBPH/91191 Gif-sur-Yvette.

### Rencontre S.F.T. 1985

Pour son 25<sup>e</sup> anniversaire, la Société Française des Thermiciens consacrera son Congrès annuel à la thermique: une nouvelle frontière de la technologie. En effet, son objectif est de mettre en évidence l'importance de la thermique pour le progrès technologique dans tous les secteurs industriels, en soulignant les sauts technologiques réalisés grâce à la thermique et les progrès potentiels liés aux efforts de recherche supplémentaires.

Ce congrès se tiendra à Sophia Antipolis, les 9 et 10 mai 1985, sous le patronage de M. Curien, Ministre de la Recherche et de la Technologie, et sera organisé avec le concours de l'AFME, d'Armines, de la société Bertin et de l'Université de Nice. Il cherchera à réunir, pendant deux jours, quelques centaines de décideurs techniques de tous les secteurs industriels, dans lesquels la thermique intervient, ainsi que les représentants des organismes publics, des administrations concernés par l'effort de recherche dans ce domaine.

Renseignements: Société Française des Thermiciens, 3, rue Henri Heine, 75016 Paris. Tél.: (1) 524.46.14.

### Journées de calorimétrie et d'analyse thermique

Les prochaines Journées de calorimétrie et d'analyse thermique JCAT 1985, organisées par l'Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique conjointement avec l'Association Italienne de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, se tiendront, les 20, 21 et 22 mai 1985, à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc à Montpellier.

Les thèmes principaux seront:

- Calorimétrie aux interfaces, en solution et complexation d'organométalliques.
- Calorimétrie et analyse thermique appliquées aux domaines biologique et pharmacologique.
- Thèmes libres.

Les personnes désirant présenter une communication doivent envoyer leur titre avec un résumé d'une dizaine de lignes, qui sera soumis au Comité de lecture (préciser le mode préféré de présentation, orale ou par affiches). Le texte définitif de la communication devra parvenir au secrétariat avant le: 30 mars 1985. Les communications orales se feront en français ou en anglais.

Pour tous renseignements: S. Partyka et M. Lindheimer, Laboratoire de physico-chimie des systèmes polyphasés, LA 330, C.N.R.S., Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon, 34060 Montpellier Cedex. Tél.: (67) 63.91.44, poste 321 ou 240.

### III<sup>e</sup> Séminaire infrarouge à transformée de Fourier

Ce III<sup>e</sup> séminaire, organisé par Bruker, se tiendra, du 20 au 23 mai 1985, au Liebfrauenberg près de Wissembourg (arrivée au Liebfrauenberg le dimanche 19 mai au soir).

Le montant de la participation au Séminaire a été fixé à 2 372 F TTC, et comprend: les frais d'inscription, l'hébergement et les repas pendant la durée du séminaire, le transport par car de la gare de Strasbourg au Centre de rencontres du Liebfrauenberg.

Pour tout renseignement complémentaire, veuillez contacter le: Secrétariat Séminaire IR FT Bruker, Sadis Bruker Spectrospin, 34, rue de l'Industrie, B.P. N. 67160 Wissembourg. Tél.: (88) 94.98.77.

### Biotech 85 Europe

Cette Conférence internationale et l'exposition auront lieu à Genève (Suisse) du 21 au 23 mai 1985.

Renseignements: Online Conference Ltd., Pinner Green House, Ash Hill Drive, Pinner HA5 2AE, Middlesex, Royaume-Uni.

### Congrès international sur la corrosion biologique

Ce Congrès international, organisé par la National Association of Corrosion Engineers, se tiendra à Washington (U.S.A.), du 10 au 12 juin 1985.

Renseignements: Meetings Department, NACE, P. O. Box 218340, Houston, Texas 77218, U.S.A.

### Spectroscopie des espèces isolées en matrice

Ce 5<sup>e</sup> Colloque international, associé au C.N.R.S. et patronné par la Division Chimie physique de la S.F.C., aura lieu du 8 au 12 juillet 1985, à l'Abbaye de Fontevraud.

Renseignements, propositions de communications, préinscriptions, auprès de Mme L. Abouaf, Photophysique moléculaire, Centre universitaire, Bât. 213, 91405 Orsay.

### MariChem 85

MariChem 85 se déroulera à Londres, au Kensington Exhibition Centre, du 25 au 27 juillet 1985.

## Enseignement de Toxicologie Fondamentale et Industrielle

Le CNAM de Paris (Chaire d'Hygiène et de Sécurité du Travail organise, de mars à mai 1985 (18-22 mars, 15-19 avril, 13-15 mai), un enseignement de toxicologie fondamentale et industrielle. (Responsables scientifiques: A. Picot et R. Albrecht). Cet enseignement concerne tous ceux qui s'intéressent à l'acquisition de connaissances de base en toxicologie et plus particulièrement en toxicologie industrielle. Il s'adresse à des ingénieurs, chercheurs et techniciens des industries chimiques ou de la recherche publique, ainsi qu'aux ingénieurs et chargés de sécurité, ergonomes, médecins du travail et membres des C.H.S.C.T.

### Principaux thèmes traités.

- Réactualisation des connaissances de base (chimie, biochimie...).
- Les produits industriels: leur destinée dans l'organisme.
- Les principaux aspects de la toxicité (organo-toxicité, génotoxicité, immunotoxicité...).
- Les risques toxiques sur les lieux et en situation de travail.
- L'évaluation, le contrôle et la prévention du risque en milieu industriel.

Pour tous renseignements, s'adresser à la Chaire d'Hygiène et de Sécurité du Travail du CNAM: 292, rue Saint-Martin, 75141 Paris cedex 03.



Les conférences seront consacrées, entre autres, aux problèmes de législation et réglementation, de protection de l'environnement, de transport et de stockage, de sécurité, etc.

Renseignements: Brian Singleton, Mari-Chem Secretariat, 2 Station Road, Rickmansworth, Herts. WD3 1QP (Royaume-Uni).

### 1<sup>re</sup> Conférence européenne sur la spectroscopie biomoléculaire

Cette 1<sup>re</sup> Conférence se déroulera du 1<sup>er</sup> au 5 septembre 1985, à Reims. Elle est patronnée par l'INSERM.

Renseignements: Prof. M. Manfait, UER de pharmacie, Spectroscopie biomoléculaire, 51096 Reims Cedex. Tél.: (26) 06.26.13, poste 374.

### École d'été méditerranéenne sur les états de surface et la liaison chimique

La 6<sup>e</sup> École aura pour thème: Interfaces et transport de matière. Elle se tiendra à Salamanque (Espagne) du 2 au 10 septembre 1985.

Parmi les aspects abordés:

- Généralités sur les interfaces: solide-solide, solide-liquide, membranes, etc.
- Méthodes d'étude: SEXAFS, XPS, UPS, rayons X rasants, etc.
- Applications: diffusion dans une membrane, polymères greffés, enzyme greffée sur support solide, migration dans les zéolithes, etc.

Prix prévisionnel approximatif: 2 500 F (cours, logement et repas).

Renseignements: J.-P. Crousier, École d'Été Méditerranéenne, Université de Provence, 13331 Marseille Cedex 3.

### GECO XXVI

La réunion du XXV<sup>e</sup> GECO (Groupe d'Études de Chimie Organique) s'est tenue à Liebfrauenberg (Bas-Rhin) du 2 au 7 septembre 1984. Plus de 70 universitaires et industriels français et étrangers y ont participé.

Le GECO XXVI se déroulera au Centre Paul Langevin, à Aussois (près de Modane), du 1<sup>er</sup> au 6 septembre 1985. Il sera organisé par le Comité suivant: M. Golfier (Orsay), G. Jeminet (Clermont), A. A. Pavia (Avignon), J. P. Pradere (Nantes), J. Streith (Mulhouse).

Les candidatures à la participation au GECO

XXVI devront être adressées avant le 1<sup>er</sup> mars 1985 au Prof. A. A. Pavia, Laboratoire de chimie bioorganique, Faculté des Sciences, 33, rue Pasteur, 84000 Avignon.

Il est rappelé que la participation au GECO intéresse principalement les docteurs exerçant une activité de recherche dans les Universités, au C.N.R.S., ou dans l'industrie et qu'elle implique l'engagement d'être présent pendant toute la durée de la réunion et de loger dans le lieu où se déroule la session.

A partir de 1985, le Comité d'organisation disposera chaque année d'une somme lui permettant de prendre à sa charge les frais de participation de deux personnes. Cette aide sera attribuée par le Comité d'organisation à deux parmi les plus jeunes des participants. Il suffira pour en bénéficier que les candidats en fassent la demande, en la justifiant brièvement, lors du dépôt de leur candidature.

### X<sup>e</sup> Colloque Franco-Polonais sur la catalyse

Ce colloque se déroulera à l'Université de Caen, du mardi 10 au vendredi 13 septembre 1985. Il fait suite à celui tenu à Varsovie en 1983.

Le thème du Colloque est centré sur l'évolution du système catalytique: activation, désactivation. Il comprend des études fondamentales et appliquées qui seront développées sous divers aspects, tels:

- a) Période d'induction dans les réactions (polymérisations, cyclisations,...), formation d'un polymère superficiel actif.
- b) Adaptation du solide ou de la surface à la composition du mélange réactionnel (oxydation, catalyse sur métaux et sulfures).
- c) Effet de l'addition au mélange réactionnel de substances permettant de modifier l'activité et la sélectivité.
- d) Désactivation par cokage, influence de la vapeur d'eau ou du dépôt de substances contenues dans la charge.
- e) Évolution en cours de réaction des catalyseurs solubles et greffés.

Pour tous renseignements, s'adresser à J. C. Duchet, Laboratoire de catalyse, I.S.M.R.A., Université de Caen, 14032 Caen Cedex. Tél.: (31) 94.81.40, poste 3553.

### 6<sup>e</sup> Colloque de biologie prospective

Le 6<sup>e</sup> Colloque international de biologie prospective aura lieu du 30 septembre au 4 octobre 1985, à Pont-à-Mousson (France).

Une importante exposition internationale de matériel (5 000 m<sup>2</sup>) regroupera plus de 180 exposants.

Renseignements: Colloque de biologie prospective, 30, rue Lionnois, B. P. 292, 54005 Nancy Cedex (France). Tél.: (8) 335.03.62.

Date limite d'inscription: 30 juin 1985.

Date limite d'envoi des résumés: 15 mars 1985.

### Colloque international sur les mécanismes de concentration de l'uranium

Ce Colloque de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie est organisé, conjointement avec le Centre de Recherches sur la Géologie de l'Uranium, du 1<sup>er</sup> au 4 octobre 1985, à Nancy.

Renseignements: S.F.M.C., Tour 16, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05. Tél.: (1) 336.25.25, poste 50.66.

### II<sup>e</sup> Journées françaises des cristaux liquides

Ces Journées se tiendront au Touquet, du 1<sup>er</sup> au 4 octobre 1985.

Renseignements: M. Marc Warengem, Dynamique des cristaux moléculaires, UST Lille, Bât. P 5, 59655 Villeneuve d'Ascq. Tél.: (20) 91.92.22, poste 22.12.

### Technologies des surfaces. Congrès internationaux et Exposition

Placés sous le patronage de l'International Union for Surface Finishing, le 3<sup>e</sup> Congrès Surtec et l'exposition se tiendront à Berlin, du 7 au 9 octobre 1985, parallèlement au 1<sup>er</sup> Interfinish de l'Europe.

Renseignements: Company for Exhibitions, Fairs and Congresses, M3/Surtec, Postfach 19 17 40, D-1000 Berlin 19.

### ECASIA 85

ECASIA 85, la Conférence européenne sur les applications des analyses de surfaces et d'interfaces, aura lieu du 14 au 18 octobre 1985 à Veldhoven, Pays-Bas. La manifestation est placée sous le patronage de la Royal Chemical Society (Grande-Bretagne), la Société Chimique Royale des Pays-Bas, les Groupes SCADEG, ESCA et Auger (UKES-CAUG). La Société Allemande du Vide, la Gesellschaft Deutscher Chemiker, le Forum



SIMS, et le Groupe Surfaces et films minces de l'Institute of Physics.

Renseignements : QLT Convention Services, Keizersgracht 792, 1017 EC Amsterdam, Pays-Bas.

### Conférence mondiale sur les huiles et corps gras

Consacrée aux nouvelles technologies qui apparaissent dans l'industrie des huiles et corps gras, cette Conférence mondiale de l'AACS (American Oil Chemists' Society) se tiendra au Palais des festivals de Cannes, du 3 au 8 novembre 1985.

Renseignements : AACS, 508 S Sixth St., Champaign, IL 61820, U.S.A.

### ChemAsia 85

Le 4<sup>e</sup> Salon international ChemAsia et la Conférence se tiendront à Singapour, du 2 au 5 décembre 1985. L'exposition sera consacrée aux produits, génie chimique, procédés, équipements de laboratoire, contrôle de la pollution, sécurité...

Renseignements : Mike Eaton, Chatsworth House, 59 London Road, Twickenham, Middx, TW1 3SZ, Royaume-Uni.

### Eurocon 86

Un appel aux communications est lancé pour la 7<sup>e</sup> Conférence européenne sur l'électronique qui se tiendra à Paris du 21 au 23 avril 1986. La Conférence traitera en particulier de l'évolution présente et future de la Technologie (spécialement dans le domaine des matériaux, du traitement des matériaux de la physico-chimie et de la biochimie associées, de la conception assistée par ordinateurs correspondante). Les résumés des communications proposées devront être envoyés en 4 exemplaires, en anglais, avant le 1<sup>er</sup> juin 1985.

La manifestation est organisée par la SEE (Société des Électriciens, des Électroniciens et des Radioélectriciens), la Section française de l'IEE et le Groupement des Industries Électroniques. Elle est également

placée sous le patronage de la Convention des Sociétés d'Électriciens d'Europe occidentale et de la Région 8 de l'Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE).

Renseignements : Secrétariat général d'Eurocon 86, 11, rue Hamelin, 75783 Paris Cedex 16.

### Europlastique 86

L'Exposition internationale des plastiques et élastomères, Europlastique, se tiendra à Paris, du 21 au 26 avril 1986, dans le tout nouveau Centre d'Exposition Paris-Nord.

Renseignements : Europlastiques, 59, rue Boissière, 75116 Paris. Tél. : (1) 727.84.86.

### Anatech '86

Anatech '86, un Symposium international sur les applications des techniques analytiques chimiques au contrôle des procédés industriels, aura lieu du 22 au 24 avril 1986 à Noordwijkerhout, Pays-Bas.

Ce Symposium, tenu en anglais, couvrira l'état de l'art des techniques analytiques déjà appliquées dans l'analyse des procédés, le développement des stratégies pour le choix des procédures analytiques, les nouvelles techniques analytiques qui pourraient être utilisées pour le contrôle des procédés.

Une exposition est prévue.

Renseignements : Prof. W. E. van der Linden, Laboratory for Chemical Analysis, Department of Chemical Technology, Twente University of Technology, P. O. Box AE Enschede, Pays-Bas.

### CONCOORD XVI

CONCOORD (Concertation en Chimie de Coordination) change ses dates. Le seizième CONCOORD se tiendra au Bonhomme (Haut-Rhin) du 12 au 15 mai 1986. Le nombre de participants sera limité à 60. Nous rappelons que la participation à CONCOORD implique la présence des participants pendant toute la durée de la réunion.

Pour tous renseignements : R. Bender, Laboratoire de chimie de coordination, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 4, rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg Cedex. Tél. : (88) 61.48.30, poste 356.

### Eurochem 86

L'exposition internationale de la chimie et du génie chimique, Eurochem 86, et la Conférence se tiendront au Centre national d'exposition de Birmingham, Angleterre, du 3 au 6 juin 1986.

La Conférence est organisée en coopération avec l'Institution of Chemical Engineers.

Renseignements : Michael O' Connor, Cahners Exhibitions Ltd, Chatsworth House, 59 London Road, Twickenham TW1 3SZ, Royaume-Uni.

### Analytica 86

La prochaine manifestation Analytica 86, la 10<sup>e</sup> exposition internationale et la 10<sup>e</sup> Conférence internationale « Biochemical Analytics », est fixée du 3 au 6 juin 1986, à Munich.

Renseignements : Münchener Messe-und Ausstellungsgesellschaft mbH, Messengelände, Postfach 12 10 09, D-8000 München 12.

### Symposium international commémorant le centenaire de la découverte du fluor

Un Symposium international commémorant le centenaire de la découverte du fluor par Henri Moissan aura lieu à Paris, Maison de la Chimie, du 25 au 29 août 1986. Les conférences et les communications de ce Symposium couvriront tous les domaines de la chimie du fluor et mettront en évidence l'extraordinaire développement des composés contenant cet élément.

Pour tout renseignement, s'adresser à : M. Roland Bougon, DESICP, C.E.A. Saclay, 01191 Gif-sur-Yvette Cedex.

# Jouan: les étuves toutes catégories de 55 à 720 litres

Pour tous  
les produits  
dont le vôtre.



- Précision
- Sécurité
- Nombreuses options
- Version numérique
- Minuterie
- Programmation
- Eclairage
- Ventilation forcée
- Extraction d'air
- Intérieur inox

ERAS création Paris



Nom \_\_\_\_\_  
Société \_\_\_\_\_  
Adresse \_\_\_\_\_  
Tél. \_\_\_\_\_

Désire recevoir un documentation sur:  
 Etuves universelles     Incubateurs  
 La visite d'un technico-commercial

SIEGE: C.P. 3203 - 44805 SAINT HERBLAIN CEDEX Tél.: (40) 949010 - Télex : 711 062  
PARIS: 60 rue de Wattignies 75012 - Tél.: (1) 342.40.50

## ATP « Économies des matières premières minérales »

### Appel d'offres 85

Depuis 1982, le PIRSEM et le Département TOAE soutiennent conjointement des actions d'incitation, réunies autour de l'objectif : gisements et traitements des matières premières minérales. L'ATP « Économies des matières premières minérales » fait partie de cet objectif. Depuis sa création, cette ATP a encouragé des recherches générales visant à la compréhension et à la maîtrise des phénomènes physico-chimiques accompagnant les traitements de minerais et de résidus, de façon à pouvoir améliorer la sélectivité et l'efficacité de ces traitements. L'appel d'offres 1985 est beaucoup moins général et propose aux équipes l'étude de quelques cibles bien définies, choisies pour leur importance et leur priorité. Avec le budget dont il disposera cette année (800 kF hors taxe), le Comité d'ATP tentera de constituer une ou deux Actions de Recherches Coordonnées (ARC) sur ces thèmes.

Les ARC devront regrouper plusieurs laboratoires ou équipes de compétences complémentaires se proposant de traiter d'une manière coordonnée divers aspects des thèmes proposés ci-après. Ces ARC, suivies par un Comité scientifique, pourraient bénéficier d'un financement renouvelé sur plusieurs années.

### Mécanismes de fonctionnement de l'ATP

Dans une première phase, tout laboratoire voulant soumettre un projet entrant dans le cadre d'une ARC enverra au PIRSEM un préprojet décrivant la nature de la proposition et la situant par rapport aux axes de recherches proposés dans l'appel d'offres. Comme le but fixé cette année à l'ATP est la constitution d'Action de Recherches Coordonnées, les équipes ont tout intérêt à prendre préalablement contact avec le coordonnateur indiqué pour chaque thème et à présenter des préprojets associant plusieurs laboratoires ou équipes. Les préprojets peuvent comporter une bibliographie sommaire, mais ils ne doivent, en aucun cas, dépasser deux pages dactylographiées.

Ils doivent être fournis en 40 exemplaires

Les préprojets seront étudiés par le Comité qui, au vu de l'ensemble des propositions, pourra recommander la création d'une ou deux ARC sur un ou deux des trois thèmes affichés dans l'appel d'offres. Les préprojets concernant un thème non retenu seront évidemment éliminés.

Le Comité examinera ensuite les préprojets concernant directement les thèmes choisis pour les ARC. Parmi ceux-ci, un tri sera fait en fonction de la qualité des propositions, mais aussi en fonction de l'équilibre d'ensemble de l'ARC. Le Comité pourra d'ailleurs indiquer aux équipes les modifications qu'il estime utile d'apporter aux propositions, ainsi que les collaborations souhaitables.

Il sera ensuite demandé aux laboratoires dont les projets auront été retenus, de rédiger une demande complète en utilisant les formulaires habituels.

Date limite de dépôts des préprojets : 11 mars 1985.

A adresser à : Pierre Ch. Gravelle, PIRSEM - CNRS, 4, rue Las Cases, 75007 Paris.

### Thème 1 : Valorisation et récupération de métaux réfractaires (Nb, Ta,...)

#### Motivation :

La France va devenir productrice de concentrés de Nb, Ta, Sn avec la mise en exploitation du gisement d'Échassières (Allier).

La capacité de traitement prévue au démarrage doit permettre la production de 350 t/an d'un concentré mixte titrant :

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 9-13 %  
Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 7-9,5 %  
Sn : 39-45 %

Les méthodes physiques conventionnelles permettent d'en séparer un concentré à 69-70 % Sn, marchand, et un concentré riche en Nb-Ta et pauvre en étain pour lequel il n'existe pas de filière de valorisation dans le cadre national.

Il semble donc intéressant de promouvoir des recherches sur la métallurgie extractive de ce type de concentré dont les résultats devraient par ailleurs pouvoir être adaptés au traitement de scories de four à étain ou de scrap.

Les filières de traitement direct du concentré triple Nb-Ta-Sn, plus efficaces que les méthodes classiques de séparation physique, peuvent aussi être examinées.

Enfin, outre les trois éléments déjà cités, d'autres métaux viennent interférer; qu'il s'agisse d'éléments pénalisants ou de sous-produits potentiels, il convient de les isoler au cours de la filière métallurgique.

#### Axes de recherches proposées :

— Élimination physique ou chimique des éléments pénalisants ou en traces, uranium en particulier lié aux minéraux porteurs de Nb et Ta.

— Filières de traitement métallurgique, soit de concentrés triples Nb-Ta-Sn, soit de concentrés mixtes Nb-Ta pauvres en étain.

- Attaque par halogénures (HF en particulier),
- Réduction-fusion. Aluminothermie,
- Récupération des métaux dans les produits d'attaque : vapoméallurgie, électrolyse avec ou sans sels fondus, germination en bain de sels fondus...

— Valorisation de sous-produits annexes du minerai et plus particulièrement du lithium.

Coordonnateur du thème 1 : M. R. Bloise, B.R.G.M., Direction des recherches et du développement miniers, Orléans. Tél. : (38) 63.80.01.

### Thème 2 : Valorisation et récupération des métaux précieux

#### Motivation :

Depuis quelques années la valorisation des métaux précieux est un secteur très porteur de l'industrie minérale. De nombreuses



exploitations ont été réactivées ou mises en exploitation. Des sources nouvelles, sous forme de récupération de sous-produits, ont été mises en valeur. Le territoire national offre toutes ces catégories d'activités : récupération de l'or et argent à partir des concentrés polymétalliques ou à partir de déchets.

Des méthodes nouvelles ont été introduites (attaque par la thiourée, extraction sur charbon actif en jus ou en pulpe). De nombreux domaines manquent relativement de support et d'interprétations scientifiques aux techniques souvent encore empiriques.

Cette action de recherche coordonnée a pour but de tenter d'en aborder un certain nombre.

#### Axes de recherche :

- 1) Prétraitement sur les minerais réfractaires :
  - Rôle des grillages.
  - Préattaque par  $H_2SO_4$  concentré ou  $SO_2$ .
- 2) Lixiviation :
  - Piégeage de l'or dans les argiles.
  - Comportement des éléments non ferreux (Cu, Zn, Pb, Hg, Bi) dans la sélectivité de la mise en solution. Stabilité des complexes formés.
  - Choix de la méthode de lixiviation (cyanure ou thiourée).
  - Cinétique d'attaque des grosses particules.
  - Potentiels régissant la lixiviation. Problème des capteurs.
- 3) Autres attaques :
  - Chloration dans les mattes cuivreuses ou non, les speiss.
- 4) Récupération des métaux précieux mis en solution (charbon actif - cémentation).
- 5) Problèmes de contrôle, en génie chimique, en chimie.
  - Détermination de l'or libre et de l'or combiné.

Coordonnateur du thème 2 : M. Houot, Centre de recherche sur la valorisation des minerais, Nancy. Tél. : (8) 352-43-71.

## Thème 3 : Recyclage et valorisation de métaux précieux

### Objectif :

Le problème de la perte de métaux précieux par absence ou mauvaises conditions de recyclage est fréquemment posé dans de nombreuses industries, génératrices de produits secondaires solides ou liquides à faible teneur (ordinateurs usagés, catalyseurs industriels, effluents liquides issus de chaînes d'affinage ou de divers procédés...).

Dans la plupart des cas, les moyens habituels de concentration par emblottage conduisent à un ensemble solide riche en métaux communs et dilué en métaux précieux (platinoïdes, or, argent). Le thème général de la séparation métaux précieux/métaux communs revêt donc une importance toute particulière au niveau du recyclage, de la récupération et de la valorisation de ces métaux.

### Thèmes de recherche :

Des premières opérations de séparation par raffinage anodique sont issues :

- a) des solutions contenant principalement des métaux Ag, Cu (sensiblement équiconcentrés) et Pd,
- b) des boues anodiques associant les métaux communs et précieux.

D'une manière générale, le Comité souhaite recevoir des propositions relatives au prétraitement et à la séparation sélective des métaux précieux au sein d'un environnement de métaux communs.

Plus particulièrement, des propositions de thèmes de recherche dans les domaines suivants sont souhaitées :

- Étude et mise au point de méthodes de séparation efficace et sélective des métaux Ag, Cu et Pd (dans le cadre de la valorisation des solutions électrolytiques de type a).
- Méthodes de prétraitement des boues anodiques (attaque sélective, mise en solution...).
- Méthodes de récupération des métaux précieux mis en solution ou présents dans des effluents industriels (extraction liquide-liquide, techniques électrolytiques, par résine, cémentation...).

Coordonnateur du thème 3 : M. A. Storck, Laboratoire des sciences du génie chimique, Nancy. Tél. : (8) 336-66-23.

## Objectif « Énergie et industrie » 1985

### Appel d'offres

Mécanismes de fonctionnement des ATP (Opérations d'une durée moyenne de deux ans) :

Dans une première phase, tout laboratoire voulant soumettre un projet, entrant dans le cadre d'une des ATP, enverra au PIRSEM un préprojet décrivant la nature du projet de recherche et le situant par rapport au contexte scientifique. Ce préprojet peut comporter une bibliographie sommaire, mais, pour être recevable, il ne doit, en aucun cas, dépasser deux pages dactylographiées. Il doit être fourni en 40 exemplaires. Une première sélection sera effectuée par le Comité d'ATP. Il sera ensuite demandé au laboratoire, dont les projets auront été retenus en première lecture, de rédiger une demande complète en utilisant les formulaires habituels.

Date limite de dépôt des préprojets : 11 mars 1985.

A adresser à : Pierre Ch. Gravelle PIRSEM - CNRS, 4, rue Las Cases, 75007 Paris.

L'objectif « Énergie et industrie » poursuit, en 1985, des actions

menées depuis 1982 par le PIRSEM, en collaboration avec le Département de Chimie et le Département des Sciences physiques pour l'ingénieur.

Le but essentiel de cet objectif demeure la promotion de recherches fondamentales de chimie, de thermique et de génie des procédés pour développer l'utilisation rationnelle de l'énergie dans l'industrie. L'appel d'offres 1985 présente cependant quelques changements par rapport à celui de 1984.

L'ATP « Structure et réactivité des charbons » n'est pas reconduite cette année. En effet, cette action a reçu en 1983 et 1984 un accueil satisfaisant qui a permis d'accroître de manière suffisante le nombre des équipes étudiant la structure et la réactivité des charbons et donc d'atteindre l'objectif fixé initialement à cette action.

Les Comités des ATP « Génie des procédés industriels de transformation de la matière » et « Transferts thermiques, analyse des systèmes thermiques industriels » vont, cette année, se rassembler et un appel d'offres commun aux deux ATP est présenté ci-après. Il est assez différent de ceux présentés en 1984 par l'une

ou l'autre ATP et propose, à l'attention des équipes, de nouveaux thèmes de recherche, jugés importants et prioritaires. D'ailleurs, certains thèmes affichés les années précédentes sont désormais soutenus par d'autres structures (GRECO « Séchage et mécanismes de transport dans les milieux poreux non saturés », Action de Recherches Coordonnées sur les réacteurs polyphasiques).

L'appel d'offres de l'ATP « Préparations électrochimiques et générateurs électrochimiques » est très semblable à celui présenté en 1984.

L'objectif « Énergie et industrie » 1985 comporte donc deux appels d'offres :

1. ATP « Génie des procédés industriels de transformation de la matière et ATP « Transferts thermiques, analyse des systèmes thermiques industriels ».
2. ATP « Préparations électrochimiques et générateurs électrochimiques ».

Les thèmes de ces ATP sont donnés à titre indicatif. Tout projet intellectuellement et techniquement séduisant pourra également être pris en considération.

Compte tenu de la motivation rappelée plus haut, les propositions devront préciser clairement la finalité des recherches à entreprendre et comporter tous les éléments susceptibles de montrer que ces dernières relèvent bien du domaine des sciences de transfert.

Les Comités envisageront très favorablement des projets regroupant plusieurs laboratoires ou équipes de compétences complémentaires, proposant de traiter d'une manière coordonnée divers aspects d'un problème relevant de l'un des grands thèmes des appels d'offres. Après examen des préprojets, les Comités pourront d'ailleurs proposer aux équipes d'éventuels regroupements. De telles Actions de Recherches Coordonnées, suivies par un comité scientifique, pourraient bénéficier d'un financement renouvelé sur plusieurs années.

### **ATP « Génie des procédés industriels de transformation de la matière » et ATP « Transfert thermique Analyse de systèmes thermiques industriels »**

(Budget approximatif de 2 300 kF hors taxe)

#### **Motivation**

Réaliser des gains d'énergie et de matières premières, soit en améliorant les procédés existants, soit en élaborant de nouveaux procédés plus économiques, soit en mettant en œuvre des principes nouveaux (bioprocédés), ou de nouvelles formes d'énergie (électricité). Cet objectif concerne les procédés industriels de transformation de la matière. Il nécessite donc le développement de la recherche fondamentale en *génie des procédés*, et particulièrement en génie chimique et thermique, aussi bien dans le domaine des productions de gros tonnage que dans celui des produits à haute valeur ajoutée. Cette recherche s'étend également aux procédés de production et de transformation de vecteurs énergétiques (hydrogène, carburants liquides et gazeux).

#### **Thèmes :**

Les thèmes suivants seront en particulier retenus :  
Modélisation, commande et automatisation.  
Méthodes de séparation. Agitation et mélangeage.  
Opérations sur les fluides complexes.  
Traitement des solides divisés.  
Génie des procédés discontinus.  
Étude fondamentale de l'appareillage à mettre en œuvre dans les opérations unitaires.  
Génie thermique, biochimique et électrochimique.  
Génie des procédés à haute température.

#### **1) Modélisation, commande et automatisation**

Représentation des systèmes complexes existant dans les opérations industrielles par des modèles mathématiques adaptés à la simulation, à l'optimisation, à l'extrapolation et à la conception assistée par ordinateur. Développement de modèles relevant d'une approche systémique des phénomènes. Modèles adaptés à la commande.

Maîtrise des processus thermiques : modélisation des systèmes thermiques et énergétiques et thermoconditionnement en situation réelle.

Dynamique et stabilité des procédés, régimes transitoires et cycliques. Amélioration de performances par implantation de systèmes de commande. Mise au point de nouveaux capteurs à la commande en ligne.

#### **2) Méthodes de séparation. Agitation et mélangeage**

Recherche de méthodes de séparation sélective utilisant de faibles forces motrices, de nouvelles formes d'énergie (électricité), des matériaux nouveaux, des régimes transitoires ou des modes de mise au contact originaux. Amélioration des méthodes d'agitation, de mélangeage et de mise au contact entre phases.

#### **3) Opérations sur les fluides complexes**

Les fluides complexes, homogènes, pseudo-homogènes, hétérogènes ou à loi de comportement évolutive mettent notamment en jeu des phases solides, liquides ou gazeuses avec un milieu suspendant : ce sont souvent des fluides non newtoniens tels que les boues, les pâtes, les mousses, les émulsions, des gels, les huiles, les graisses, les polymères, etc. On les rencontre dans de nombreuses industries (agro-alimentaire, chimie, plastique, biomédical, papier, traitement des minerais, boues de forage, etc.).

Dans la plupart des procédés actuels, le comportement « exotique » de ces fluides n'est appréhendé que de manière empirique.

Des projets sont sollicités pour améliorer les connaissances de base sur les opérations mettant en jeu ces fluides complexes : propriétés et méthodes de mesure des caractéristiques thermorhéologiques, hydrodynamique des écoulements, transferts de matière et de chaleur, sans et avec réactions chimiques (processus et mécanismes, corrélations utilisables, performances et limitations des échangeurs spécifiques, échangeurs multifonctions, réacteurs).

Conditionnement thermique des liquides complexes : maîtrise des champs de température (contrôle et régulation).

Mesures et capteurs industriels.

Définition de l'appareillage et lois d'extrapolation.

#### **4) Traitement de solides divisés**

Acquisition de connaissances de base en vue de la mise en œuvre et de la mise en forme des solides pulvérulents.

Caractérisation, relations entre propriétés physicochimiques et propriétés d'utilisation (écoulement, dispersion, mottage, coulabilité). Maîtrise des propriétés des solides dans les procédés de cristallisation et de précipitation. Méthodes de pelletisation, de granulation, d'agglomération en phase liquide.

Méthodes de caractérisation des poudres, modélisation des cinétiques de grossissement et de granulation. Macro et micromélange de deux poudres, densification et compactage.

Quelques projets coordonnés abordant des aspects complémentaires de ces problèmes dans le cadre de procédés bien identifiés sont sollicités.

## 5) Génie des procédés discontinus

Le développement de procédés de fabrication de produits à haute valeur ajoutée (chimie fine, pharmacie, matériaux spéciaux, composites) nécessite un retour à des procédés discontinus conduits dans un appareillage polyvalent où le procédé doit s'adapter au matériel existant et non l'inverse.

Des recherches de base sont sollicitées en vue d'une approche scientifique des opérations discontinues (séparations, réactions, etc.) :

Enchaînement d'opérations dans des réacteurs polyvalents. Gestion optimale des ateliers polyvalents. Automatisation des opérations discontinues (en particulier des réactions). Représentation par des modèles de connaissance en vue de leur optimisation.

## 6) Étude fondamentale d'appareillage

Analyse scientifique du fonctionnement des appareils mis en œuvre dans les opérations unitaires du génie des procédés en vue de leur amélioration. Principes de conception et de réalisation technique de nouveaux appareils ou de dispositifs reposant sur des principes nouveaux.

Quelques projets pourront être retenus, sur des exemples bien sélectionnés, de préférence en liaison avec un constructeur.

## 7) Génie thermique, biochimique et électrochimique

Génie thermique et biochimique : Rhéologie des milieux biologiques. Transferts de matière et de chaleur, macro et micromélange dans les fermenteurs. Modélisation des bioprocédés. Procédés spécifiques de séparation. Extrapolation, passage discontinu-continu, effets d'échelle.

Génie électrochimique : Réacteurs électrochimiques (hydrometallurgie, électrosynthèse organique, milieux polyphasiques). Électrodes volumiques, membranes et diaphragmes.

## 8) Génie des procédés à haute température

D'une façon plus générale, des recherches fondamentales sont sollicitées sur les principes de base de conception et de fonctionnement des procédés : méthodes originales de mise au contact, de séparation, de réaction et de commande, optimisation énergétique.

## ATP « Préparations électrochimiques et générateurs électrochimiques »

(budget approximatif de 700 kF hors taxe)

### Motivations :

#### Générateurs électrochimiques

En accord avec l'Agence Française pour la Maîtrise de l'Énergie et EDF, organismes qui contribuent au financement de l'ATP « Préparations électrochimiques et générateurs électrochimiques », le Comité de l'ATP tentera de mettre en place, pour la fin de l'année

1985, une Action de Recherches Coordonnées sur un objectif défini concernant un des générateurs susceptibles d'être utilisés pour la traction électrique. Cette ARC sera financée sur des ressources extérieures au budget de l'ATP.

Dans le cadre de cet appel d'offres, le Comité de l'ATP reste néanmoins disposé à examiner des projets concernant des générateurs électrochimiques à condition que ces projets soient relatifs à des systèmes originaux et non pas à la recherche d'une simple amélioration de systèmes classiques.

### Préparations électrochimiques

En ce qui concerne la partie « préparations électrochimiques », les motivations du présent appel d'offres restent, pour l'essentiel, celles de l'année précédente, c'est-à-dire :

— Rechercher des conditions expérimentales et des règles théoriques permettant de développer et de mettre en œuvre des synthèses électrochimiques de grande sélectivité et de grande spécificité. Le Comité examinera en priorité les projets comportant une collaboration entre électrochimistes et chimistes organiciens ou encore entre électrochimistes et spécialistes du génie chimique.

— Faire progresser l'obtention, par voie électrochimique, de nouveaux matériaux d'électrode et de matériaux utiles en électrochimie.

— Faire progresser les techniques de séparation en particulier en ce qui concerne de nouveaux matériaux pour séparateurs utilisables dans les générateurs, la synthèse et les méthodes d'électroséparation.

### Thèmes

#### Nouveaux générateurs électrochimiques :

Conception d'ensembles électrode-électrolyte compatibles. Ces systèmes devront viser des applications définies.

#### Préparations électrochimiques, minérales et organiques :

Préparation électrolytique de divers métaux, en particulier de ceux qui sont habituellement obtenus par une métallothermie dont le métal réducteur est coûteux en énergie. Processus permettant la récupération des métaux se trouvant en solutions diluées. Préparation électrochimique de nouvelles molécules ou nouvelles méthodes d'électrosynthèse de molécules déjà connues et d'intérêt reconnu. Préparation par voie électrochimique de nouveaux matériaux et, en particulier, de matériaux utilisables comme constituants d'électrode ou de systèmes électrochimiques.

#### Conception et étude de nouveaux séparateurs :

Recherche de séparateurs pour générateurs permettant la séparation des gaz issus de l'électrolyse de l'eau et destinés à éviter spécifiquement la migration de certains ions. Séparateurs utilisables en solvants organiques, en milieux agressifs et aux températures élevées. Nouveaux séparateurs pour les diverses techniques d'électroséparation.

## Cycle de formation longue durée pour jeunes ingénieurs au Japon

La Société Franco-Japonaise des Techniques Industrielles, association régie par la loi de 1901 et présidée par le Professeur

Jacques Ruffié du Collège de France, propose, sous l'autorité du Comité « Forme » (Formation Recherche et Maîtrise de l'Énergie),



aux entreprises industrielles françaises souhaitant établir des relations scientifiques et techniques avec le Japon, un cycle de formation au Japon, de longue durée, au profit de leurs jeunes ingénieurs.

L'objectif est d'acquérir une bonne connaissance de la langue japonaise parlée et écrite, se former aux méthodes et aux techniques japonaises dans le domaine de la maîtrise de l'énergie et des matières premières.

Le cycle de formation, animé par un délégué au Japon, comprend :  
— un stage linguistique intensif de six mois au Japon,  
— un cycle de dix-huit mois dans un laboratoire de recherche public ou privé japonais,  
— un séjour de douze mois dans une entreprise japonaise.

Le financement, assuré par le Comité « Forme » prévoit :  
— une bourse de 300 000 yens/mois (10 800 F/mois),  
— une prime d'installation, au moment de l'arrivée,  
— la couverture des charges sociales.

La prochaine promotion, en septembre 1985, comprendra six ingénieurs.

Le Comité « Forme » souhaite mettre ses moyens à disposition de tout organisme ou entreprise français souhaitant établir une ouverture avec sa contrepartie japonaise.

Les membres du Comité « Forme » sont :  
— permanents : AFME, ARMINES, CETIM, C.N.R.S., C.S.T.B., GDF, Renault,  
— associés : CDF, CEMAGREP, C.G.E., ELF Aquitaine, INRA, Rhône-Poulenc, Saint-Gobain.

Pour tout renseignement :

Paris : SFJTI/Comité « Forme » : A. Peschet, 16, av. Bugeaud, 75116 Paris. Tél. : (1) 727.21.67.  
Tokyo : SFJTI, Yves Peyrache, New Toranomom Building, Toranomom 1-1-18, Minato Ku, Tokyo 105, Japon. Tél. : (19) 813.581.13.00.

## Bourses J.S.P.S.

La Société Japonaise pour la Promotion de la Science (J.S.P.S.) propose chaque année un programme de huit à dix bourses post-doctorales de longue durée (1 à 2 ans) afin de permettre à de jeunes chercheurs français de faire un stage d'étude dans des laboratoires de recherche japonais.

Ces bourses sont ouvertes à de jeunes scientifiques, âgés de 25 à 38 ans, titulaires d'un doctorat de 3<sup>e</sup> cycle, travaillant dans des domaines intéressants la coopération scientifique franco-japonaise (excepté les études japonaises) et ayant déjà des contacts avec un laboratoire de recherche japonais.

Le C.N.R.S. assure la gestion du programme au niveau français en liaison avec les autres organismes de recherche français, les Universités et les Grandes Écoles.

Renseignements et retrait des dossiers : Direction des Relations et de la Coopération Internationales, C.N.R.S., 15, quai Anatole France, 75700 Paris. Tél. : (1) 555.92.25 (poste 22-43).

La date limite de dépôt des dossiers au C.N.R.S. est fixée au 15 mars 1985 pour les séjours s'inscrivant du 15 avril 1985 au 30 mars 1986.

# Règles de nomenclature pour la chimie organique

*Section D* : Composés organiques contenant des éléments qui ne sont pas exclusivement le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes, le soufre, le sélénium et le tellure.

*Section E* : Stéréochimie.

Adaptation française des règles élaborées par la Commission de nomenclature en chimie organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Membres de la S.F.C. : 80 F.

Non membres de la S.F.C. : 170 F.

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (7078-60 U Paris), à l'ordre de la Société Française de Chimie.

Pour faciliter la tâche de la Trésorerie, éviter, si possible, la demande d'une facture.

Un livre édité par la Société Chimique de France

**GAMS**  
**Société de Chimie Biologique**

Fédération  
Française  
de Chimie

GAMS

**XXI<sup>e</sup> Séminaire spectrochimique**  
**V<sup>e</sup> Réunion franco-italienne de spectrométrie atomique**

**Rome (Italie) 27-30 mai 1985**

La 5<sup>e</sup> Réunion franco-italienne, collaboration de la Commission de Spectrométrie atomique du GAMS et du Centre de Recherche Spectrochimique de l'Association Italienne de Métallurgie, préalablement fixée du 20 au 23 novembre 1984, est reporté du 27 au 30 mai 1985.

La première journée traitera des : *Applications analytiques de la source laser et technique d'analyse par télédétection.*

Elle se tiendra à Frascati; une visite des laboratoires de l'ENEA sera organisée. Sont déjà prévus les exposés suivants :

— *Les applications et techniques du laser en chimie analytique dans l'industrie nucléaire.*

— *La fluorimétrie de l'uranium avec description d'une manipulation en boîte à gants en milieu radio-actif.*

Les trois autres journées se dérouleront à Rome à l'Istituto Superiore di Sanità et seront consacrées à la présentation de mémoires avec discussions sur les thèmes suivants :

- Absorption atomique,
- Rayons X,
- Arc, étincelle
- Système « Sputtering »,
- Lampe de Grimm,
- Plasma ICP/DCP,

- Spectroscopie analytique laser,
- Optoacoustique - optogalvanique,
- Activation neutronique,
- Analyse de surface,
- Spectrométrie de masse,
- Système de correction de fond,
- Nouveautés instrumentales,
- Nouveautés en méthodes d'analyse,
- Matrices métalliques,
- Matrices biologiques, matrices organiques,
- etc.

Une session de communications par affiches sera également organisée.

Une exposition présentera les appareils concernant la spectrochimie.

Toute personne désirant présenter une communication dans le cadre de la manifestation est priée de bien vouloir adresser, à : AIM Centro Ricerche Spettrochimiche, Piazzale R. Morandi 2, I-20121 Milano (Italie), un résumé de son exposé *avant le 15 avril 1985* et de faire parvenir une copie au GAMS, 88, boulevard Malesherbes, 75008 Paris.

## Mesucora 85

A l'occasion de la 9<sup>e</sup> Exposition internationale Mesucora-Physique 85, qui se tiendra à Paris, Porte de Versailles, du 2 au 6 décembre 1985, le GAMS organisera deux sessions sur le thème :

*L'automatisation au service de la chimie analytique. Avantages et limites.*

1. Applications à la spectrométrie d'absorption atomique.
2. Applications à la chromatographie.

Renseignements : GAMS, 88, boulevard Malesherbes, 75008 Paris.  
Tél. : (1) 563.93.04.

## Seconde Réunion franco-belge

Cette seconde Réunion franco-belge, commune avec les Commissions Instrumentation et méthodes nucléaires d'analyse et Analyse de surface, aura lieu à Namur, du 30 au 31 mai 1985.

### Thème

*Prospective des méthodes d'analyse de matériaux (méthodes nucléaires d'analyse et analyse de surface).*

### Appel aux communications

Les personnes désirant présenter une communication sont invitées

à s'adresser à M. le Professeur Verbist, Facultés Universitaires de Namur, Laboratoire de spectroscopie électronique, rue de Bruxelles,

61, B-5000 Namur (Belgique). Tél., pour la Belgique : (081) 22.90.61, pour la France : (81) 22.90.61.

## Prix du GAMS 1985 (Prix Bardet)

Le Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectroscopiques et physico-chimiques d'analyse (GAMS) décerne chaque année un prix, le Prix Bardet, du nom de son premier Président (1946-1947), destiné à récompenser un ou des travaux présentant un incontestable caractère novateur dans l'un des différents domaines suivants :

- Appareillage,
- Méthodes,
- Applications industrielles.

Il doit avoir fait l'objet d'au moins une publication en langue française. Le montant en sera, pour 1985 de 4 000 F.

Le travail doit s'inscrire dans le cadre des activités du GAMS, c'est-à-dire concourir au perfectionnement des méthodes spectroscopiques et physico-chimiques d'analyse, notamment dans les domaines suivants :

- spectrométrie d'émission,
- spectrométrie de flamme, d'absorption ou de fluorescence atomiques,
- spectrométrie moléculaire (absorption IR, UV, visible, effet Raman, RMN...),
- fluorimétrie,
- spectrométrie X (émission X, fluorescence X, diffraction X),
- spectrométrie de masse,
- spectroscopie photoélectronique (ESCA), spectroscopie Auger,
- chromatographie,
- instrumentation et méthodes nucléaires d'analyse,

- instrumentation pour les méthodes électrochimiques d'analyse et les méthodes thermiques d'analyse,
  - chimométrie (emploi des méthodes mathématiques et statistiques en chimie analytique),
  - analyse dimensionnelle des particules,
  - laser en spectroscopie analytique,
- sans que cette énumération soit limitative.

Il doit témoigner de conséquences pratiques importantes.

Il peut s'agir d'une recherche effectuée dans des laboratoires industriels, d'administration ou universitaires, que ces laboratoires soient adhérents ou non au GAMS. On souligne que ce Prix n'est pas attribuable à un travail d'intérêt purement académique.

Les personnes désirant présenter des travaux à l'examen du Comité du Prix du GAMS devront adresser une lettre de candidature à l'attention de M. le Président du GAMS, avant le 30 avril 1985 (le cachet de la poste faisant foi) et accompagnée des documents ci-après (en 3 exemplaires obligatoires) :

- un rapport de synthèse en français présentant de manière suffisamment explicite l'œuvre du candidat ou la partie de son œuvre scientifique faisant l'objet de sa candidature, et soulignant les apports et les applications de ses travaux,
  - les tirages à part ou photocopies d'articles significatifs s'y rapportant (l'un au moins de ceux-ci doit être en français),
  - un curriculum vitae avec liste des travaux et publications.
- Le tout est à adresser au Secrétariat du GAMS, 88, boulevard Malesherbes, 75008 Paris.

## Société de Chimie Biologique

### Congrès de printemps 1985

Le Congrès de printemps de la Société de Chimie Biologique se déroulera à Besançon, du 10 au 12 juillet 1985.

**Thème :** *Organisation fonctionnelle des systèmes membranaires convertisseurs d'énergie.*

**Organisateur :** Y. Gaudemer, Université de Besançon, Laboratoire de biochimie, 25030 Besançon Cedex.

### Forum des Jeunes

Le Forum des Jeunes se tiendra cette année à Liège (Belgique), du 3 au 6 septembre 1985.

**Organisateur :** G. Preaux, Laboratoire Voor Biochimie, Dekenstraat 6, 3000 Louvain, Belgique.

### Congrès d'automne 1985

Le Congrès d'automne de la Société de Chimie Biologique, organisé en association avec les Sociétés helvétique et allemande de biochimie, aura lieu à Bâle (Suisse), du 30 septembre au 2 octobre 1985.

**Organisateur :** J. P. Ebel, Institut de Biologie et de Biochimie Moléculaire, 15, rue Descartes, 67000 Strasbourg.

### Table des Annonceurs

CHEMICAL ABSTRACT SERVICE .....	84
C.N.R.S. ....	18
GILSON MEDICAL .....	4
HELVETICA CHIMICA ACTA .....	26
INOVA. ....	6

JOUAN. ....	123
PERKIN-ELMER .....	2 (couv. 2)
PROLABO .....	134 (couv. 4)
SCIENTIFIC GLASS ENGINEERING .....	7-9-11
S.F.C. ....	13

## PETITES ANNONCES

● J. H. 27 ans, lib. ob. mil., maîtrise de biochimie, doctorat de troisième cycle en chimie organique (sujet de thèse : Acylation des  $\beta$ -énaminoesters cycliques : Synthèse de composés bicycliques et de  $\beta$ -énaminoindanones). Cherche emploi stable d'ingénieur ou équivalent. Étudierai toute proposition. Écrire à M. Brunerie Pascal, 86, avenue Gallieni, bât. Lorraine, 93800 Épinay-sur-Seine.

● J. F. 21 ans, avec BTS agricole, option Industrie agro-alimentaire + Bac. technique F 7, option biochimie, recherche poste en laboratoire d'analyses. Tél. : (1) 797.12.75.

● Achèterai collection complète Chemical Abstracts avec Index. Faire offre de prix aux

Laboratoires Fournier, 50, rue de Dijon-Daix, 21121 Fontaine-lès-Dijon.

● Chimiste DUT, 22 ans, cherche place stable. Tél. : (1) 541.04.06.

● A vendre *Chemical Abstracts*, des années 1972 à 1980 :

1) Années 1972 à 1976, sans tables.

2) Années 1977 à 1980, avec tables semestrielles.

Écrire à Société Française de Chimie n° 295.

● A vendre

*Chemical Abstracts*, Macromolecular Section : 1963-1964, 1968-1970, *Chemical and Engineering News* : 1942-1984, *Industrial and Engineering Chemistry* : 1942-1950, *Biochemistry* : 1962-1963, *Bulletin*

*de la Société Chimique de France* : 1970-1975, *L'Actualité Chimique* : 1970-1975 *Revue Générale des Sciences Pures et Appliquées* : 1961-1968, *Accounts of Chemical Research* : 1968, *Chemical Reviews* : 1960.

S'adresser à M. Riesz, 71, av. de Wagram, Paris 75017.

● J. H. biochimiste, 7 ans de laboratoire en immunologie et cancer (Villejuif), hormonologie (FRH) et biochimie (La Pitié-Salpêtrière) cherche emploi dans tous Laboratoires ou comme Enseignant pour cours de recyclage.

Écrire à M. R. Hassoux, 11, rue du Chemin-Vert, Bât. B, 94100 Saint-Maur. Tél. : (1) 886.61.17.

## Responsable laboratoire analytique

**BSN**, 1<sup>er</sup> groupe alimentaire français, est le leader mondial des produits laitiers frais avec des marques renommées comme Danone et Gervais. Il fabrique et commercialise une large gamme de produits : yoghourts, desserts, fromages frais...

Un **Centre International de Recherche**, situé près de Paris, réunit des équipes scientifiques et techniques de haut niveau qui conduisent d'importants programmes de recherche et de développement pour le compte de 20 sociétés dans le monde.

Nous recherchons le Responsable du Laboratoire Analytique de ce centre. Animant une équipe de 6 chercheurs et techniciens, il étudiera et proposera les méthodes analytiques les plus adaptées à chaque projet de recherche, participera à l'élaboration des protocoles d'essais, assurera les analyses et l'interprétation des résultats.

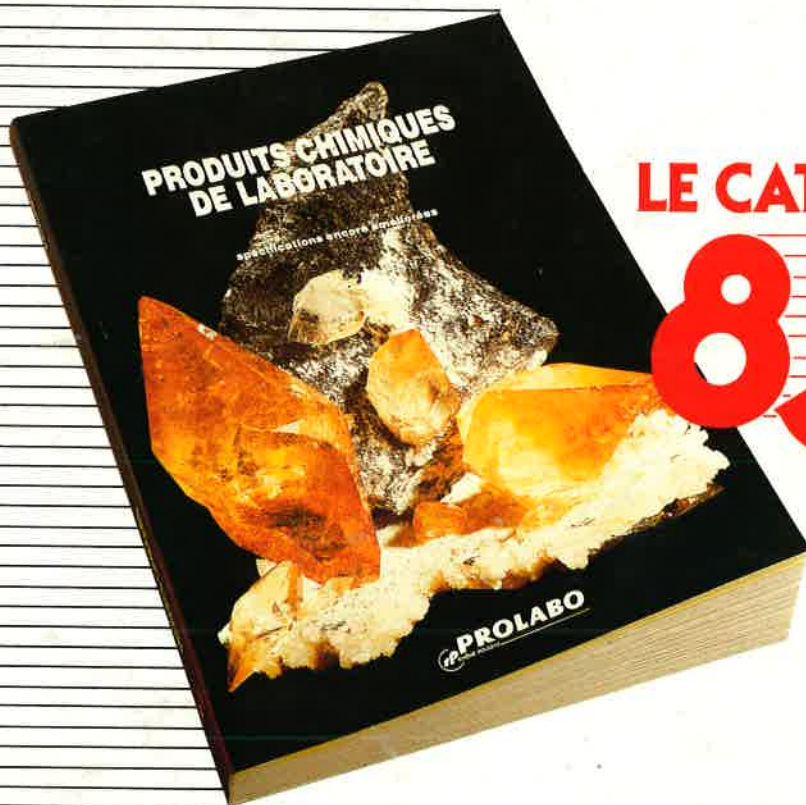
Il apportera son expertise aux autres départements de recherche du centre et aux différentes sociétés de la Branche. Il la développera par des contacts réguliers avec des laboratoires extérieurs tant en France qu'à l'étranger.

Nous souhaitons confier ce poste à un ingénieur chimiste possédant une expérience de 5 à 10 ans en chimie et biochimie analytiques acquise de préférence dans le domaine agro-alimentaire.



Merci d'adresser votre candidature, sous référence M1AC, en précisant rémunération actuelle, à :  
BSN - Service Recrutement Cadres - 7, rue de Téhéran, 75381 Paris Cedex 08.

# VIENT DE PARAITRE



LE CATALOGUE

85

## DES SPECIFICATIONS AMELIOREES DES NOUVEAUTES

Une gamme complète de réactifs et de produits spécifiques pour l'analyse :

**NORMATOM®** Produits ultra-purs pour l'analyse de traces d'éléments et pour les industries de pointe.

**NORMADOSE®** Solutions titrées concentrées, tampons, étalons d'éléments.

**RECTAPUR®** Produits purs pour l'industrie.

**DOSATEST®** Papiers réactifs spéciaux.

**NORMAPUR®** Réactifs pour analyses conformes aux spécifications ISO et ACS.

**Sup-Rs®** Colonnes CLHP PROLABO.

**Colorants RAL®** Colorants pour hématologie, indicateurs de pH, etc.

**DECON 90® - DRI-DECON** Préparations efficaces pour le nettoyage de la verrerie.

**ANALOID®** Réactifs en comprimés prêts à l'emploi.

**Produits deutériés du C.E.A.** Solvants pour la RMN.

**Analyse de l'eau.** Trousses portatives HACH.

**Bactériologie.** Milieux de culture déshydratés.

**PROLABO**  
SOCIÉTÉ FRANÇAISE

DEMANDE DE CATALOGUE GRATUIT

Nom : \_\_\_\_\_  
Société : \_\_\_\_\_ Fonction : \_\_\_\_\_  
Adresse : \_\_\_\_\_  
Tél. : \_\_\_\_\_

souhaite recevoir gracieusement l'édition 1985 du catalogue Produits Chimiques.

PROLABO, Département catalogue - BP 369 - 75526 PARIS CEDEX 11.



TONIC

AC/2/85