

l'actualité chimique

CHIMISTES...

CE RENDEZ-VOUS VOUS CONCERNE

RETENEZ DÈS AUJOURD'HUI

LES DATES DES

17 au 20 SEPTEMBRE 1991

SFC 91

4^e Congrès de la
Société
Française
de Chimie



TRIAZOLE

1, 2, 4 PURIFIÉ



**Les petits écarts font parfois
les grandes différences**



*Atochem fait la différence en
mettant sur le marché du
Triazole 1, 2, 4 purifié dont la
pureté dépasse 99,5%.*

*C'est là une spécification de
chercheurs qui est offerte par
Atochem aux industriels de
l'Agrochimie et de la Pharmacie.*

*Grâce à la mise en service d'une
nouvelle unité de distillation
dotée des équipements les
plus modernes, Atochem
produit industriellement
le **Triazole 1, 2, 4 purifié** pour
anticiper les exigences de demain.*

*Pour plus d'informations,
contacter: Georges BOQUET.*

Tél. : (1) 49.00.83.02.

Fax : (1) 49.00.72.52.

ATO
ATOCHEM
eif aquitaine

LA CHIMIE DES GRANDS DÉFIS

Numéro spécial
**Conférence Internationale du Caoutchouc
IRC 90**
(Paris, 12-14 juin 1990)

- Introduction 83
J. Gossot, président de l'AFICEP
- Mécanismes de photo-oxydation d'élastomères diéniques non transformés 85
C. Adam, J. Lacoste, J. Lemaire
- Anisotropy of Ultimate Properties in Vulcanizates of EPDM/High-Diene Rubber Blends 95
A.Y. Coran
- Modifications chimiques du caoutchouc naturel liquide 100
G. Boccaccio, H. de Livonnière
- Carbon Black Networking 106
M. Gerspacher, J.M. Starita
- The Main Peculiarities of Viscoelastic Behaviour of Elastomers with Different Polymer Homologues Series in Wide Range Temperature Frequencies and Rules of Determination 109
Y.C. Yanovsky
- Le comportement non adhérent et adhésif des composites silicones 115
G. Schorsch
- Extraits des autres conférences plénières et invitées :
 - Physico-chimie des mélanges compatibles de polymères 125
L. Monnerie
 - Self-Vulcanisable Rubber Blends 126
S.K. De
 - Living Carbocationic Polymerisation : New Functional Polymers Blocks and Thermoplastic Elastomers 126
J.P. Kennedy

DIRECTEUR DE LA PUBLICATION
Jean-Baptiste Donnet

RÉDACTEUR, CHEF DES INFORMATIONS
Thérèse Chaudron

**RELATIONS EXTÉRIEURES, PROMOTION
ET PUBLICITÉ**
Gérard Perreau

FABRICATION
Jacqueline Zundel

MEMBRES DU COMITÉ DE RÉDACTION

Jean-Baptiste Donnet
président de la SFC

Claude Jeanmart
secrétaire général de la SFC
Rhône-Poulenc

Gérard Perreau
secrétaire exécutif de la SFC

Jean-Claude Depezay
Paris V
(enseignement)

André Picot
ICSN (Gif-sur-Yvette)
(sécurité)

Publication analysée par
Chemical Abstracts Service

ABONNEMENTS 1991
(6 numéros)

Membres de la SFC et de la SCI
Les membres des deux sociétés bénéficient d'un prix d'abonnement préférentiel de 420 F (TTC) à cette revue.

Non-membres
France 850 F (TTC)
Europe et autres pays ... 1 000 F
(envoi par avion + 280 F)
Chèques au nom de la SFC, CCP 7078-60 U
Paris

En vente uniquement au siège de la SFC

L'ACTUALITÉ CHIMIQUE
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : (1) 43.25.20.78.
Télécopie : (1) 43.25.87.63.



– Optimized Reinforcing Systems S. Wolff	127
– Modern Approach to Rubber Processing Problems J.L. Leblanc	128
– The Use of New Thermo-Dynamic Methods in the Rubber Industry K. Malik	128
– Rheological Properties of Rubber - Carbon Black Compounds and Boundary. Conditions on solid surfaces J.L. White	130
– Effect of Surface Roughness and Mechanical Interlocking on Adhesion A.N. Gent, C.W. Lin	130
– Developments in Understanding Rubber Adhesion A.D. Roberts	131
– L'industrie française de la transformation du caoutchouc dans son contexte national et international G. Bresson	132
*	
* *	
• Bilan, prospective en chimie physique	133
 Enseignement	
• Travaux pratiques pour les élèves de math sup réalisés dans un laboratoire de recherche universitaire : mécanismes réactionnels et cinétique. C. Carré, R. Tupinon, D.J. Lougnot	145
 Informations générales	
150	
 Courrier des lecteurs	
151	
 Livres	
152	
Petite annonces	156
Table des annonceurs	156
 Fiche catalyse	
• N° 27 : Purification du propylène par hydrogénation sélective	157

SFC 91 - 4^e CONGRÈS DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

Nous vous rappelons que la proposition de communication par affiche peut traiter de l'ensemble des disciplines de la chimie même si elles ne sont pas représentées par les 8 colloques inscrits au programme de SFC 91.

Veillez proposer vos résumés à la SFC, Département Congrès, 250, rue Saint-Jacques, Paris V^e.
Téléphone : (1) 43.25.20.78. Télécopie : (1) 40.46.83.80.

Conférence internationale du caoutchouc IRC 90

L'Actualité Chimique a accepté de consacrer un numéro spécial à la Conférence internationale du caoutchouc IRC 90, et de publier les conférences plénières et invitées qui y ont été présentées.

Le Comité scientifique, présidé par le Professeur J.-B. Donnet, et l'AFICEP (Association Française des Ingénieurs et Cadres du Caoutchouc et des Plastiques), qui avaient la responsabilité d'organiser cette manifestation, lui en sont tout particulièrement reconnaissants.

L'industrie du caoutchouc est peu connue de la communauté scientifique. Il faut dire à sa décharge que les caoutchoutiers ont toujours cultivé une politique de la discrétion sinon du secret. Et pourtant, le caoutchouc intervient sans cesse dans notre vie quotidienne. Si l'automobile en est l'aspect le plus frappant - nous confions à quatre pneus notre sécurité dès que nous roulons -, l'appareillage ménager, l'électricité, l'électronique, l'hygiène, la santé, la bureautique et bien d'autres secteurs ne sauraient fonctionner sans pièces en caoutchouc, si minimes soient-elles.

L'AFICEP, fondée en 1931, est dans le vaste domaine qui est le sien, une association très active, regroupant 800 membres qui constituent l'élite dynamique du monde des élastomères et des plastiques.

Son ambition est d'être le lieu de rencontre de tous ceux qui, préoccupés par les problèmes concernant les élastomères ou les

plastiques, désirent rencontrer, à titre professionnel ou privé, des interlocuteurs ayant les mêmes pôles d'intérêt.

Ses trois objectifs principaux sont :

- la formation permanente de ses membres,
- la promotion et la valorisation de la science et de l'industrie française du caoutchouc et des plastiques,
- la convivialité et les liens amicaux dans un cadre informel autorisant des échanges d'idées et d'informations dans un climat de confiance.

C'est en 1938 qu'eut lieu, à Londres, la première « Conférence internationale de technologie du caoutchouc ». La suivante était programmée pour 1943, les circonstances ne permirent pas, bien évidemment, qu'elle se tint à la date initialement prévue. Elle put être organisée en 1948, toujours à Londres, comme la troisième d'ailleurs en 1954.

En raison du prestige international acquis par ses conférences, d'autres pays que l'Angleterre : la France, l'Allemagne, les États-Unis, l'URSS notamment, souhaitèrent en accroître la fréquence et les accueillir chez eux et décidèrent de créer l'IRCO (International Rubber Conference Committee), réunissant les délégués de chaque pays. C'est ce comité qui établit le calendrier des Conférences internationales du caoutchouc (une par année), choisit le pays hôte et s'assure que le niveau scientifique des conférences





Installation du hall d'entrée des salles de conférences d'IRC 90 et Europlast (Parc international des expositions Paris-Nord, 12-14 juin 1990).

présentées correspond bien aux objectifs fixés. Actuellement, le calendrier est établi jusqu'en 2007, c'est dire l'intérêt que le monde du caoutchouc attache à cette manifestation.

La France a été choisie en 1990, et pour la quatrième fois, pour recevoir la Conférence internationale du caoutchouc, baptisée IRC 90. Comme les trois précédentes, c'est l'AFICEP qui a eu la responsabilité de son organisation.

IRC 90 a rencontré le succès que ses organisateurs espéraient. Près de 650 participants dont environ 60 % d'étrangers venant de 42 nations différentes se sont retrouvés au parc des Congrès de Paris-Nord. Cent-cinquante conférences et soixante-dix « pos-

ters », d'un bon niveau - comme vous pourrez en juger par les textes publiés dans ce numéro - ont été présentés.

Une exposition consacrée au caoutchouc, réunissant une centaine d'exposants sur plus de 5 000 m², se tenait simultanément dans le hall voisin des salles de conférences. Elle a reçu la visite de plusieurs milliers de visiteurs.

La France et l'AFICEP sont, à nouveau, chargées d'organiser une Conférence internationale du caoutchouc en 1998. Cette date relativement rapprochée eu égard aux nombres croissants de pays demandeurs, est un hommage de la communauté scientifique internationale au succès d'IRC 90.

Jacques Gossot
Président de l'AFICEP

Claudie Adam
Jacques Lacoste
Jacques Lemaire

Mécanismes de photo-oxydation d'élastomères diéniques non transformés

Les concepts de la photochimie macromoléculaire permettent actuellement d'appréhender, de façon rationnelle, les phénomènes complexes impliqués par le vieillissement climatique des matériaux polymères. Jusqu'en 1975, l'évolution des propriétés physiques des matériaux polymères soumis aux contraintes physiques et chimiques de l'environnement n'était examinée qu'en exposition naturelle ou en exposition dans des enceintes de simulation. Ces approches ont dû être complétées, par la suite, par l'analyse à l'échelle moléculaire et dans l'état solide, de l'évolution chimique de ces matériaux. Il est alors apparu que l'évolution chimique, c'est-à-dire l'ensemble des modifications des chaînes macromoléculaires, permettait de rendre compte des variations de propriétés physiques dans la grande majorité des cas. L'expérience a également montré que l'évolution chimique ne pouvait pas être décrite de façon fructueuse avec de multiples processus élémentaires ; il était, par contre, possible de décrire cette évolution à l'aide de quelques séquences de réactions constituant un « mécanisme » d'évolution fort différent de ceux évoqués en cinétique homogène. Le comportement à long terme de matériaux polymères dans l'environnement a pu être prévu sur la base de tels mécanismes et de nombreuses classes de polymères ont été ainsi étudiées [1].

Jusqu'à ces dernières années, les élastomères diéniques n'avaient pu être examinés dans le cadre de cette approche « mécanistique », essentiellement pour des raisons analytiques. Dans leurs formes finies, ces matériaux sont fort complexes, profondément modifiés par vulcanisation ou réticulation et ils contiennent généralement de forts pourcentages de charges absorbantes dans l'UV, le visible et l'IR. Les méthodes spectroscopiques habituelles utilisées pour observer les quelques modifications chimiques des chaînes polymères (à un degré d'avancement souvent inférieur à 1 %) ne peuvent plus être mises en œuvre aisément. La durabilité des élastomères synthétiques, élaborés à partir de diènes, n'a donc été examinée que sur le plan macroscopique, le vieillissement de ces matériaux exposés en conditions naturelles ou en enceintes de simulation n'étant caractérisé que par des variations des propriétés mécaniques, ou par des variations d'aspects de surface (microfissurations superficielles). Une telle approche n'a pu fournir, à l'évidence, aucune indication sur la nature exacte de l'évolution chimique, les seules connaissances de cet ordre n'ayant pu être acquises que sur des composés modèles de bas poids moléculaire.

Nous avons engagé en 1985, en collaboration avec le Laboratoire de recherches et de contrôle du caoutchouc et des plastiques, une étude des mécanismes (au sens de l'approche mécanistique) de

photo-oxydation d'élastomères diéniques non transformés. Nous avons successivement examiné différents types de polybutadiènes (BR), polyisoprènes (IR), de copolymères styrène-butadiène (SBR) et de copolymères acrylonitrile-butadiène (NBR). Nous avons procédé à une étude détaillée des évolutions photochimiques en utilisant diverses techniques spectroscopiques (IR, IRFT, micro-IRFT, UV, RMN). En outre, les perturbations apportées par des noirs de carbone et des oxydes photo-actifs ont été également analysées. L'emploi de nouvelles techniques analytiques, bien adaptées aux milieux de forte opacité comme la microspectrophotométrie IRFT et la spectrophotométrie IRFT avec détecteur opto-acoustique, nous ont permis de reconnaître, lors de l'évolution de matériaux finis (vulcanisés et pigmentés), les mêmes mécanismes que ceux qui interviennent dans les élastomères non modifiés.

Dans le présent article, nous allons présenter les différents résultats expérimentaux acquis, résultats qui nous amènent à reconsidérer très sérieusement la hiérarchie des agressions que ces matériaux subissent dans l'environnement.

Analyse bibliographique de la dégradation des élastomères diéniques

Les élastomères diéniques sont le siège de dégradations oxydatives rapides et il existe une littérature abondante sur les réactions d'oxydation thermique [2-6], d'oxydation photochimique [7-11], d'ozonisation [10-12] des polybutadiènes. On doit noter, cependant, que la plupart des études rapportées dans les 40 dernières années concernent plus la stabilisation de ces matériaux que leurs mécanismes de dégradation et que ces études sont généralement basées sur des critères macroscopiques de dégradation. En fait, peu d'articles décrivent l'oxydation de polybutadiènes non transformés. Une exception notable est l'étude de l'oxydation thermique d'un polybutadiène présentant essentiellement une microstructure, 1,4 *cis* rapportée par Pecsok *et al* [4]. Ces auteurs proposent un mécanisme qui met en jeu des alkoxy-péroxydes cycliques se décomposant en aldéhydes saturés et insaturés. Une autre exception est l'étude de la photo-oxydation de polybutadiènes de microstructures 1,4 *cis* et 1,2 décrite par Ranby *et al* [9-10]. Ces auteurs ont interprété les photo-oxydations observées à l'aide de coupures de chaînes et d'ouvertures de doubles liaisons. Enfin, en 1983, une équipe de recherche brésilienne a décrit de façon très détaillée les photoproduits d'oxydation de polybutadiènes [8]. De

Paoli *et al* ont observé, à l'aide de spectrophotomètres IR, RMN de ^{13}C et de réactions chimiques *in situ*, la formation d'hydroperoxydes, d'alcools, de cétones, d'acides carboxyliques, d'esters et d'époxydes. En utilisant des faisceaux d'intensités lumineuses variables, ces auteurs ont également mis en évidence des réticulations importantes se produisant au cours des photo-oxydations.

Le polybutadiène 1,2 est notoirement connu comme un matériau très « photodégradable », mais peu d'études apparaissent en fait dans la littérature. Golub avait décrit, en 1969, la formation d'oxydes cycliques dans le polybutadiène 1,2 sous irradiation UV [13]. Une étude de la photo-oxydation du polybutadiène 1,2 a été rapportée en 1976 par Kagiya et Takemoto [14] ; ces auteurs ont observé la formation de groupes hydroxyles et carbonyles, et de groupements éthers au cours de la photo-oxydation. Enfin, Lucki *et al* ont examiné, plus récemment, l'oxydation du polybutadiène 1,2 par l'oxygène moléculaire dans son état fondamental et dans l'état singulet Δ_g , par l'oxygène atomique et par l'ozone [15]. Ces auteurs ont remarqué que, pendant la photo-oxydation du polybutadiène 1,2, les réticulations étaient plus importantes que les photosciissions ; ils ont également observé la formation de groupements hydroxylés, carbonylés et méthyléniques et la disparition simultanée des doubles liaisons.

L'oxydation thermique du SBR [16] a été d'abord étudiée par Hofmann à partir des variations de la solubilité de tels copolymères dans des solvants organiques et à partir de variations de viscosité [16]. Nowakowska *et al* ont analysé les processus d'amorçage de la photo-oxydation du SBR en proposant l'intervention de groupements chromophores de type carbonyle ou hydroperoxyde, ou l'intervention d'un complexe par transfert de charge entre oxygène moléculaire et SBR [17]. La photo-oxydation du SBR à grandes longueurs d'onde a été réexaminée récemment soit en solution [18], soit à l'état solide avec une analyse par spectroscopie Auger ou par ESCA [19]. En solution, les processus de photodégradation se traduisent essentiellement par des variations de viscosité. A l'état solide, l'oxydation des couches très superficielles (100 Å) a pu être examinée. Dans cette dernière étude, la spectroscopie Auger n'a révélé que des agrégats d'additifs et l'ESCA permet d'observer les produits dans les toutes premières couches. La photo-oxydation à courtes longueurs d'onde (254 nm) du SBR, étudiée par Bousquet *et al* [20-22], se déroule selon un mécanisme très différent de celui qui intervient à grandes longueurs d'onde. A 254 nm, les unités styréniques sont également excitées et participent au processus global d'oxydation, alors qu'à grandes longueurs d'onde, ne se déroule qu'une oxydation photo-induite n'impliquant pas les unités styréniques. Enfin, les copolymères SBR présentent une réactivité importante vis-à-vis de l'ozone [23].

L'oxydation thermique du NBR a été l'objet de quelques études [24-25], alors que l'ozonisation n'a été examinée que récemment [26]. La photo-oxydation à grandes longueurs d'onde n'a jamais été étudiée en détail. On ne note qu'une description de la photo-oxydation du NBR à courtes longueurs d'onde (254 nm) par Ranby *et al* [27].

Enfin, la dégradation oxydante des polyisoprènes naturels ou synthétiques a été décrite dans de très nombreux articles, souvent à caractère technologique. Les oxydations thermiques ont cependant fait l'objet d'un grand nombre de publications scientifiques [3, 6, 28-33]. L'apparition de produits volatils et les scissions des chaînes macromoléculaires ont été les premiers phénomènes observés [30-31]. Puis différents auteurs ont montré que ces oxydations thermiques provoquaient la formation de peroxydes cycliques [33] et de groupements carbonyles, phénomènes observés en spectrophotométrie IR et associés à la disparition simultanée des doubles liaisons. Enfin, quelques études par RMN de la thermo-oxydation de molécules modèles ont montré que le mé-

canisme classique d'hydroperoxydation en chaînes rendait bien compte des résultats expérimentaux [32]. La photo-oxydation des polyisoprènes a été beaucoup moins étudiée. On ne signale guère que :

- l'examen de la photo-induction par des composés chloro-nitroso de l'oxydation de polyisoprène 1,4 *cis* [33] ;
- l'étude de l'influence de la longueur d'onde d'excitation sur la photo-oxydation de polyisoprènes vulcanisés [34] ;
- l'analyse des photoproduits non volatils formés au cours de photo-oxydations à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300 \text{ nm}$) [35] ; cette analyse a été effectuée à l'aide de spectroscopies IR et RMN (^1H et ^{13}C) et elle a permis de mettre en évidence des groupements hydroperoxydes, alcooliques, cétoniques, aldéhydiques, époxydes et carboxyliques [35]. Au cours de cette étude, il a été montré que les scissions de chaînes étaient plus fréquentes que les réticulations.

L'étude bibliographique montre donc que, si un certain nombre de produits d'oxydation thermique ou photochimique des élastomères, transformés ou non, ont été identifiés, aucun mécanisme d'évolution chimique n'a été réellement proposé, les réactivités des produits intermédiaires d'oxydation n'étant pas en règle générale, précisées pour ce type de matériau.

Etude analytique et cinétique de la photo-oxydation de polybutadiènes (BR)

Les polybutadiènes examinés dans des études récentes, rapportées dans *Polymer Degradation and Stability* [37-38], étaient les suivants :

	Type	Source
(I)	BR 1220	Shell
(II)	Buna CB 35 NF	Bayer
(III)	Polybutadiène <i>cis</i> et <i>trans</i>	Aldrich
(IV)	Polybutadiène	Aldrich
(V)	1,2-polybutadiène	Japan Synthetic Rubber Co

Des films minces (20-80 μm) ont été déposés sur disques de KBr par évaporation de solutions dans le benzène. Des films plus épais (120-200 μm) ont été obtenus par pressage entre deux films de polyesters à 200 °C pendant 2 minutes. L'extraction d'anti-oxydants et de contaminants résiduels a été effectuée par du méthanol à température ambiante, pendant 72 heures. BR (IV), qui est liquide, a été lavé par dissolution dans du benzène et précipitation dans du méthanol.

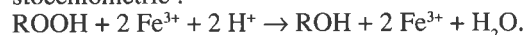
Les microstructures de ces 5 polybutadiènes ont été déterminées par RMN du ^{13}C à l'aide d'un appareil Bruker 300 MSL ; ces microstructures sont indiquées dans le tableau suivant :

Type	1,2	<i>trans</i> 1,4	<i>cis</i> 1,4
I	3 %	2 %	95 %
II	10 %	50 %	40 %
III	7 %	51 %	42 %
IV	45 %	11 %	44 %
V	84 %		16 %

Les films ont été irradiés dans un dispositif polychromatique. La lumière fournie par un arc de mercure «moyenne pression» est filtrée par une enveloppe en borosilicate et ne contient pas de radiations de longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Cette source est localisée selon l'un des axes focaux d'un cylindre qui présente une base elliptique. Un support rotatif de 24 échantillons tourne autour de l'autre axe focal. Les parois de l'enceinte sont en aluminium à haute réflectance. Un ventilateur situé sur la partie supérieure de l'enceinte, asservi par un dispositif Eurotherm, associé à un thermocouple placé en contact d'un échantillon, permet de contrôler la température de surface des échantillons à $\pm 1^\circ\text{C}$. La plupart des études ont été effectuées à 35°C . Les expériences de thermo-oxydation à basse température ont été effectuées à 60°C .

Les hydroperoxydes macromoléculaires ROOH formés dans les échantillons photo-oxydés ont été dosés à l'aide d'une méthode basée sur l'oxydation de Fe(II) en Fe(III) en solution. Les films ont été immergés pendant 7 jours dans 1,2-dichloroéthane pour provoquer leur gonflement ; ils ont ensuite été traités par une solution de Fe(II)/KSCN. L'ion complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ a été dosé par spectrophotométrie visible ($\lambda = 512,5\text{ nm}$, $\epsilon = 21000\text{ mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$).

La concentration des hydroperoxydes a été calculée à partir de la stoechiométrie :



L'analyse classique des photoproduits par spectrophotométrie IR à transformée de Fourier (Nicolet 20 SX) a été complétée par des mesures en micro-spectrophotométrie IRTF effectuées sur un spectrophotomètre Nicolet 5 SX équipé d'un microscope IR (spectroscopie de Spectra Tech). La technique de micro-spectrophotométrie a été décrite récemment [36]. A titre d'exemple de mise en œuvre, un film de $210\ \mu\text{m}$ d'épaisseur a été exposé pendant 96 heures, puis inclus dans une matrice de paraffine (la paraffine présente l'avantage de ne pas migrer dans le film d'élastomère). La matrice d'inclusion a été ensuite plongée dans l'azote liquide et des coupes transversales de $50\ \mu\text{m}$ d'épaisseur ont pu être prélevées à l'aide d'un microtome Reichert and Jung. Ces coupes de $50\ \mu\text{m}$ ont été analysées en transmission, le mi-

croscopie IR se déplaçant ensuite dans la direction du faisceau incident de lumière UV-visible. On peut ainsi déterminer le profil des concentrations des photoproduits les plus importants à l'intérieur du film de $210\ \mu\text{m}$.

Si l'on considère l'exemple du polybutadiène de type (II), la photo-oxydation à grandes longueurs d'onde se traduit par les modifications des spectres IRTF conventionnels représentés sur la figure 1. On peut noter les faits suivants :

1. dans la région des vibrations de valence des groupements OH ($3640\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) représentée sur la figure 1a, une bande large présentant un maximum vers 3410 cm^{-1} se forme dans les premières heures d'irradiation ($t < 5\text{ h}$). On observe ensuite un glissement du maximum vers 3440 cm^{-1} . Après 20 heures d'exposition, l'intensité de cette bande cesse de croître. Comme nous le verrons plus loin, la contribution respective des groupes hydroperoxydes et des groupes alcooliques à cette bande d'absorption a été déterminée ;

2. dans la région des vibrations de valence des groupements carbonyle ($1830\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$), représentée sur la figure 1b, deux bandes d'absorption se développent à 1696 et 1717 cm^{-1} dès les premières heures d'irradiation. Après 5 heures d'irradiation, la bande à 1696 cm^{-1} ne croît plus en intensité alors que la bande à 1717 cm^{-1} continue à se développer. Après 20 heures d'exposition, la bande à 1717 cm^{-1} cesse à son tour de croître. Un épaulement est observé à 1775 cm^{-1} ;

3. dans la région des vibrations de déformation ($1000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$), représentée sur la figure 1c, on peut observer la vibration hors du plan des liaisons CH des groupements insaturés à 966 , 910 et 728 cm^{-1} respectivement dans le cas d'insaturations 1,4 *trans*, vinyl 1,2, 1,4 *cis*. L'intensité de toutes ces bandes diminue au cours de la photo-oxydation ; cette décroissance s'arrête également après 20 heures d'exposition. Une bande large apparaît à 886 cm^{-1} et cette bande peut être attribuée aux groupements époxydes qui se forment ; cette bande ne se développe que pendant les 20 premières heures d'irradiation.

Les spectres du polybutadiène de type (III) évoluent au cours de

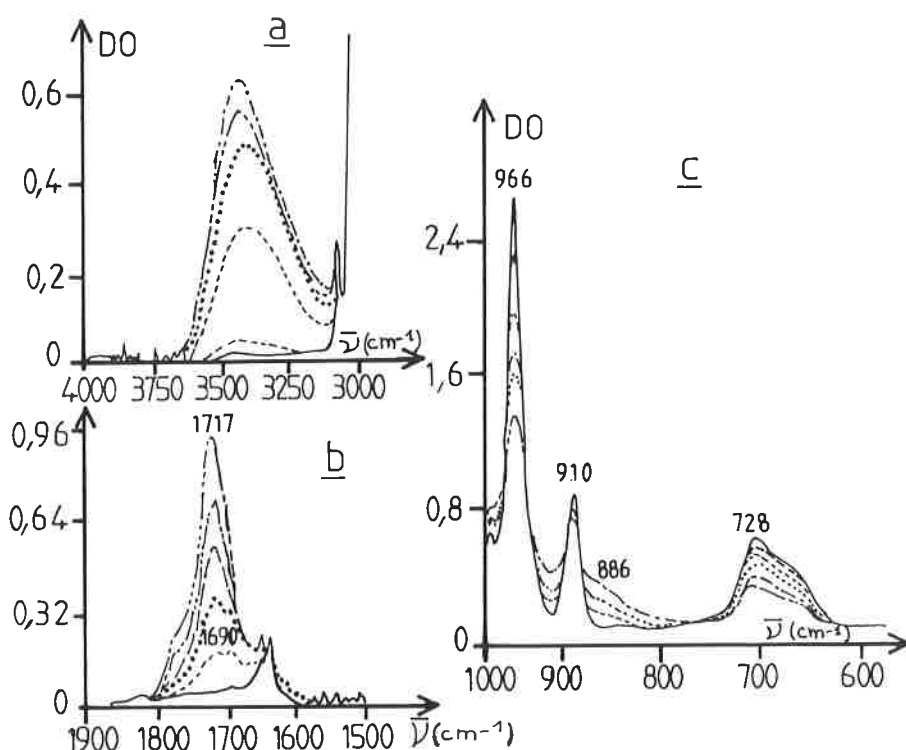


FIGURE 1. — Évolution des spectres IR d'un film de BR type II au cours d'une photo-oxydation, en fonction du temps d'irradiation :

($\lambda > 300\text{ nm}$) — Épaisseur du film : $40\ \mu\text{m}$.

(a) région des vibrations de valence des hydroxydes : (—) 0 h ; (---) 1 h ; (....) 3 h ; (-.-.-) 4 h ; (-----) 7 h ; (-.-.-) 10 h
(b) région des vibrations de valence des carbonyles : (—) 0 h ; (---) 3 h ; (....) 4 h ; (—) 5 h ; (-----) 6 h ; (-----) 12 h
(c) région des vibrations de déformation : (—) 0 h ; (---) 1 h ; (----) 2 h ; (....) 3 h ; (-.-.-) 4 h ; (-----) 7 h.

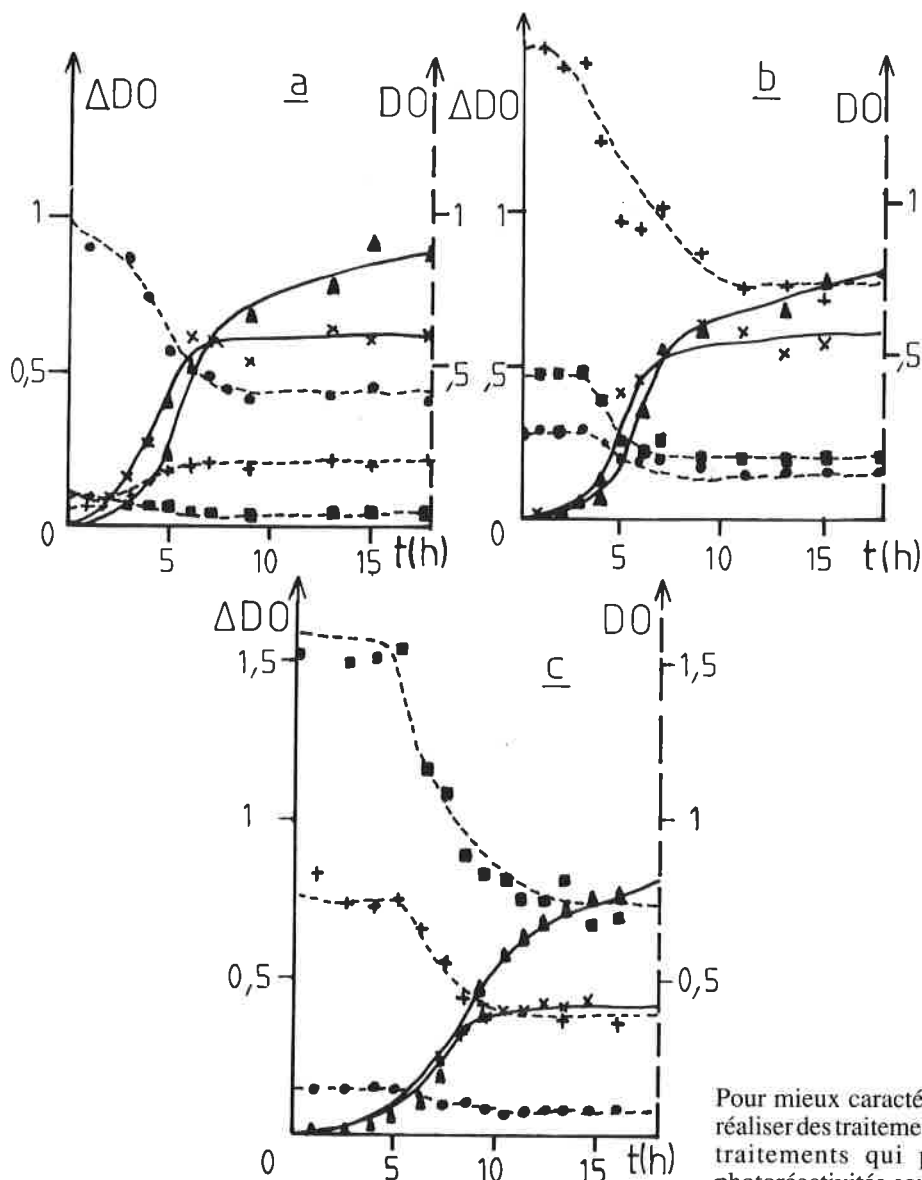


FIGURE 2. — Évolution des densités optiques de photoproduits d'oxydation et des insaturations résiduelles au cours du temps :

(▲) carbonyles à 1716 cm^{-1} (—) ; (x) hydroxyles à 3440 cm^{-1} (—) (●) 1,4 cis à 740 cm^{-1} (---) ; (■) 1,2 à 912 cm^{-1} (---) ; (+) 1,4 trans à 968 cm^{-1} (---)

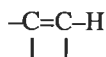
a : BR type (I), épaisseur du film $60\text{ }\mu\text{m}$

b : BR types (II) et (III), épaisseur des films $50\text{ }\mu\text{m}$

c : NR type IV.

la photo-oxydation de façon tout à fait analogue. Par contre, dans le cas du polybutadiène de type (I), qui contient structurellement peu de microstructures 1,4 trans, la bande 966 cm^{-1} croît en début de photo-oxydation et atteint une intensité stationnaire. On observe dans ce cas une isomérisation 1,4 trans \rightarrow 1,4 cis induite par les radicaux d'oxydation. Dans les autres régions, les spectres du polybutadiène de type (I) se modifient comme ceux des polybutadiènes de type (II) et (III). Il en est de même pour les spectres du polybutadiène de type (IV) à une exception près, la bande attribuable aux époxydes à 886 cm^{-1} n'apparaît pas dans ce cas.

Enfin, le polybutadiène très particulier de type (V) (84 % de micro-structure 1,2) présente des stoechiométries de photo-oxydation très semblables aux autres polybutadiènes. En outre, on peut noter, dans la région $3200\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$, le développement continu de deux bandes à 2935 et 2865 cm^{-1} , alors qu'une bande à 3072 cm^{-1} décroît régulièrement. La bande à 3072 cm^{-1} doit être attribuée à la vibration de valence CH dans la structure



alors que les bandes à 2865 et 2966 cm^{-1} doivent être attribuées respectivement à la vibration symétrique et asymétrique de groupements méthyles CH_3 .

Pour mieux caractériser les photoproduits d'oxydation, on peut réaliser des traitements photolytiques* des films préphoto-oxydés, traitements qui permettent de mettre en évidence les photoréactivités sous vide de certains photoproduits. Ces traitements ont été effectués sur des films préphoto-oxydés pendant 5 heures. On remarque alors que, pour tous les polybutadiènes étudiés, la bande large à 3410 cm^{-1} décroît et un glissement vers 3440 cm^{-1} peut être observé ; ceci montre que les groupements hydroperoxydes, notoirement photo-instables, contribuent pour une part importante à l'absorption à 3410 cm^{-1} (les dosages chimiques permettent de confirmer ce fait), l'autre contribution étant celle des alcools associés. Par ailleurs, la bande d'absorption à 1696 cm^{-1} disparaît aussi très rapidement, et peut être attribuée à des groupements cétoniques α, β insaturés très photo-instables. Cette décroissance à 1696 cm^{-1} s'accompagne du glissement progressif de la bande à 1717 cm^{-1} vers 1726 cm^{-1} .

Les photo-oxydations des polybutadiènes présentent des cinétiques très particulières comme le montrent la figure 2 (dans le cas des types (I) à (IV), le type (V) se comportant de façon analogue). Ces figures mettent en évidence la formation des groupements hydroxyles et carbonyles et la disparition simultanée des insaturations au cours de l'exposition. Il apparaît une très courte période d'induction essentiellement provoquée par des contaminants résiduels en très faible concentration. La photo-

* On désigne par traitement photolytique l'exposition des échantillons à la lumière UV-visible, utilisée précédemment pour provoquer les photo-oxydations, les échantillons étant maintenus sous vide dans un réacteur en borosilicate scellé.

oxydation se déroule ensuite très rapidement et on atteint vite un état où l'on n'observe plus de formation de produits d'oxydation, ni de consommation d'insaturations. Cet état invariant est obtenu bien avant que tous les sites réactifs aient réagi. Le dosage des hydroperoxydes montre que la concentration de ces produits intermédiaires passe par une valeur maximale de 60 mmol.kg^{-1} après environ 10 heures d'irradiation. Cette concentration est d'environ 30 mmol.kg^{-1} dans l'état photostationnaire.

Il est d'abord tout à fait intéressant de noter que pratiquement tous les polybutadiènes examinés présentent des vitesses de photo-oxydation très voisines et des stoechiométries également très proches. Par exemple, le rapport $\Delta\text{DO}_{1716 \text{ cm}^{-1}}/\Delta\text{DO}_{3440 \text{ cm}^{-1}}$ est respectivement de 1,4 ; 1,3 ; et 2 pour les polybutadiènes de type (I), (III) et (IV). Le polybutadiène (V) se comporte aussi de façon très voisine, les différences essentielles résident dans le fait que l'on atteint l'état invariant pour des durées d'exposition beaucoup plus longues (90 heures au lieu de 20 à 30 heures) et dans le fait que la consommation des insaturations de type 1,2 est plus complète (75 %) que la consommation des insaturations de type 1,4 dans les 4 autres polybutadiènes (50 % au plus).

Le rapport $\Delta\text{DO}_{1716 \text{ cm}^{-1}}/\Delta\text{DO}_{3440 \text{ cm}^{-1}}$ vaut 2,75 dans le cas du polybutadiène (V).

L'arrêt total de la photo-oxydation appelle une explication. Nous avons d'abord montré que la perméabilité à l'oxygène d'un polybutadiène de type II, par exemple, diminuait au cours de la photo-oxydation. La valeur initiale de la perméabilité était de $2,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3.\text{cm}/\text{cm}^2.\text{s}.$ cm Hg, alors que dans l'état invariant, après 96 heures de photo-oxydation, la perméabilité n'est plus que de $0,8 \times 10^{-10}$ USI. Nous avons, en outre, examiné à l'aide de la technique de microspectrophotométrie IRTF les profils de concentration des produits d'oxydation et des insaturations résiduelles. Dans le cas précis examiné, le film de polybutadiène (II) avait une épaisseur de $210 \mu\text{m}$ et avait été exposé par les deux faces. Comme le montre la figure 3, la concentration des groupes hydroxylés et carbonylés est élevée dans les couches superficielles (les absorbances à 3450 et 1716 cm^{-1} sont respectivement de 0,17 et 0,18) alors que, dans les couches centrales, elles sont beaucoup plus faibles (les absorbances à 3450 et 1716 cm^{-1} ne sont plus que de 0,05 et 0,07). Par contre, le profil des concentrations des doubles liaisons résiduelles est inversé, ces doubles liaisons sont en forte concentration au cœur de l'échantillon (par exemple l'absorbance à 966 cm^{-1} est de 1, pratiquement la valeur déterminée avant photo-oxydation du film), alors que les concentrations sont faibles dans les couches superficielles. Un film de $210 \mu\text{m}$ est donc devenu au cours de la photo-oxydation un réacteur très hétérogène, les couches superficielles d'épaisseur $60 \mu\text{m}$ sont profondément oxydées alors que le cœur du film d'épaisseur $90 \mu\text{m}$ est beaucoup moins oxydé. L'augmentation de l'imperméabilité à l'oxygène d'un film photo-oxydé doit donc être attribuée aux couches les plus superficielles et les plus oxydées du film. Les modifications chimiques profondes de ces couches pourraient permettre de rendre compte de la variation de la perméabilité à l'oxygène. Nous avons donc néanmoins examiné l'état de réticulation du polybutadiène photo-oxydé à l'aide de RMN du ^{13}C en solution, en considérant donc des gels de polybutadiène photo-oxydés [39]. Cette technique permet de mettre en évidence la formation, au cours de la photo-oxydation, de ponts C-C (et non de ponts COC, COOC). On peut noter que la formation de groupements méthiniques (CH) est prépondérante et qu'aucun carbone quaternaire n'est formé. Les couches superficielles se réticulent donc en conditions oxydantes, et cette réticulation permet aussi d'expliquer la diminution de perméabilité à l'oxygène.

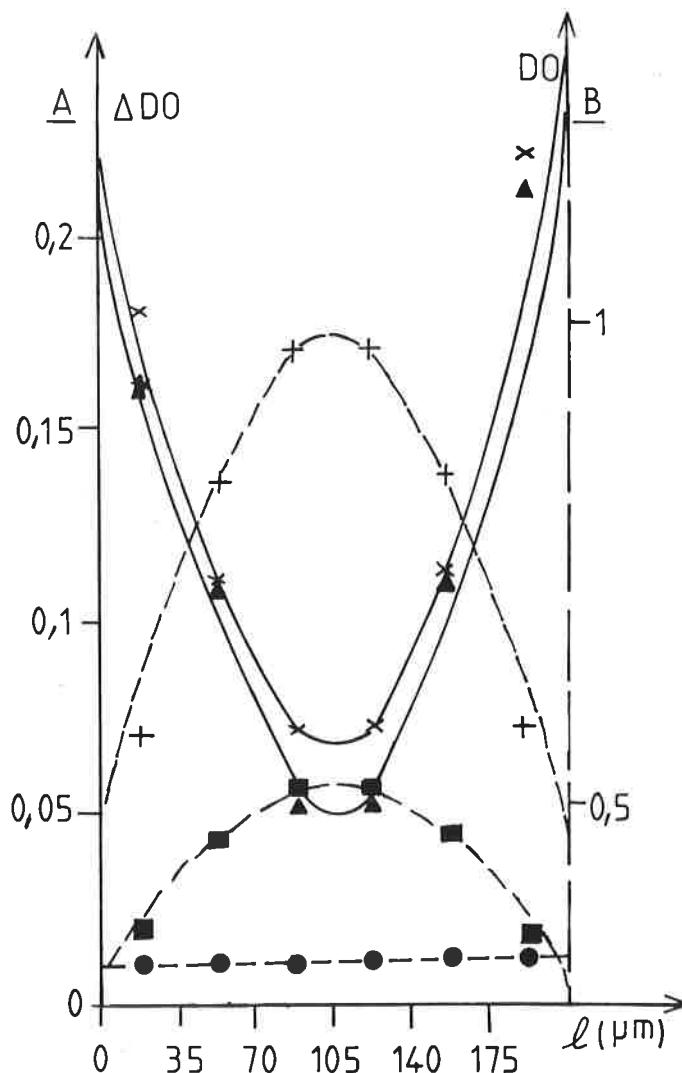


FIGURE 3. – Profil des concentrations des photoproduits d'oxydation et des insaturations résiduelles du BR type (III) photo-oxydé pendant 96 heures (l représente la largeur du film analysé) : (x) photoproduits hydroxylés à 3440 cm^{-1} ; (▲) photoproduits carbonylés à 1716 cm^{-1} ; (■) 1,4 cis à 740 cm^{-1} ; (●) 1,2 à 912 cm^{-1} ; (+) 1,4 trans à 968 cm^{-1}

Etude analytique et cinétique de la photo-oxydation d'un copolymère styrène-butadiène

Un copolymère styrène-butadiène (SBR 1502 élaboré par Shell Chimie-France) a été photo-oxydé dans les mêmes conditions expérimentales que les polybutadiènes et une étude analytique a été effectuée avec les mêmes techniques [40]. Des films de 120 à $200 \mu\text{m}$ ont été obtenus par pressage à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ entre deux feuilles de polyester pendant 2 min., et les microstructures ont été caractérisées par RMN haute résolution du ^1H et du ^{13}C . Ces deux techniques ont fourni les résultats suivants :

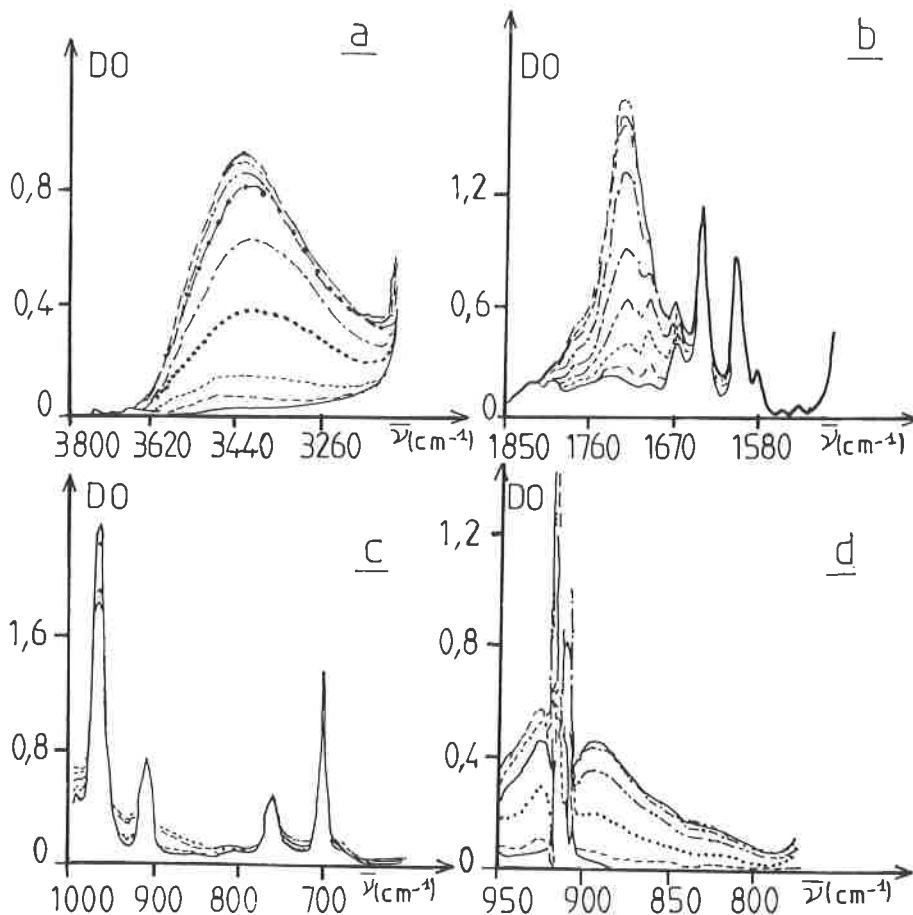


FIGURE 4. — Évolution des spectres IR d'un film de SBR au cours d'une photo-oxydation, en fonction du temps d'irradiation :

($\lambda > 300$ nm) - Épaisseur du film : 150 μ m.

(a) région des vibrations de valence des hydroxyles : (—) 0 h ; (— —) 1 h ; (- - - -) 2 h ; (....) 4 h ; (— — —) 6 h ; (— . . .) 8 h ; (—) 18 h ; (—) 20 h ; (— — —) 22 h

(b) région des vibrations de valence des carbonyles : (—) 0 h ; (— —) 2 h ; (- - -) 4 h ; (—) 6 h ; (—) 8 h ; (—) 12 h ; (—) 18 h ; (—) 22 h ; (—) 24 h

(c) région des vibrations de déformation (—) 0 h ; (- - -) 2 h ; (— —) 5 h ; (....) 6 h ; (- - -) 8 h

(d) région des vibrations de déformation, spectre différentiel entre des échantillons à différents temps d'irradiation : (—) 1 h ; (— —) 2 h ; (....) 4 h ; (—) 6 h ; (—) 8 h ; (—) 12 h.

SBR 1502	Styrène	1,2	1,4 cis	1,4 trans
¹ H	13	7	80	
¹³ C	-	8	5	74

Les variations observées dans les spectres IR de films de SBR photo-oxydés à 35 °C et à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm sont les suivantes :

- dans la région des vibrations de valence des OH, représentée sur la figure 4a, une bande large, présentant un maximum vers 3400 cm^{-1} , se forme dès les premières heures d'irradiation ($t < 5$ heures). Le maximum glisse ensuite vers 3440 cm^{-1} . Après environ 20 heures, l'intensité de cette bande large s'arrête de croître. Comme dans le cas des polybutadiènes, on peut attribuer les bandes à 3400 et 3440 cm^{-1} respectivement aux hydroperoxydes associés et aux groupements alcooliques associés ;
- dans la région des vibrations de valence des groupements carbonyles, représentée sur la figure 4b, on note la formation initiale de deux bandes à 1696 et 1718 cm^{-1} . La bande à 1696 cm^{-1} , attribuable à des cétones α, β insaturées, ne se développe plus au-delà de 10 heures d'exposition, alors que la bande à 1718 cm^{-1} (acides saturés) continue à croître jusqu'à 20 heures d'irradiation. Au-delà, les spectres n'évoluent pratiquement plus, on observe la photopassivation déjà rencontrée avec les polybutadiènes ;

- dans la région des vibrations de déformation représentée sur la figure 4c, on observe avant toute irradiation les vibrations hors du plan du CH des liaisons éthyléniques (à 962, 912 et 700 cm^{-1} , respectivement pour les insaturations de type 1,4 trans, vinyl 1,2 et 1,4 cis). Deux vibrations des noyaux aromatiques apparaissent à 759 et à 700 cm^{-1} . Les bandes à 962, 912 et 700 cm^{-1} voient leurs intensités décroître au cours de la photo-oxydation, alors que l'intensité de la bande à 759 cm^{-1} reste rigoureusement constante. La diminution des bandes attribuées aux insaturations cesse après environ 20 heures d'irradiation. Sur les spectres différentiels* qui apparaissent sur la figure 4d, on peut noter l'apparition d'une absorption vers 892 cm^{-1} qui doit être attribuée aux groupements époxydes, cette bande ne se développe aussi que pendant les 20 premières heures de photo-oxydation. Les spectres UV des films de SBR n'évoluent pratiquement pas au cours d'une photo-oxydation à grandes longueurs d'onde.

La photostabilité des produits de photo-oxydation a été évaluée, comme dans le cas des polybutadiènes, à l'aide de traitement photolytique sous vide. On observe alors la décomposition photochimique des hydroperoxydes, la bande large à 3440 cm^{-1} diminuant et donnant naissance à une bande relativement étroite à 3570 cm^{-1} . On observe également la disparition de la bande à 1696 cm^{-1} , ce qui est compatible avec la photoréactivité des cétones α, β insaturées. Ces cétones α, β se transposent (ou se saturent) en cétones absorbant vers 1725 cm^{-1} .

Sur le plan cinétique, les courbes représentant la formation des groupements hydroxyles et carbonylés et la consommation de différentes doubles liaisons, dans le cas de films très minces (10-

* Lors de l'enregistrement des spectres différentiels, le spectrophotomètre compare directement au spectre du film non irradié les différents spectres des films après des durées croissantes de photo-oxydation.

50 μm), mettent en évidence une très courte période d'induction, une phase d'oxydation rapide et l'arrêt de toute réaction après environ 10 heures d'irradiation. Les trois types différents d'insaturations (1,4 *trans*, 1,4 *cis* et 1,2) montrent sur le plan cinétique une réactivité très voisine, les trois courbes représentant les variations de leur concentration restant strictement parallèles. Par contre, aucune réactivité concernant l'unité styrène n'est observée, la bande à 759 cm^{-1} restant, comme nous l'avons déjà dit, invariante au cours de la photo-oxydation.

La formation des hydroperoxydes a été suivie par ailleurs dans le cas d'un film plus épais (170 μm) à l'aide de dosages chimiques. La concentration maximale des ROOH n'est que de 30 mmol.kg^{-1} et elle n'est que de 9 mmol.kg^{-1} dans l'état photostationnaire.

La photopassivation observée, c'est-à-dire l'arrêt de toute réaction d'oxydation après 10 heures d'exposition, peut être à nouveau expliquée par une diminution importante de la perméabilité à l'oxygène des premières couches superficielles. L'hétérogénéité créée dans un film de 240 μm peut être aussi observée directement par microspectrophotométrie IRTF. Les profils des concentrations des produits d'oxydation et des insaturations résiduelles sont très accentués. Par exemple, après 100 heures d'exposition d'un film de 240 μm , les couches superficielles présentent des absorbances à 3450 et à 1717 cm^{-1} égales à 0,20 alors que, au cœur du film, les absorbances correspondantes ne sont que 0,02 et 0,045. Les insaturations résiduelles présentent à 962 cm^{-1} une absorbance égale à 1,2 dans les couches centrales, alors que cette absorbance n'est plus que de 0,6 dans les couches superficielles.

Photo-oxydation d'un copolymère acrylonitrile-butadiène (NBR)

Une étude très semblable a été effectuée sur un copolymère NBR Krynac 3450 élaboré par Polysar, et qui a été caractérisé par RMN du ^{13}C et du ^1H [41].

Krynac 3450	acrylonitrile	1,2	1,4 <i>trans</i> butadiène	1,4 <i>cis</i>
	38 %	14 %	47 %	0

Les variations observées sur les spectres IR de films de copolymère NBR photo-oxydés à grandes longueurs d'onde et à 35 °C sont presque identiques à celles apparaissant sur les spectres de films de polybutadiène et de SBR photo-oxydés dans les mêmes conditions expérimentales. La seule différence notable concerne le domaine des vibrations de valence des groupements hydroxyles, dans lesquels apparaissent deux bandes à 3490 et 3390 cm^{-1} au cours des premières heures d'exposition ($t < 6\text{h}$). Puis la bande à 3390 cm^{-1} s'arrête de croître alors que la bande à 3490 cm^{-1} continue à se développer. La bande à 3390 cm^{-1} doit être essentiellement attribuée aux groupements hydroperoxydes et alcooliques associés par liaison hydrogène aux groupements nitriles alors que la bande à 3490 cm^{-1} doit être essentiellement attribuée aux groupements alcooliques associés entre eux. Les domaines 1860-1600 cm^{-1} et 1000-600 cm^{-1} permettent de faire les mêmes observations qu'avec les polybutadiènes et le SBR, la bande à 890 cm^{-1} attribuable aux groupements époxydes devant être mise en évidence à l'aide de spectres différentiels.

La formation des groupes hydroxyles et carbonyles présente la même cinétique particulière déjà notée pour les autres élastomères, les unités nitriles n'intervenant pas comme sites réactifs au cours de la photo-oxydation (cela est facilement vérifié à l'aide de la bande d'absorption à 2250 cm^{-1}). La concentration

d'hydroperoxydes passe également par un maximum (36 mmol.kg^{-1}) après 4 heures d'exposition et décroît jusqu'à 10 mmol.kg^{-1} , valeur qui reste ensuite constante.

Les profils des concentrations des différents photoproduits d'oxydation et des insaturations résiduelles sont très accentués dans un film de 180 μm , ils sont sensiblement plus accentués que pour les élastomères déjà examinés.

Photo-oxydation de polyisoprènes synthétiques

Les polyisoprènes synthétiques examinés étaient soit un produit Natsyn 2200 de Goodyear (IR(I)), soit deux polymères élaborés par polymérisation anionique (IR(II) et IR(III)) [42]. Une caractérisation par viscosimétrie et RMN haute résolution a donné les résultats suivants :

	\bar{M}_v	cis 1,4	1,2	3,4
IR(I)	593 00	98	-	-
IR(II)	5 30	86	-	14
IR(III)	1 50	-	33	66

Les dosages chimiques montrent qu'il peut apparaître au cours de la photo-oxydation une concentration d'hydroperoxydes très élevée (210 mmol.kg^{-1}). Ceci peut être confirmé par des traitements photolytiques et par l'analyse IR ; les hydroperoxydes associés absorbent dans ce cas à 3325 cm^{-1} alors que les alcools associés absorbent à 3430 cm^{-1} .

Dans le domaine des vibrations de valence des carbonyles, deux bandes d'absorption apparaissent à 1693 et 1722 cm^{-1} dans la phase initiale de la photo-oxydation, la bande à 1693 cm^{-1} restant toujours d'intensité relative très faible. A degré d'oxydation plus important, le maximum principal du massif des carbonyles se déplace vers 1717 cm^{-1} . Les insaturations de type 1,4 caractérisées par des vibrations à 1665 et 835 cm^{-1} ne disparaissent pas complètement, pas plus que les insaturations de type 3,4 observées à 1645 et 885 cm^{-1} . Une bande d'absorption apparaissant à 874 cm^{-1} a été attribuée aux groupes époxydes qui se forment dans les polyisoprènes de type I et II. Le polyisoprène de type III, où la microstructure 1,4 *cis* est remplacée par une microstructure 1,2 absorbant à 906 cm^{-1} , a la particularité de ne pas donner naissance à des groupes époxydes par photo-oxydation.

Les cinétiques de photo-oxydation des trois polyisoprènes examinés, déterminées soit sur l'apparition de groupements oxydés, soit sur la consommation des insaturations, sont semblables à celles observées dans le cas des autres élastomères. Les variations de concentrations des hydroperoxydes ne sont différentes que par les valeurs plus élevées de ces concentrations. La vitesse de photo-oxydation du polyisoprène de type III, riche en microstructures 1,2, et de bas poids moléculaire, est sensiblement inférieure à celles des deux autres polyisoprènes. On doit noter que ce résultat, analogue à celui qui avait été obtenu dans la série des polybutadiènes, contraste avec les hypothèses habituelles qui présentent les microstructures de type 1,2 comme particulièrement oxydables.

Thermo-oxydation à basse température des élastomères diéniques

Les élastomères diéniques sont facilement thermo-oxydés à basse température, par exemple à 60 °C, après une période d'induction dont la durée dépend de la nature et de la concentration des contaminants. Quand ces périodes d'induction sont longues, comme dans le cas du SBR, on peut les abrégier considérablement par de courtes expositions aux UV (15 à 30 min).

Quand la thermo-oxydation intrinsèque intervient après la période d'induction, les produits principaux de l'oxydation thermique à 60 °C des polybutadiènes de type V et IV sont des groupements alcooliques absorbant vers 3 440 cm⁻¹, des cétones α, β insaturées absorbant vers 1 696 cm⁻¹ et des cétones saturées absorbant vers 1 726 cm⁻¹. Les hydroperoxydes formés en photo-oxydation à 31 °C sont instables à 60 °C et ne sont plus observés sur les spectres infrarouge. Par contre, les hydroperoxydes de structure tertiaire formés dans le polybutadiène de type V sont encore stables à 60 °C et peuvent être observés.

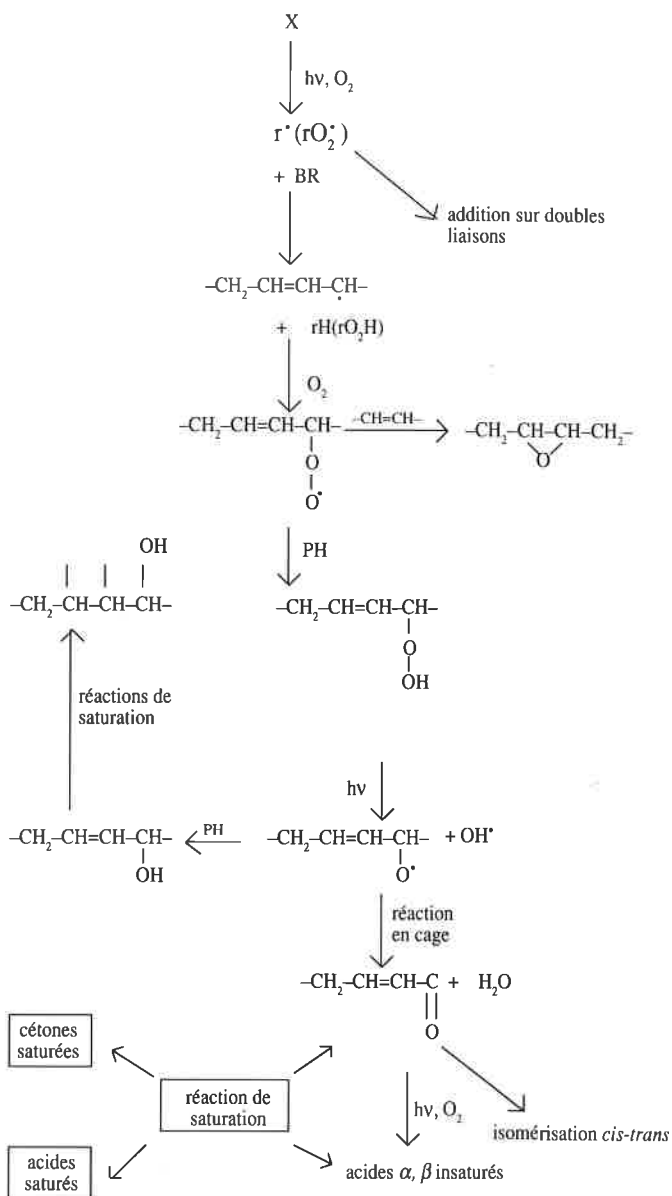
Les thermo-oxydations à 60 °C du SBR, du NBR et des polyisoprènes conduisent aux mêmes produits que celles des polybutadiènes de type I et IV. D'une façon très générale, les produits d'oxydation présentant une grande instabilité photochimique, comme les cétones α, β insaturées et les cétones saturées, s'accumulent lors d'une thermo-oxydation à basse température.

Mécanismes* de photo-oxydation des élastomères diéniques

Comme dans tout polymère « non absorbant », la lumière est en fait absorbée par des chromophores extrinsèques des élastomères examinés (probablement des impuretés ou des défauts que l'on ne peut contrôler). En outre, la vitesse initiale de photo-oxydation généralement très faible est une donnée qui dépend essentiellement des anti-oxydants résiduels, la période d'induction ne peut être aussi considérée que comme une caractéristique extrinsèque. Cette période d'induction n'excède pas une heure dans les conditions de photo-oxydation exploitées dans cette étude. A la fin de cette période, les contaminants inhibiteurs sont consommés et des chromophores intrinsèques se forment (hydroperoxydes, cétones α, β insaturées, cétones saturées), la photo-oxydation vraie de l'élastomère intervient alors.

Pour les cinq types de polybutadiènes étudiés, l'ensemble des résultats expérimentaux acquis peut être interprété à l'aide d'un mécanisme de photo-oxydation schématisé de la façon suivante (cf. ci-contre).

On sait que l'oxydation radicalaire des alcènes implique généralement une extraction d'hydrogène sur le carbone situé en α de la double liaison. Ce mécanisme d'amorçage par extraction entre en compétition avec l'addition du radical avec la double liaison. Une réaction en chaîne d'hydroperoxydation permet d'expliquer la formation d'hydroperoxydes α, β insaturés. Ces produits primaires, essentiellement photo-instables et thermo-instables sont détectés à des concentrations maximales de 60 mmol.kg⁻¹. Il est nécessaire d'admettre que l'hydroperoxydation en α de la double liaison intervient avant toute saturation de cette double liaison,



pour expliquer la formation de cétones α, β insaturées par photolyse (ou thermolyse) de ces hydroperoxydes. Si les cétones α, β insaturées se forment dans une réaction en cage habituellement rencontrée dans les polymères, les groupements alcooliques résultent de radicaux alcénoxy qui ne sont pas recombinés dans la cage.

Aux hydroperoxydes associés doit être attribuée la bande d'absorption vers 3 400 cm⁻¹, qui n'est pas observée en thermo-oxydation à 60 °C et qui disparaît par photolyse sous vide à 35 °C. Dans la première phase de l'oxydation photochimique, les hydroperoxydes en concentration maximale représentent 50 % de l'absorption IR dans le domaine des vibrations de valence des hydroxyles. Dans la phase ultime, ils ne représentent plus que 3 % de cette absorption IR et leur concentration ne dépasse pas 30 mmol.kg⁻¹. A 35 °C, leur voie de disparition principale est essentiellement de nature photochimique.

La bande d'absorption localisée à 1696 cm⁻¹ a été attribuée aux groupements cétoniques α, β insaturés, car :

- cette fréquence est tout à fait conforme aux fréquences de

* Au sens de l'approche mécanistique brièvement présentée dans l'introduction.

ne correspond en aucun cas à une ozonisation (ce dernier type d'oxydation présente une stoechiométrie tout à fait différente de celle d'une oxydation photochimique ou thermique).

Par ailleurs, il convient de signaler que cette étude se poursuit vers les mélanges formés d'élastomères vulcanisés et contenant de forts pourcentages de noir de carbone et de pigments photo-actifs (ZnO, TiO₂). Les résultats actuellement acquis montrent à l'évidence, malgré les difficultés analytiques rencontrées, que le vieillissement climatique de ces polymères exposés à la lumière s'interprète essentiellement par une oxydation photochimique et non par une ozonisation.

Références

- [1] J. Lemaire, R. Arnaud, J. Lacoste, *Acta Polymerica*, **1988**, *39*, 27.
- [2] G. Ivan, M. Giurginca, *Materiale Plastice*, **1980**, *17*, 169.
- [3] G. Ivan, M. Giruginca, *Kautschuk + Gummi Kunststoffe*, **1978**, *31*, 324.
- [4] R.L. Pecsok, P.C. Painter, J.R. Shelton, J.L. Koenig, *Rubber Chem. and Technol.*, **1976**, *49*, 1010.
- [5] R.L. Pecsok, J.R. Shelton, J.L. Koenig, *Polym. Deg. and Stab.*, **1981**, *3*, 161.
- [6] J.R. Shelton, R.L. Pecsok, J.L. Koenig, A.C.S. Symp. Ser. 95, Ed R.K. Eby, ACS, Washington, **1979**, p. 75.
- [7] A. Ghaffar, A. Scott, G. Scott, *Eur. Polym. J.*, **1977**, *13*, 89.
- [8] M.A. de Paoli, *Eur. Polym. J.*, **1983**, *19*, 761.
- [9] J. Lucki, J.F. Rabek, B. Ranby, *Polymer Photochem.*, **1983**, *3*, 47.
- [10] J.F. Rabek, J. Lucki, B. Ranby, *Eur. Polym. J.*, **1979**, *15*, 1089.
- [11] J. Lucki, B. Ranby, J.F. Rabek, *Eur. Polym. J.*, **1979**, *15*, 1101.
- [12] K.W. Ho, *J. Polym. Sci.*, **1986**, *24*, 2467.
- [13] M.A. Golub, *Macromol.*, **1969**, *2*, 550.
- [14] V.T. Kagiya, K. Takemoto, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1976**, *A10*, 795.
- [15] J. Lucki, B. Ranby, J.F. Rabek, *Eur. Polym. J.*, **1979**, *15*, 1107.
- [16] W. Hofmann, *Rev. Gen. Caoutch. Plast.*, **1968**, *45*, 73.
- [17] M. Nowakowska, *Polym. Photochem.*, **1985**, *6*, 303.
- [18] A.A. Sarhan, E.A. Abdel-Razik, E.M. Abdel-Bary, *J. Photochem. and Photobiol. A : Chem.*, **1987**, *41*, 127.
- [19] S.S. Lin, *Appl. Surf. Sci.*, **1986**, *26*, 461.
- [20] J.A. Bousquet, J.P. Fouassier, *Eur. Polym. J.*, **1984**, *20*, 985.
- [21] J.A. Bousquet, J.P. Fouassier, *Eur. Polym. J.*, **1987**, *23*, 367.
- [22] J.A. Bousquet, J.P. Fouassier, *Polym. Degrad. and Stab.*, **1987**, *18*, 163.
- [23] J.C. Andries, E.J. Diem, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1974**, *12*, 281.
- [24] N. Grassie, A. Heaney, *Eur. Polym. J.*, **1974**, *10*, 415.
- [25] N. Grassie, A. Heaney, *J. Polym. Sci.*, **1974**, *B12*, 89.
- [26] F.H. Kendall, J. Mann, *J. Polym. Sci.*, **1956**, *19*, 503.
- [27] T.A. Skowronski, J.R. Rabek, B. Ranby, *Polym. Deg. and Stab.*, **1983**, *5*, 173.
- [28] J.R. Shelton, *Rubber Chem. and Technol.*, **1972**, *45*, 359.
- [29] F.A. Howard, *Rubber Chem. and Technol.*, **1974**, *47*, 976.
- [30] J.L. Morand, *Rubber Chem. and Technol.*, **1974**, *47*, 1094.
- [31] J.L. Morand, *Rubber Chem. and Technol.*, **1977**, *50*, 373.
- [32] L. Slusarski, *J. Thermal. Anal.*, **1984**, *29*, 905.
- [33] J.F. Rabek, *J. Polym. Sci. Part. C*, **1967**, *16*, 949.
- [34] S. Yano, *Rubber Chem. and Technol.*, **1981**, *54*, 1.
- [35] M.A. Rodrigues, M.A. de Paoli, *Eur. Polym. J.*, **1985**, *21*, 15.
- [36] X. Jouan, J.L. Gardette, *Polym. Comm.*, **1987**, *28*, 1329.
- [37] C. Adam, J. Lacoste, J. Lemaire, *Polym. Degrad. and Stab.*, **1989**, *24*, 185.
- [38] C. Adam, J. Lacoste, J. Lemaire, *Polym. Degrad. and Stab.*, in the press, **1990**.
- [39] C. Adam, J. Lacoste, C. Dauphin, *Polymer*, **1991**, sous presse.
- [40] C. Adam, J. Lacoste, J. Lemaire, *Polym. Degrad. and Stab.*, **1989**, *26*, 269.
- [41] C. Adam, J. Lacoste, J. Lemaire, *Polym. Degrad. and Stab.*, **1989**, *27*, 491.
- [42] C. Adam, J. Lacoste, J. Lemaire, *Polym. Degrad. and Stab.*, **1991**, *32*, 51.
- [43] R.V. Gemmer, M.A. Golub, *Applications of Polymer Spectroscopy*, Ed. Bram Jr, Academic Press, New York, **1978**, p. 79.

Anisotropy of Ultimate Properties in Vulcanizates of EPDM/High-Diene Rubber Blends

A. Y. Coran

Introduction

Ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber has been blended with high-diene rubbers (e.g. NR, BR, SBR, etc.) to give compositions of extremely good resistance to the effects of ozone [1]. If enough EPDM rubber is used (35 to 45 %), essentially ozone-proof compositions can be obtained. However, in such cases two major types of problems can occur :

(a) The domains of EPDM rubber can be greatly under-cured because of cure-rate incompatibility [2-6] ; EPDM rubber, the slow-curing rubber almost becomes the no-curing rubber in the presence of the aggressively reactive high-diene rubber ;

(b) At the high concentrations of EPDM necessary for the ozone protection (in the range of concentrations wherein co-continuous phase-morphology generally occurs), large, highly shaped, sheet-like or fiber-like EPDM rubber domains can form.

One might expect that the highly shaped domains would be predominantly oriented in the direction of the flow of the unvulcanized rubber during the processing of the rubber. In the case of a tire sidewall (figure 1), the rubber is extruded circumferentially with respect to the finished tire.

Weaknesses then can result from the formation of rather large circumferentially oriented domains which can act as failure-

initiating flaws. Thus the sidewall is weakest in the direction of greatest stress during its use. Also sheet-like domains would tend to be parallel to the sidewall-carcass interface. This would give rise to a tendency towards delamination-type failures or even poor apparent adhesion between the EPDM-containing sidewall and the carcass.

We have now found that both of these problems can be alleviated if two techniques are used :

(a) The EPDM is modified by a treatment with maleic anhydride to give EPDM whose molecules have succinic anhydride groups appended thereto, and :

(b) The EPDM is thoroughly mixed with the high-diene rubber before the addition of zinc oxide, the zinc oxide being added later, but while the mixing of the polymers is continued.

The result of this is that the EPDM becomes dynamically vulcanized and is forced to be in the form of small particles of low shape factor and thus of low flaw-forming tendency. Although the EPDM rubber is crosslinked by the action of the zinc oxide (which gives ion-cluster crosslinks), the composition is still millable and otherwise processable since the high-diene rubber is still unvulcanized. The pendent succinic anhydride groups on the EPDM molecules provide a vulcanization chemistry for the EPDM which is independent of the accelerated-sulfur vulcanization used later in the cure of the high-diene rubber (in the hot mold). The dynamic vulcanization process provides a means for controlling microphase domain morphology to prevent the potential disasters which can result from anisotropy in ultimate properties (tearing, interply delamination, circumferential fatigue cracking, etc.). In this report we present techniques and new test results which support the above.

Experimental

The EPDM used in this work was Epsyn (reg. TM) 70 A.

Modified EPDM was Epsyn 70A rubber which had been treated at an elevated temperature (*ca.* 230 °C) with 2 phr of maleic anhydride in the presence of 0.2 phr bisbenzothiazole disulfide (MBTS) [1]. Masterbatches of EPDM, maleic anhydride-modified EPDM and natural rubber (NR) were prepared by mixing each of the rubbers with 50 phr of N-326 carbon black, 10 phr of oil

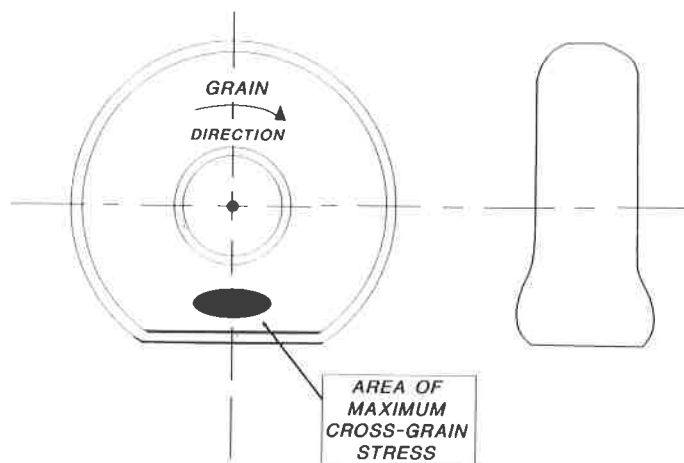
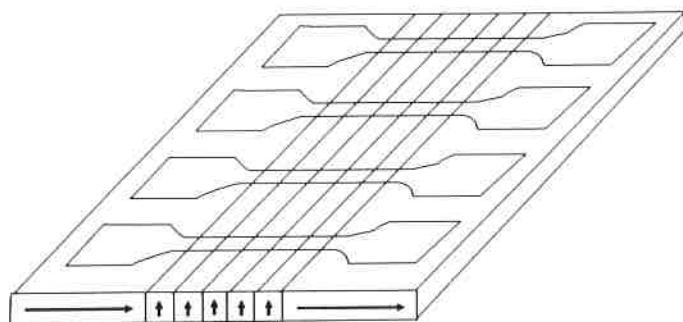


FIGURE 1. - Flexing of a tire sidewall during its use.

(Circosol 4240), and 1 phr of stearic acid. Two EPDM/NR masterbatches, one from the unmodified EPDM and one from the maleic-modified EPDM were prepared. In the case of each composition to be evaluated, the appropriate EPDM masterbatch was mixed in the Banbury mixer with the NR masterbatch. The proportions of the masterbatches were such that the EPDM comprised 40 % of the rubber in the final blend. Also in each case, only after the blended masterbatch was thoroughly mixed (after about 3 minutes) was 5.5 phr of zinc oxide added with continued mixing. Mixing was further continued for about 2 minutes and the batch was dumped at about 135-150 °C. Stocks for vulcanization and evaluation were prepared from each of the EPDM/NR masterbatch blends by the addition of 2 phr sulfur, 0.5 phr of Santocure (reg. TM) NS accelerator (t-butyl-2-benzothiazole-sulfenamide), and 2 phr of Santoflex (reg. TM) 13 antidegradant on a roll mill. Similarly, an all natural rubber stock was prepared on the mill. In addition, a 50/50 natural rubber (SM-5)/butadiene rubber (BR) (cis-1203) masterbatch with 50 phr N-330 carbon black, 12.5 phr oil (10 of Sundex 790 and 2.5 of Sunolite 240), 5.5 phr of zinc oxide and 1 phr of stearic acid was prepared as a model sidewall masterbatch for comparisons. In this case, 2 phr of sulfur, and 1 phr of Santocure NS, and 3 phr of Santoflex 13 were added on the roll mill. For the study of adhesion of the experimental EPDM/NR stocks to a carcass ply, a model carcass stock was prepared from a masterbatch containing 50 phr SMR-5, 36 phr SBR 1778 (of which 10 phr is oil), 24 phr SBR 1502, 70 phr N-660 carbon black, 10 phr Piccopale 100 and 1 phr stearic acid. The carcass stock was prepared from this masterbatch by the addition of 2 phr Santoflex DD, 2.5 phr insoluble sulfur 60, 0.8 phr MBTS and 0.5 of Santocure NS on the roll mill.

In order to measure the effects of flow-induced anisotropy, we have devised tests to be done in addition to the usual tests. In the case of stress-strain, we label the three directions : x for the direction of milling in preparation for the molding of test slabs, y for the direction perpendicular to x , and z for the thickness direction. The maximum tensile strength anisotropy is obtained by comparing the tensile strength measured in the x direction to the tensile strength measured in the z direction. The tensile strength in the z direction was measured by testing a specimen which was cut from a tensile test slab which was prepared by lamination of the milled sheet (figure 2). Four or five strips were cut from the central area of an unvulcanized test slab in the direction perpendicular to the milling direction. The strips were about 2.5 mm wide. These strips were rotated 90 degrees about their length-wise axes and the unvulcanized test slab was spliced back together (by using the "solvent-freshening" technique). Thus, if the specimen is horizontally laid, the grain of the centrally modified area of the slab is in the vertical orientation. Tensile test specimens were cut



ARROWS GIVE MILLING-GRAIN DIRECTION

FIGURE 2. - Lay-up of laminated specimens for the determination of ultimate tensile strength in the "thickness" direction.

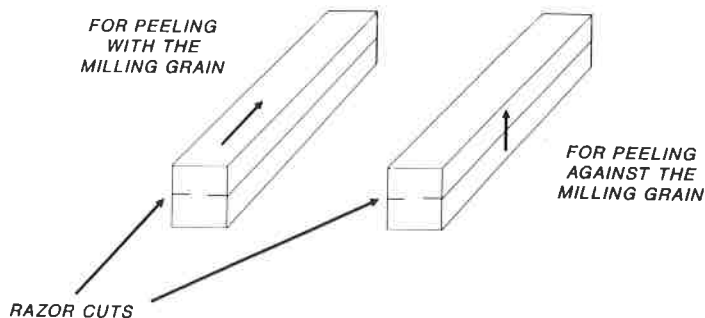


FIGURE 3. - Specimen for peel strength measurements. Milling-grain direction is given by arrow on specimen.

perpendicular to the length-wise axes of the rotated strips of the modified test slab.

In the case of peel strength anisotropy, strips were cut from Ross flex test specimens which were 6.25 mm wide and 6.25 mm thick (figure 3). Some of the Ross flex specimens were molded with the milling directions running parallel to their lengths and others were molded with the milling directions running parallel to the widths of the Ross specimens (which measured 2.5 cm wide by 6.25 mm thick by 15 cm long). Razor cuts, approximately 2.5 mm deep, were centrally cut along the lengths of the 15 cm-long strips. Some were cut with the grain and some against the grain. Peeling was initiated by 25 cm-long razor cuts and completed by pulling the specimens apart in an Instron tester. Peel strength was obtained by dividing the average peak force for peeling by the average distance between longitudinal razor-cut grooves. Peel-strength anisotropy was measured by dividing the peel strength measured across the grain by the peel strength measured with the grain. In addition to these peel strength measurements, peel forces to separate the traditional 2.5 cm-wide peel pad were measured.

Results and discussion

Results of testing are summarized by figures 4-10. The properties of the compositions are indeed anisotropic ; they differ with respect to the direction of measurement. However, the tendency towards anisotropy (and, thus the tendency towards weakness in certain directions, e.g. a tendency towards tearing in the direction of the milling grain) is greatly reduced by dynamic vulcanization.

The EPDM/NR composition in which the EPDM is not modified or dynamically vulcanized is very much more anisotropic than is the dynamically vulcanized composition. This can be seen with respect to ultimate tensile properties in figure 4.

Dynamic vulcanization also greatly improves peel strength, especially in the with-the-grain direction. This can be concluded from the data illustrated by figure 5. In addition, the interply adhesion to the model carcass stock is greatly improved by using the dynamic vulcanization technique in the preparation of the EPDM/NR blend (figure 6). Fatigue life as measured by the Ross flex test (figure 7) is also greatly improved with respect to cuts growing in the with-the-grain direction.

It should be further noted that dynamic vulcanization gives rise to substantial improvements in tension set (figure 8), torsional hysteresis and rebound (figure 9). This, of course would indicate that the molecules of the modified EPDM are more densely crosslinked, because of the action of the zinc oxide to form ion-

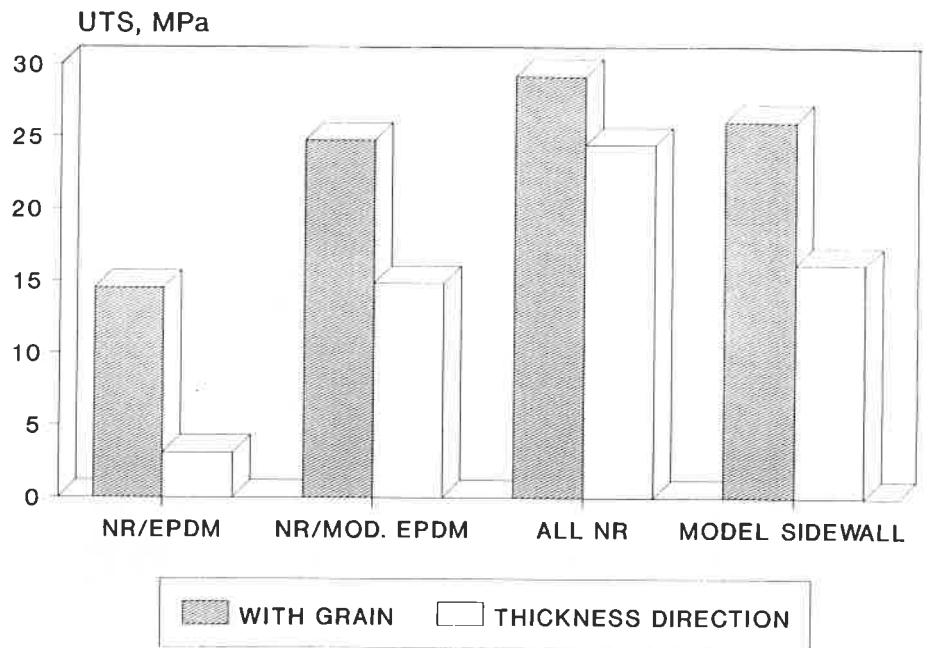


FIGURE 4. - Ultimate tensile strength of vulcanizates measured in the strongest and weakest directions.

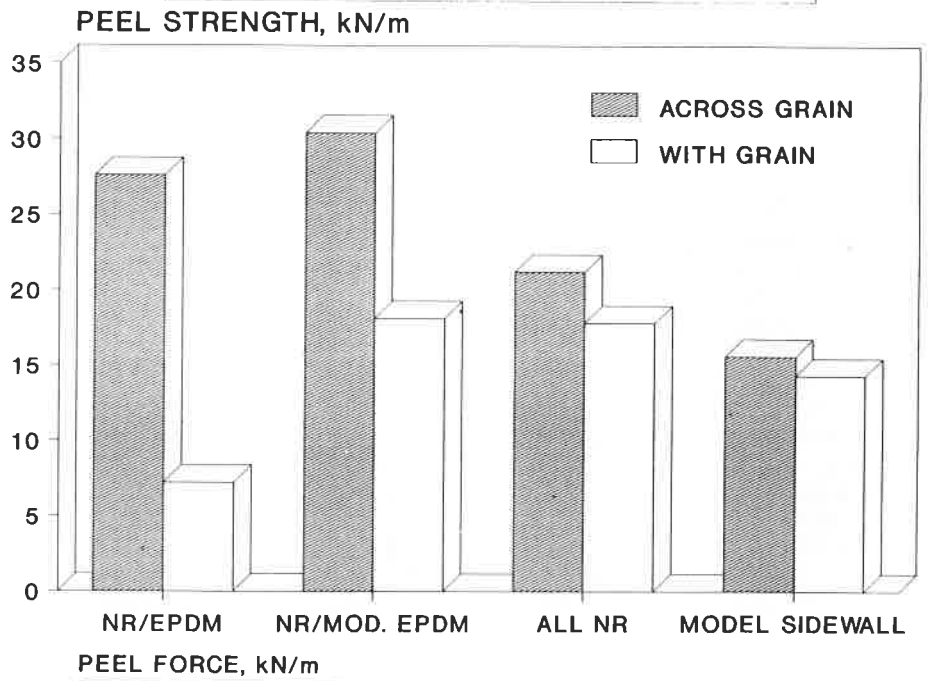


FIGURE 5. - Peel strength.

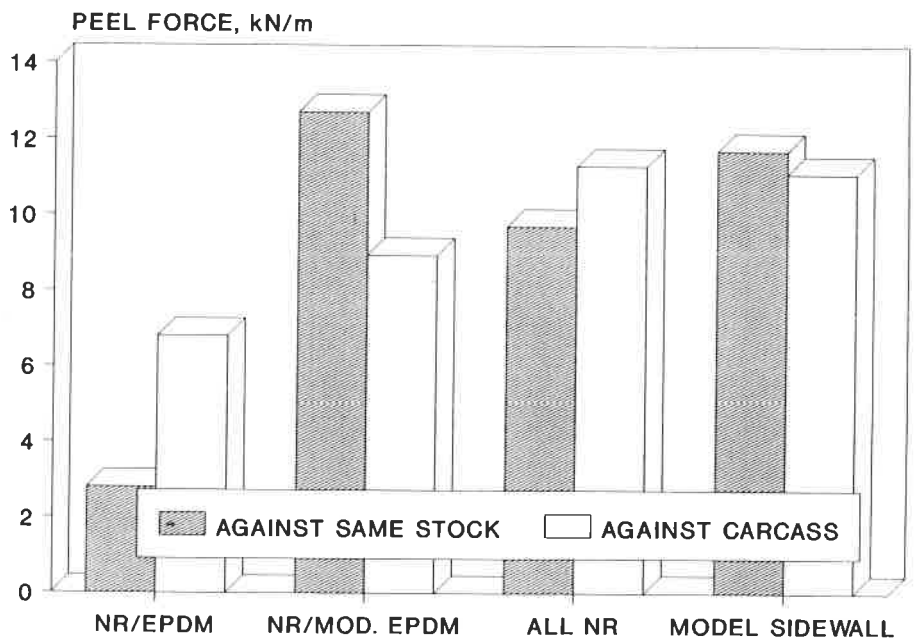


FIGURE 6. - Inter-ply adhesion.

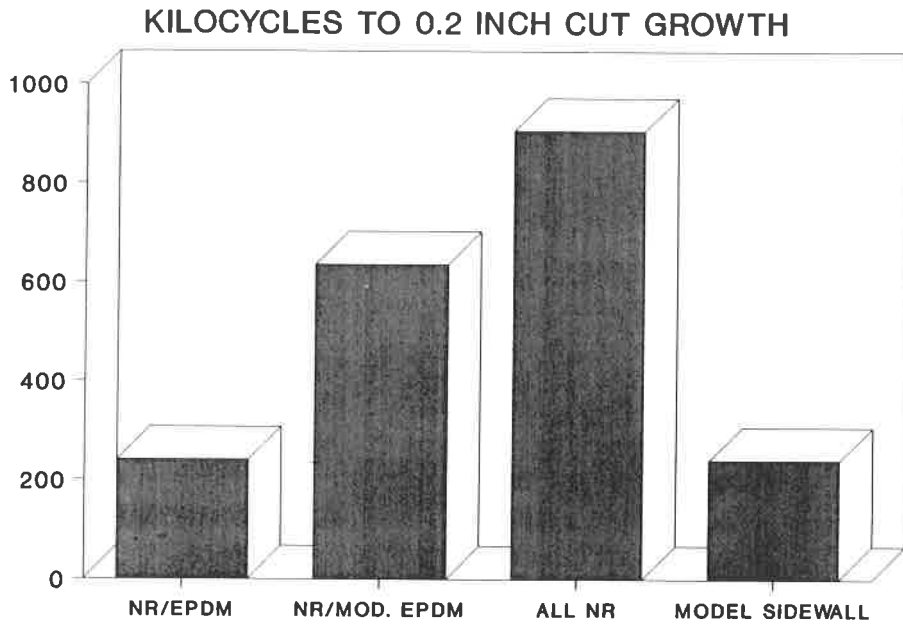


FIGURE 7. - *Ross flex test (bending fatigue).*

TEARING WITH THE GRAIN

TENSION SET, %

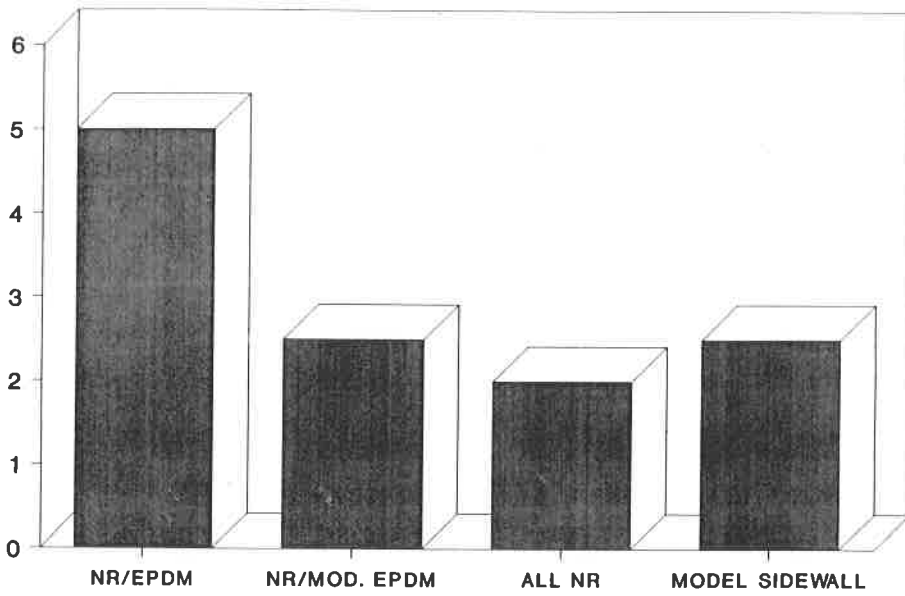


FIGURE 8. - *Tension set.*

HYSTERESIS OR LOG DECREMENT

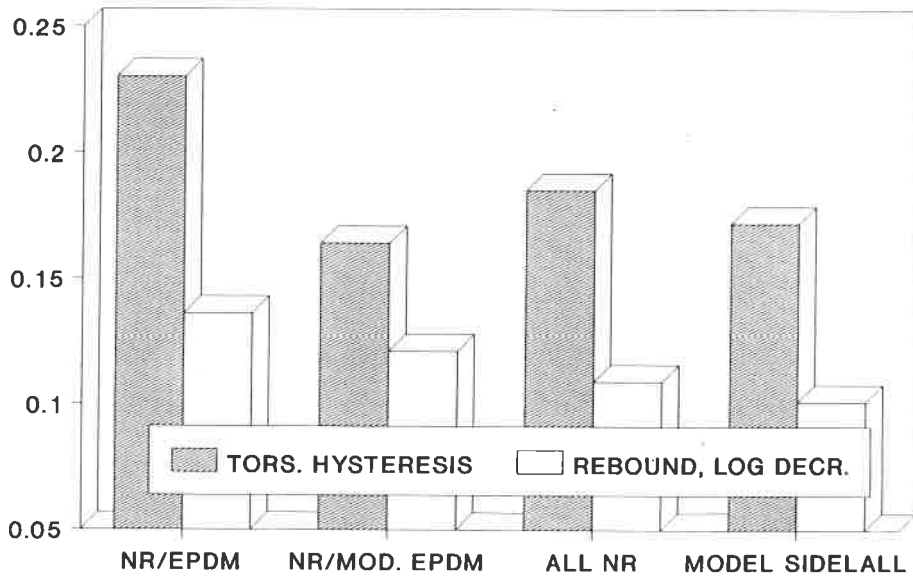


FIGURE 9. - *Torsional hysteresis and Lupke rebound.*

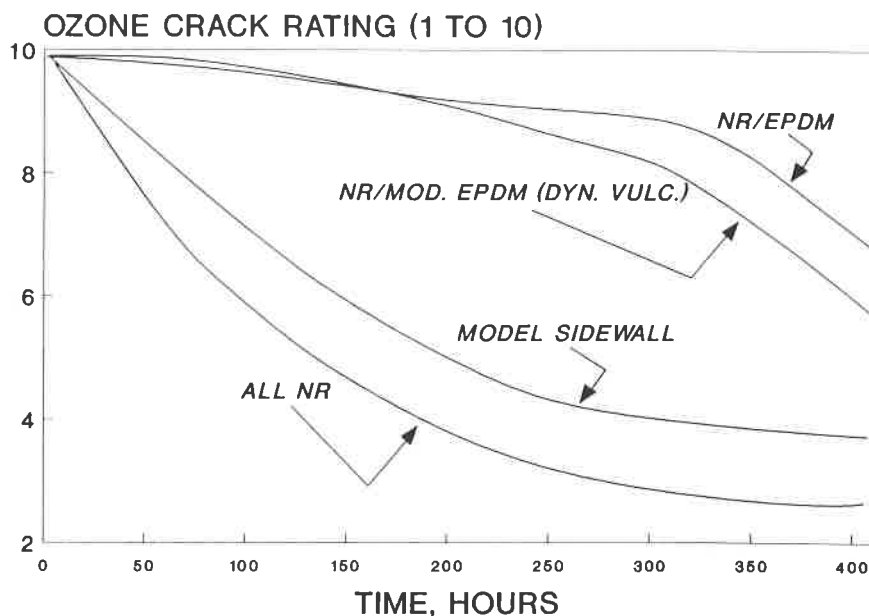


FIGURE 10. - Belt-flex ozone resistance. 50 PPHM OZONE

cluster crosslinks, than they would be in the absence of the succinic anhydride pendent groups. This is similar to what has been earlier reported [2].

It is true that the dynamically vulcanized, maleic-modified EPDM-containing blend with NR is slightly less ozone resistant than the blend containing the unmodified EPDM (figure 10). However the dynamically vulcanized blend performs best, overall, by a considerable margin.

All of the above relates to anisotropy in mechanical properties. In addition however, preliminary work with the electron microscope indicates that, indeed there is considerable anisotropy in blends of EPDM with high-diene rubbers. In a blends of unmodified EPDM with NR or with a mixture of NR and BR, the rod-like or sheet-like structures appear to form. However, when the EPDM was maleic-modified and the composition was dynamically vulcanized by the action of zinc oxide during the mixing process, no such sheet-like structures could be found.

Conclusions

It can be concluded from this work that the ultimate mechanical properties of NR/EPDM blends are indeed anisotropic, but that

the tendency towards anisotropy (and, thus, the tendency towards weakness in certain directions, e.g. a tendency to tear with the processing-flow direction or grain) is greatly reduced by the dynamic vulcanization technique. This technique improves cut growth resistance, peel strength and inter-ply adhesion. Also, because of the modification of the EPDM to give reactive sites (pendent succinic anhydride groups) for vulcanization to occur by a means other than sulfur, the cure-rate incompatibility problem is greatly ameliorated. Thus, improvements in permanent set, hysteresis and rebound are obtained by using the techniques of this report.

References

- [1] E.H. Andrews, *Rubber Chem. Technol.*, **1967**, 40, 635.
- [2] A. Coran, *Rubber Chem. Technol.*, **1987**, 61, 281.
- [3] G. Kerutt, H. Blumel, H. Weber, *Kautsch. Gummi, kunstst.*, **1969**, 22, 413.
- [4] M.E. Woods, J.A. Davidson, *Rubber Chem. Technol.*, **1976**, 49, 112.
- [5] W.H. Whittington, *Rubber Ind.*, **1976**, 9, 151.
- [6] V.A. Shershnev, *Rubber Chem. Technol.*, **1982**, 55, 537.

G. Boccaccio*
H. de Livonniere**

Modifications chimiques du caoutchouc naturel liquide

Introduction

Dans les années 70, les élastomères liquides d'origine synthétique ont fait l'objet de nombreux travaux [1, 2, 3, 4] avec comme objectif la fabrication d'articles techniques, voire même de pneumatiques. L'intérêt d'un matériau élastomère liquide ou coulable reposait alors sur la possibilité d'une mise en œuvre plus facile et moins coûteuse en énergie avec des équipements légers et automatisés.

En parallèle, pour accroître la compétitivité du caoutchouc naturel vis-à-vis des élastomères de synthèse, l'IRRDB (International Rubber Research and Development Board) a élaboré plusieurs programmes de recherches, financés par l'ONUDI (Organisation des Nations Unies pour le Développement Industriel), sur la mise au point de nouvelles formes de présentation : poudre, thermoplastique, liquide [5]. L'IRCA a été mandaté pour mener à bien les deux projets « Caoutchouc naturel liquide » et il a assuré la coordination des travaux entre la Côte d'Ivoire et l'IRAP, les autres partenaires étant la MRPRA (Malaysian Rubber Producers' Research Association), la société De Dietrich et le Laboratoire de chimie et physico-chimie macromoléculaire de l'université du Maine.

Cet article fait la synthèse générale des travaux réalisés sur le caoutchouc naturel liquide appelé LNR (liquid natural rubber) en rappelant sa production et ses applications potentielles, et en insistant sur ses dérivés obtenus par modifications chimiques, dont l'époxydation qui sera plus particulièrement développée.

Production du caoutchouc naturel liquide (LNR)

Le procédé breveté [6] de production du LNR s'effectue en phase latex par l'action combinée de la phénylhydrazine et de l'oxygène de l'air. Le mécanisme de la réaction principale de dépolymérisation est illustré par le schéma 1 [7]. L'oxydation de la phénylhydrazine conduit à un radical phényle qui, par réaction d'addition ou réaction de transfert, va initier la formation d'hydro- et cycloperoxydes ; ceux-ci conduisent, par coupures de chaînes, à des macromolécules de faibles masses moléculaires (de 8 000 à 20 000 pour la masse moléculaire viscosimétrique selon la quantité de réactif utilisé) ; la structure du nouveau polymère est

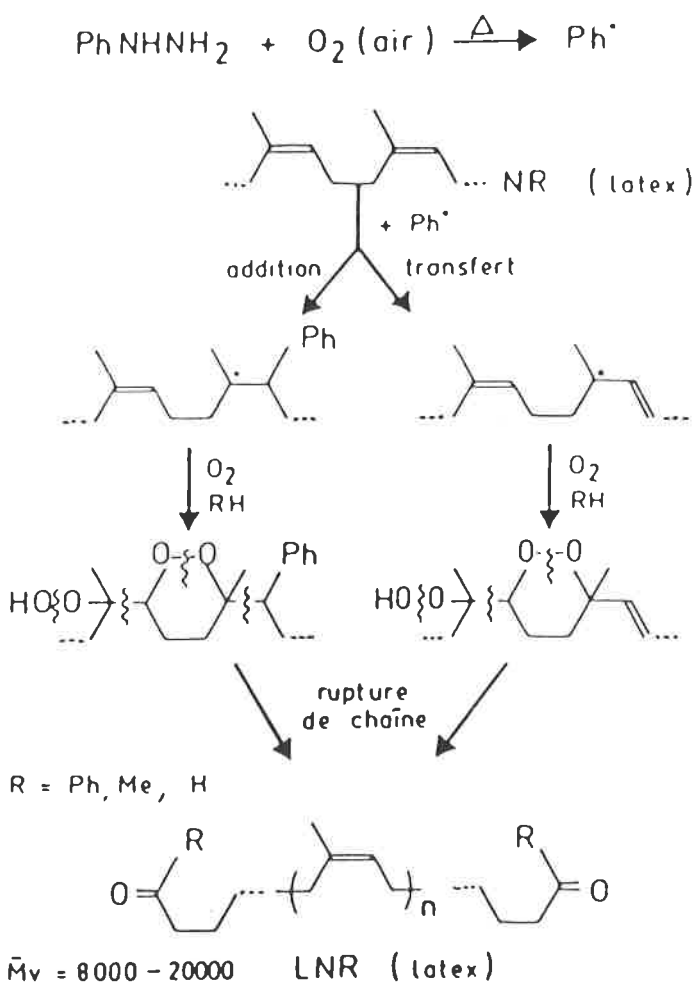


SCHÉMA 1. - LNR : production, 1) réaction principale de dépolymérisation.

identique à celle du polyisoprène-1,4 cis de départ et les extrémités sont principalement des fonctions carbonyles.

Mais des travaux de caractère fondamental [8, 9] ont montré qu'à cette réaction principale de dépolymérisation, doit se superposer une réaction secondaire parasite qui est la réaction de la

* IRAP, Institut de Recherche Appliquée sur les Polymères, 72, avenue Olivier-Messiaen, 72000 Le Mans.

** IRCA-CIRAD, Institut de Recherche sur le caoutchouc - Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement, 42, rue Scheffer, 75116 Paris.

phénylhydrazine avec les fonctions carbonylées (schéma 2) ; or les phénylhydrazones ainsi formées en extrémités de chaînes sont sensibles, elles-mêmes, à l'oxydation ; il y a alors formation d'un radical peroxyde qui peut se réarranger en groupements

hydroperoxyde, cycloperoxyde et époxyde. Cette formation de peroxyde pourrait permettre d'expliquer l'augmentation de viscosité de certaines fabrications de LNR.

L'étude des principaux paramètres réactionnels et des différentes phases du procédé [10, 11, 12, 13] a conduit à la définition, puis à la construction en Côte d'Ivoire, d'une unité pilote de production à l'échelle de 200 kg par opération (figure 1) ; chaque élément principal correspond à chacune des 4 phases du procédé : stabilisation, dépolymérisation, coagulation-lavage, et séchage. Cette dernière opération est effectuée au moyen d'un évaporateur couche-mince qui constitue l'originalité de cette unité. La figure 2 montre une vue d'ensemble de cette installation.

Applications potentielles du LNR

Les diverses actions technologiques, qui ont été menées, avec l'aide d'industriels intéressés, ont permis de définir les applications potentielles du caoutchouc naturel liquide [14].

Dans le secteur caoutchouc, comme dans le cas des élastomères liquides d'origine synthétique, la limite des performances mécaniques du LNR en vulcanisat empêche son utilisation en tant qu'élastomère de base pour la fabrication d'articles techniques.

En revanche, le LNR entre dans la catégorie des adjuvants et, plus précisément, dans une nouvelle classe d'agents de mise en œuvre : les « modificateurs de viscosité en masse » selon le concept développé par J.L. Leblanc [15, 16]. Le rôle d'un « modificateur de viscosité en masse », ou « BVM » (bulk viscosity modifier), est de diminuer l'enchevêtrement des chaînes polymériques sans modifier les interactions charge-élastomère, donc de réduire la

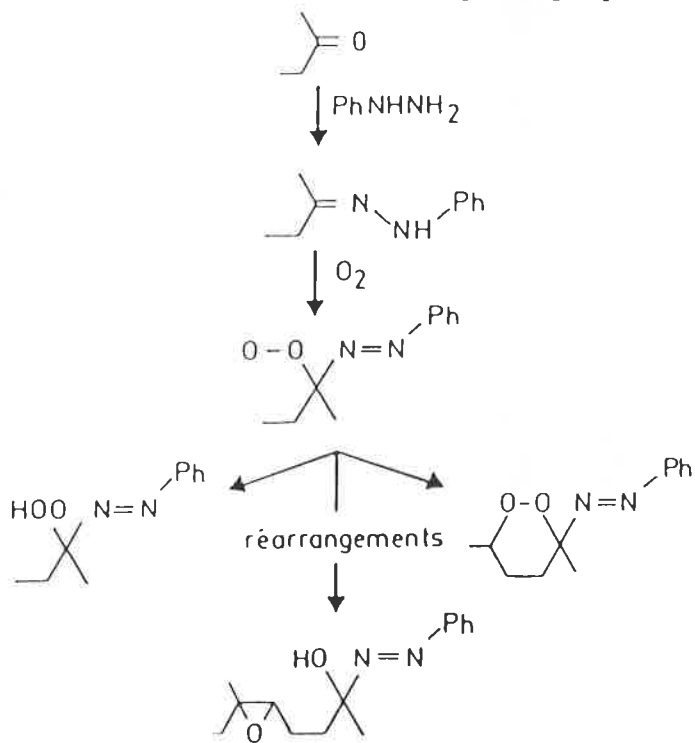


SCHÉMA 2. - LNR : production, 2) réaction secondaire parasite [9]

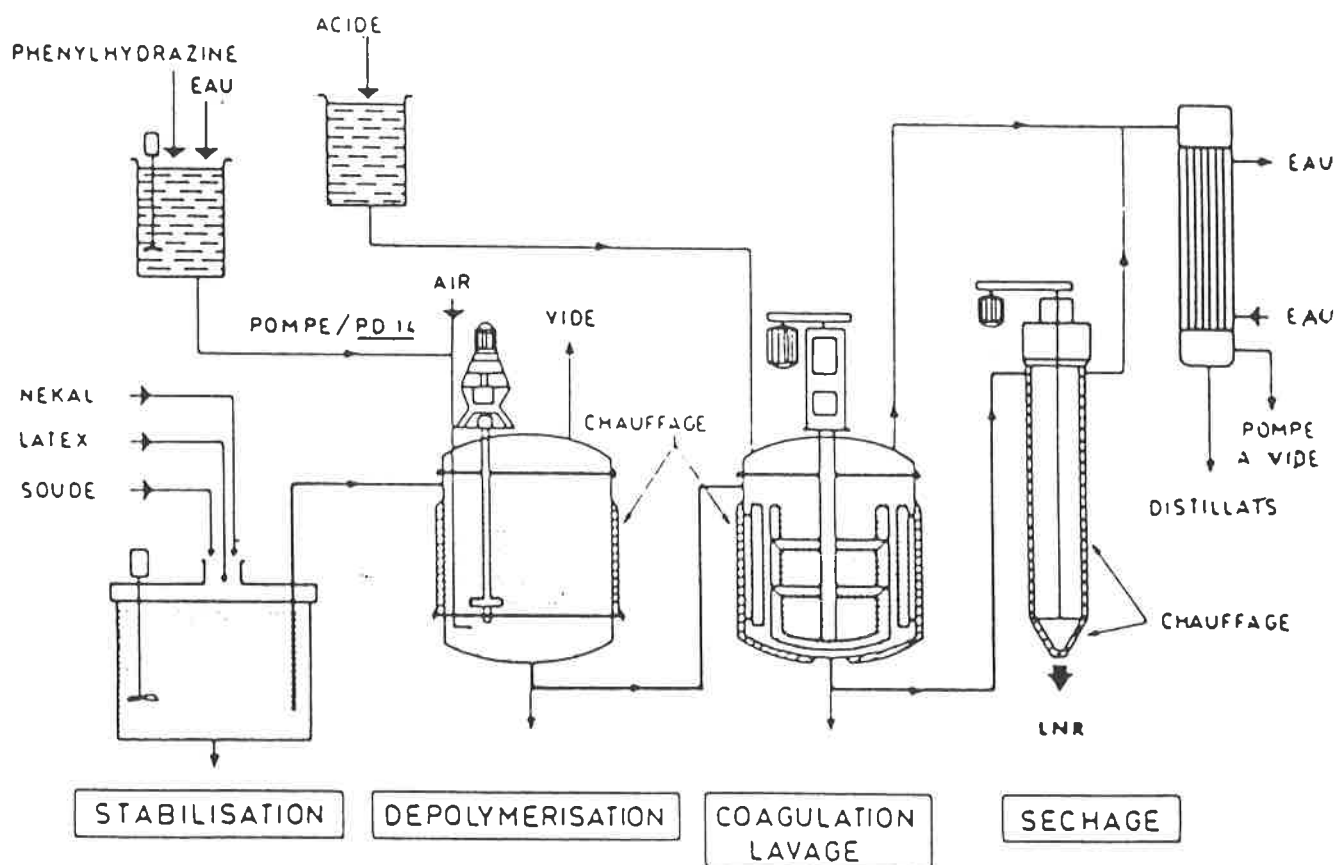


FIGURE 1. - Schéma du pilote de production de caoutchouc liquide.

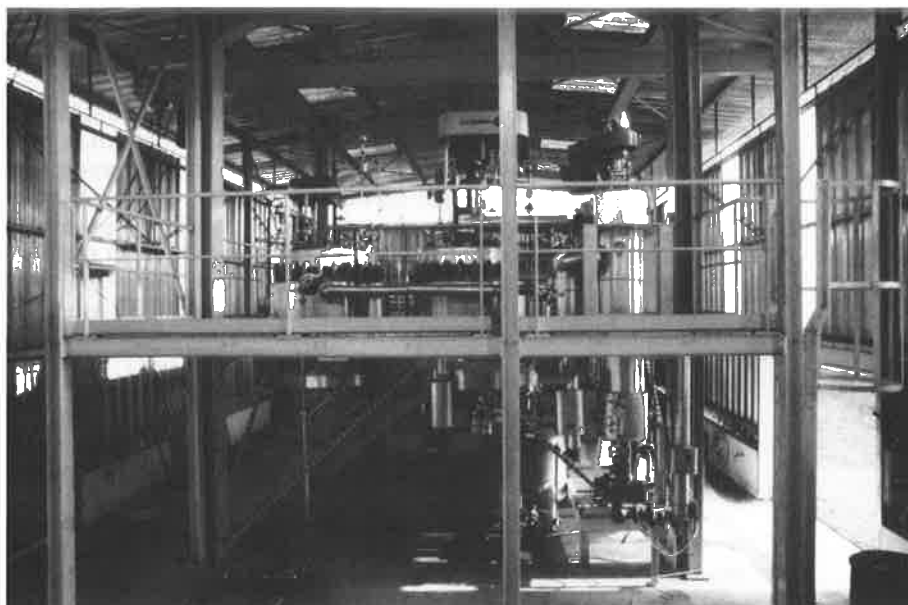


FIGURE 2. - Vue d'ensemble de l'unité pilote de production du LNR (Brimbresso, IRCA, Côte d'Ivoire).

viscosité apparente d'un mélange et de favoriser son écoulement. Pour qu'un produit puisse être considéré comme un BVM, il doit être parfaitement compatible avec l'élastomère, présenter une structure oligomérique linéaire avec une masse moléculaire en nombre inférieure ou égale à la masse moléculaire critique de l'élastomère, et une possibilité de vulcanisation. Le LNR réunit toutes ces caractéristiques, il correspond donc à la définition d'un BVM.

En effet, une étude expérimentale approfondie [16], dans le cas d'une formulation classique à base de caoutchouc naturel, a montré que 3 parties de LNR, en remplacement d'un agent de mise en œuvre traditionnel, suffisent pour réduire l'énergie dépensée au cours du mélangeage, augmenter le débit d'extrusion et diminuer la température et le gonflement de l'extrudat en sortie de filière, autant d'avantages importants dans la rhéologie de transformation des élastomères diéniques.

De plus, le LNR facilite la réalisation de mélanges de mise en œuvre très délicats tels que les mélanges haute dureté.

Enfin, dans des secteurs annexes à la caoutchouterie, le LNR permet, à partir de mélanges vulcanisables à température ambiante, la confection de moules souples et de mastics auto-vulcanisants.

Modifications chimiques du LNR

Mais si le caoutchouc naturel liquide trouve des applications en tant que tel, il peut également être considéré, du fait de ses caractéristiques physico-chimiques, comme un nouveau polymère de base pour la réalisation de modifications chimiques variées donnant accès à d'autres familles de produits dans d'autres secteurs d'applications [17]. Les quelques exemples qui suivent illustrent ce principe.

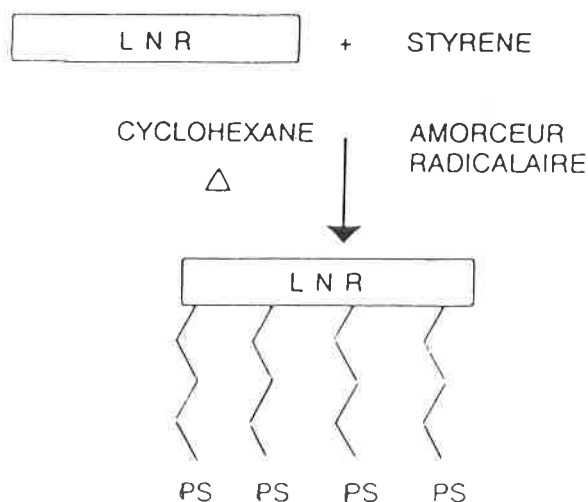
Greffage de polystyrène [18]

Un copolymère greffé LNR-polystyrène peut être obtenu, en phase solvant, par chauffage du LNR et du styrène en présence d'un initiateur radicalaire. Si la masse moléculaire du LNR est suffisamment élevée (environ 20 000) et si la proportion pondérale de

polystyrène greffé est comprise entre 30 et 50 %, on obtient un élastomère thermoplastique pouvant entrer comme polymère de base dans des formulations pour adhésifs thermofusibles (schéma 3).

Chloration [19]

La chloration par le chlore gazeux d'un polyisoprène 1-4 cis tel que le LNR s'effectue selon un mécanisme complexe pouvant se



\bar{M}_n (LNR) = 20 000

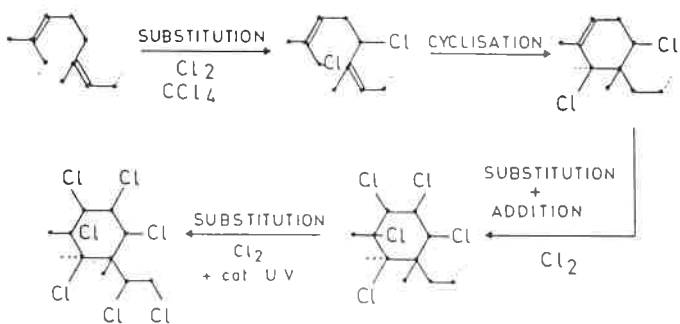
Teneur en PS : 30 à 50 % en poids

\bar{M}_n (PS) = 7 000

➔ ELASTOMERE THERMOPLASTIQUE

SCHEMA 3. - Copolymère greffé : LNR - g - polystyrène.

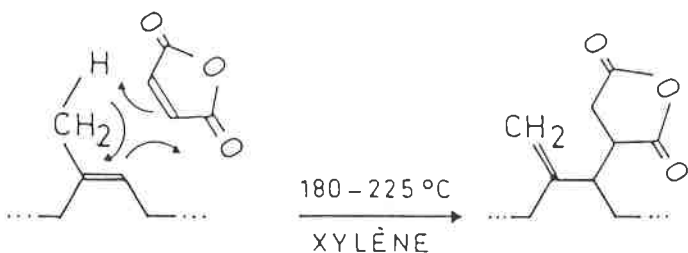
résumer comme une succession et une superposition de plusieurs types de réactions : substitution, cyclisation, addition et à nouveau substitution (schéma 4). Le taux de chlore fixé atteint 65-68 %. A l'échelle du laboratoire, il s'est avéré nécessaire de catalyser la phase ultime de chloration par un rayonnement ultraviolet. Le LNR ainsi modifié est un caoutchouc chloré dont les principales caractéristiques sont comparables à celles des produits commerciaux dont les domaines d'applications sont les peintures anticorrosion et les adhésifs. Le caoutchouc naturel, par l'intermédiaire du LNR, pourrait donc retrouver, en tant que polymère de base pour la chloration, un marché qu'il a en partie perdu au profit de polymères synthétiques de masses moléculaires plus faibles et mieux contrôlées.



SCHEMA 4. - Chloration du LNR.

Maléisation [19]

La modification par l'anhydride maléique, ou maléisation, a pour but d'améliorer les propriétés adhésives du LNR. Cette réaction, en phase solvant, peut se faire par un processus radicalaire ou, plus efficacement, par un processus thermique selon un mécanisme du type «ène-réaction» (schéma 5). Dans ce cas, le taux de modification est fonction de la quantité et de la concentration des réactifs, de la durée et de la température de réaction qui doit se situer entre 180 et 225 °C. On observe l'ouverture d'un faible pourcentage des cycles anhydride succinique ainsi fixés avec l'apparition de fonctions acide carboxylique ; cette réaction secondaire est due à la présence dans le LNR d'éléments non-caoutchouc résiduels. Les performances adhésives ont été évaluées dans le cas d'assemblages aluminium-aluminium : la résistance au cisaillement passe par une valeur maximale égale à 11 MPa pour un taux de modification de 20 %.



SCHEMA 5. - Modification du LNR par l'anhydride maléique. Processus thermique : «ène-réaction».

Epoxydation [20]

Si ces trois modifications chimiques du LNR n'ont pu être réalisées qu'en phase solvant, en revanche l'époxydation peut être effectuée en phase latex ce qui supprime les opérations intermédiaires de coagulation, lavage et séchage du LNR.

L'époxydation d'un polymère insaturé consiste en la transformation totale ou partielle des doubles liaisons carbone-carbone en cycles oxirane ou époxyde. Avec un peracide organique comme réactif d'époxydation, deux mécanismes réactionnels ont été proposés dans le passé ; l'un fait intervenir un mécanisme électronique complexe [21], l'autre correspond à l'attaque de l'ion hydroxydonium généré par la coupure hétérolytique du peracide [22]. L'époxydation provoque une modification des caractéristiques physico-chimiques du polymère comme par exemple la polarité et la température de transition vitreuse [23].

Le peracide organique peut être préformé ou mieux, et c'est ce qui a été retenu dans le cas du LNR, préparé in-situ dans le latex. Le procédé repose alors sur une succession de deux réactions (schéma 6) : la première est la formation du peracide par action du peroxyde d'hydrogène sur l'acide, c'est une réaction lente et endothermique, la seconde étape est l'époxydation proprement dite qui est une réaction rapide et exothermique.

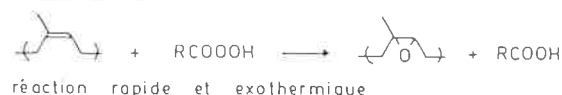
Le processus général de préparation du caoutchouc naturel liquide époxydé appelé ELNR (epoxidized liquid natural rubber) comporte 4 étapes principales :

- la stabilisation ; le stabilisant doit être de type non ionique ou cationique,
- la dépolymérisation selon le procédé classique,
- l'époxydation avec le peracide formé in-situ,
- la récupération du ELNR qui s'effectue en 4 phases : neutralisation, coagulation, lavage et séchage.

① FORMATION DU PERACIDE



② EPOXYDATION



- — R = H ou CH₃

SCHEMA 6. - Epoxydation par un peracide préparé « in-situ ».

L'étude, au laboratoire, de l'influence des principaux paramètres réactionnels sur la cinétique d'époxydation et sur l'importance de la réaction secondaire d'ouverture du cycle oxirane a permis de définir les protocoles d'obtention de divers grades de ELNR. Ainsi, comme l'illustre la figure 3, pour un latex d'une teneur en LNR de 20 %, une température de 60 °C, un rapport molaire acide formique/LNR égal à 0,2 et un temps de réaction de 48 heures, des taux d'époxydation de 10, 25 et 50 % sont obtenus si les rapports molaires peroxyde d'hydrogène/LNR sont égaux respectivement à 0,21, 0,38 et 0,72 ; le taux de motifs hydroxylés dus aux réactions secondaires d'ouverture de cycle est compris entre 2 et 10 %.

Ce procédé de production a pu être transposé à l'échelle pilote sans modification importante de l'unité existante en Côte d'Ivoire.

Les recherches de caractère technologique réalisées jusqu'à présent permettent d'envisager pour le ELNR des applications potentielles en tant qu'adjuvant dans le domaine des élastomères et dans celui des adhésifs [24].

Grâce à son aptitude à la covulcanisation, le ELNR peut jouer le rôle de plastifiant réactif comme le montrent les résultats obtenus au cours d'une étude dans laquelle une huile traditionnelle du type

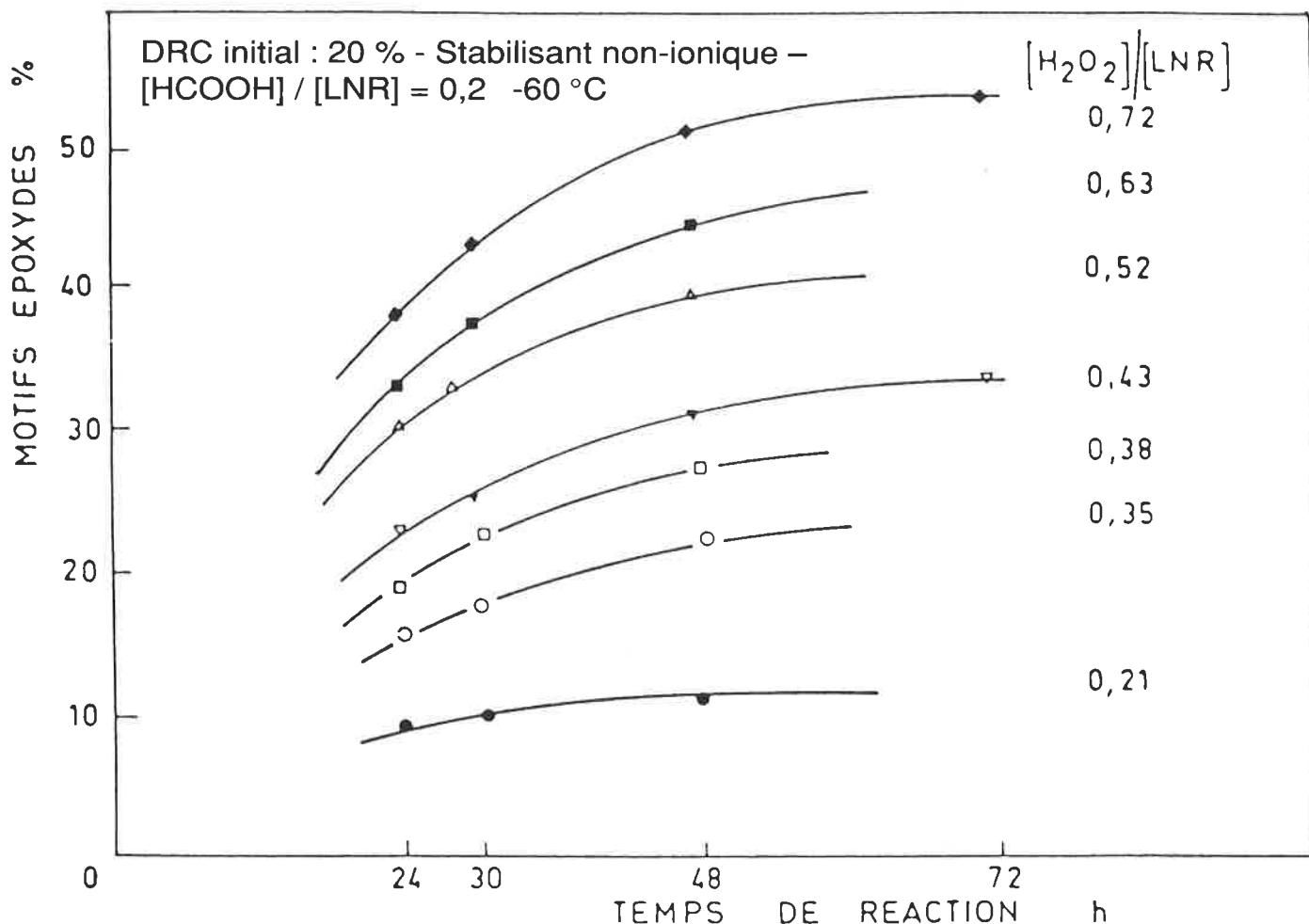


FIGURE 3. - Cinétique d'époxydation.

Dutrex a été remplacée partiellement par des ELNR à taux d'époxydation 10 et 25 % dans un mélange à base de caoutchouc naturel (tableau I) ; on observe que, comparativement à la formulation A témoin, les formulations B et C contenant les ELNR présentent une augmentation significative de la résistance au déchirement tout en conservant l'essentiel des autres propriétés

TABLEAU I. - ELNR dans les mélanges NR (ELNR = plastifiant réactif coréticulable).

Formulations				
A = NR + 15 p. Huile Dutrex (témoin)				
B = NR + 10 p. ELNR 10 + 5 p. Huile Dutrex				
C = NR + 10 p. ELNR 25 + 5 p. Huile Dutrex				
(Noir : 50 p. - Vulcanisation : S/CBS - 150 °C - T90)				
Propriétés				
Formulations	A	B	C	
Grillage Mooney, min	31	23	21	
Module 300 %, MPa	8,9	10,3	11,1	←
Dureté IRHD	61	62	63	
Résilience, %	65	60	57	←
R' Déch', N/mm	19,8	32,3	37,0	←
Abrasion DIN	79	80	79	←
Extrait HCCl ₃ , %	13,8	8,4	7,3	

mécaniques ; notons également des extraits chloroformiques plus faibles, preuve d'une meilleure permanence de l'effet plastifiant dans le réseau.

Un autre résultat intéressant est celui obtenu dans le cas de l'utilisation du ELNR comme agent de liaison dans la confection d'assemblages d'élastomères multi-couches complexes ; ainsi, la résistance au pelage entre deux élastomères de polarités différentes peut être nettement améliorée grâce au ELNR, notamment dans le cas du ELNR 50 pour l'assemblage caoutchouc naturel/polychloroprène (tableau II).

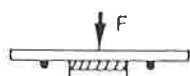
Dans le secteur des adhésifs, il a été montré que le ELNR peut être considéré comme un agent assouplissant d'adhésifs structuraux tels que les colles époxy qui présentent souvent une rigidité trop importante pour certaines applications. Ainsi, les performances

TABLEAU II. - ELNR : agent de liaison d'assemblages d'élastomères multi-couches.

Résistance au pelage (N/cm)	Témoin sans liaison	Agent de liaison (ELNR + S. + accélé.)		
		ELNR 10	ELNR 25	ELNR 50
NR/NBR	0,5	1,2	1,0	1,4
NR/CR	1,4	1,3	1,5	7,3

- ① FORMULATION
- RESINE EPOXY : 100
 - AGENT ASSOUPLEISSANT : 10
 - DURCISSEUR : 6
 - CATALYSEUR : 1

- ② TEST : FLEXION 3 POINTS SUR ASSEMBLAGES ALUMINIUM / ALUMINIUM



- ③ RESULTATS

AGENT ASSOUPLEISSANT	CARACTERISTIQUES DE RUPTURE		
	FLECHE (mm)	FORCE MAXI. (daN)	TYPE
SANS (témoin)	0,51	219	FRANCHE
HYCAR CTBN	0,73	362	PROGRESS.
ELNR 50	0,71	376	PROGRESS.

SCHÉMA 7. - ELNR dans les adhésifs epoxy.

d'une formulation expérimentale contenant, entre autres, 10 parties d'agent assouplissant ont été évaluées par un essai de flexion trois points sur assemblages aluminium-aluminium (schéma 7). Les caractéristiques de rupture telles que la flèche et la force maximale obtenues avec la formulation contenant un ELNR 50 sont nettement supérieures à celles du témoin et identiques à celles observées pour la formulation contenant l'HYCAR CTBN qui est un élastomère liquide d'origine synthétique couramment utilisé pour l'assouplissement des résines époxy commerciales.

En plus de ces quelques exemples d'applications potentielles et

TABEAU III. - Une nouvelle famille de produits : les « IRPRENE ».

LNR	ELNR
◆ Sous forme liquide ou coulable	
◆ En balles { Coupages NR/LNR Coupages NR/ELNR	
◆ En latex	
IRPRENE-C	IRPRENE-E

dans une perspective à plus long terme, les dérivés du caoutchouc naturel liquide issus de l'époxydation ou même de la maléisation peuvent servir d'intermédiaires chimiques pour la fixation de molécules actives [7] et permettre ainsi l'obtention d'autres gammes de composés, les élastomères photoréticulables en sont un exemple [25-26].

Conclusion

L'ensemble de ces travaux, de caractère pluridisciplinaire, a permis le développement de nouvelles formes de caoutchouc naturel, LNR et ELNR, jusqu'à leur production à l'échelle d'une unité pilote installée en pays hévécicole.

À l'état sec sous forme liquide ou coulable, à l'état latex, ou à l'état solide sous forme de coupages avec le caoutchouc naturel de haute masse moléculaire, LNR et ELNR constituent une nouvelle famille de produits appelée « IRPRENE » (tableau III). Actuellement, le marché potentiel est estimé à 3000 t/an et le processus de fabrication est disponible pour un passage à l'industrialisation [27].

Remerciements : Les auteurs tiennent à remercier très sincèrement toutes les personnes qui ont participé à la réalisation de ces travaux.

Références bibliographiques

- [1] R.A. Moore, K.L. Kuncl et B.G. Gower, *Rubber World*, février 1969, p. 55.
- [2] D.R. Mc Gillvary, Brevet U.S. 3.701.374, 1972.
- [3] J. Brossas, *Informations Chimie*, 1974, n° 128, 185.
- [4] I. Soos, *Int. Polymer Sci. and Tech.*, 1977, 4, n°2, T/75.
- [5] UNIDO-IRRDB Symposium Proceedings, Phuket (Thaïlande), mai 1981.
- [6] R. Pautrat et J. Marteau, Brevet Fr. 7403052, 1974.
- [7] J.C. Brosse et D. Derouet, *Compte rendu de la Conférence Internationale sur les Applications du Caoutchouc Naturel Liquide*, Abidjan (Côte d'Ivoire), décembre 1989, p. 240.
- [8] E. de Barros Lobo Filho, D. Reyx et I. Campistron, *Makromol. Chem.*, 1985, 186, 2037.
- [9] D. Reyx, I. Campistron et A. el Hamdaoui, travaux à paraître.
- [10] R. Pautrat, *Rev. Gén. Caoutch. Plast.*, 1980, n° 600, 91.
- [11] H. de Livonnière, *Rev. Gén. Caoutch. Plast.*, 1984, n° 643, 79.
- [12] G. Boccaccio, J. Marteau, J.C. Brosse, *Compte rendu de la Conférence Internationale sur le Caoutchouc Naturel Liquide*, Abidjan (Côte d'Ivoire), janvier 1986, p. 12.
- [13] S. Sylla et A. Lemoine, *Compte rendu de la Conférence Internationale sur les Applications du Caoutchouc Naturel Liquide*, Abidjan (Côte d'Ivoire), décembre 1989, p. 79.
- [14] J. Marteau et M.C. Croissandeau, *Compte rendu de la Conférence Internationale sur le Caoutchouc Naturel*, Abidjan (Côte d'Ivoire), janvier 1986, p. 42.
- [15] J.L. Leblanc et D.G. Llyod, *Intern. Rubber Conf.*, Harrogate (G.B.), Juin 1987; transcrit dans *Rubber World*, 1988, 199 (1), 25.
- [16] D.G. Lloyd, *Prog. Rubber Plast. Technol.*, 1988, 4 (4), 21.
- [17] J.C. Brosse, *Compte rendu de la Conférence Internationale sur le Caoutchouc Naturel Liquide*, Abidjan (Côte d'Ivoire) janvier 1986, p. 149.
- [18] G. Boccaccio, *Rev. Gén. Caoutch. Plast.*, 1985, n° 653, 83.
- [19] G. Boccaccio, *Compte rendu de la Conférence Internationale sur le Caoutchouc Naturel Liquide*, Abidjan (Côte d'Ivoire), janvier 1986, p. 132.
- [20] G. Boccaccio, *Compte rendu de la Conférence Internationale sur les Applications du Caoutchouc Naturel Liquide*, Abidjan (Côte d'Ivoire), décembre 1989, p. 61.
- [21] P.D. Bartlett, *Record Chem. Progr.*, 1950, 11, 47.
- [22] C. Roux, R. Pautrat, R. Cheritat, F. Ledran et J.C. Danjard, *J. Poly Sci.*, Part C, 1969, 16, 4687.
- [23] I.R. Gelling, *Rubber Chem. Tech.*, 1985, 58, 86.
- [24] R. Pautrat, *Compte rendu de la Conférence Internationale sur les Applications du Caoutchouc Naturel Liquide*, Abidjan (Côte d'Ivoire), décembre 1989, p. 137.
- [25] D. Derouet, P. Phinyocheep, J.C. Brosse et G. Boccaccio, *European Poly. J.*, 1990, 26 (12), 1313.
- [26] P. Chhim, *Info. Chim.*, 1990, 322, 254.
- [27] J.C. Touron et R.E. Brice, *Compte rendu de la Conférence Internationale sur les Applications du Caoutchouc Naturel Liquide*, Abidjan (Côte d'Ivoire), décembre 1989, p. 208.

M. Gerspacher*
 H.H. Yang*
 J.M. Starita**

Carbon Black Networking

Carbon black is a truly remarkable material. Known and used as a colorant in antiquity, it is still used in large quantities in the modern age. In particular, it is a raw material of prime importance in the manufacture of rubber goods, especially automobile and truck tires. Highway and air transportation as it is known today would not be possible without carbon black-reinforced rubbers.

Carbon black consists of irregular, chain-like, branched aggregates of firmly fused nodular subunits. It is suggested that these aggregates are "interacting" together in order to form agglomerates and/or a network when dispersed in supporting media.

The objective of the studies, summarized in this paper, is to confirm the existence and quantify the filler network within polymeric matrices.

Previous studies have shown [1,2] that strain dependency is much more important than the influence of frequency (up to 30 Hz) or temperature in distinguishing the reinforcing role of carbon black in polymeric compounds.

For many years the dynamic mechanical properties of rubber reinforced carbon black systems have been studied, and an excellent review has been written by A. Medalia [3]. In this review Medalia emphasized the role of strain measurement to distinguish the behavior of carbon black in compounds. Dynamic test equipment suitable to evaluate the role of the filler in a compound therefore has to be able to measure accurately over a strain range from 1/10 to at least 10 to 12 % strain.

The low strain data presented were all obtained using a Rheometrics SIV mechanical spectrometer. The deformation in a "rotational shear" mode was done at 1 Hz and 30 °C.

A viscoelastic body subjected to sinusoidal strain :

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$$

γ_0 : max. strain amplitude
 $\omega/2\pi$: frequency (Hz)

will exhibit a sinusoidal stress of identical frequency but out of phase (δ) with the strain (linear viscoelasticity). In that case the stress can be expressed by :

$$\sigma = \gamma_0 [G'(\omega) \sin \omega t + G''(\omega) \cos \omega t]$$

thus defining two shear moduli, $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$. The storage modulus G' is a measure of energy (elastic) stored and recovered in cyclic deformation ; the loss modulus G'' is a measure of energy dissipated as heat. The ratio G''/G' is than δ , the loss tangent.

It is worthwhile to note that in a prescribed strain cycle experiment where γ_0 is the maximum strain amplitude, the energy lost per cycle (hysteresis) is given by the following expression :

$$2\pi (\gamma_0)^2 G''(\omega)$$

and not by than δ , which in this case is related to the energy dissipated per unit energy stored and not per unit energy input.

Based on all the above considerations, it is clear that to characterize a material exhibiting viscoelastic behavior the usage of two parameters is required. Therefore the couple (G' , G'') is used to fully define the fundamental behavior at low strain of carbon black filled compounds. Since the strain is the predominant factor, the representation of G' and G'' as function of strain is essential. Fig. 1 shows a typical example of these curves.

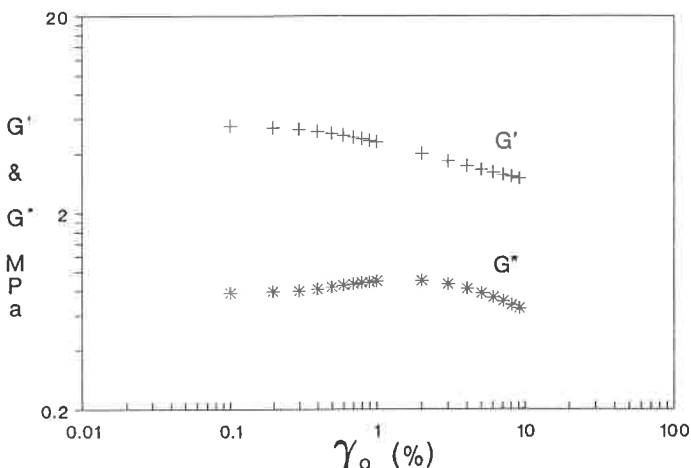


FIGURE 1.

It is also recognized that there exists a relationship between G' and G'' . Indeed, a high/low G'' corresponds to a high/low G' . It was therefore interesting to consider $G' = f_1(\gamma_0)$ and $G'' = f_2(\gamma_0)$ as a parametric representation of a general equation : $G'' = f_3(G')$. This function exhibits similarities with the known «Cole-Cole» plots [4] established for complex dielectric permittivity.

A generalized representation of this equation, called a <G-Plot>, is shown on Fig. 2 ; specific <G-Plots> of four carbon blacks (N220, N330, N550, and N660) in SBR on Fig. 3. It can be shown [5, 6] that all <G-Plot> curves studied (22 carbon blacks from N110 to N782 in SBR and NR) can be shifted to a "master" curve. Indeed, all <G-Plots> obtained with the different fillers in one type of compounds can be shifted to a "reference curve". Specifying, for example, the NR-N110 <G-Plots> as a reference curve, all the other NR <G-Plots> can be shifted using two factors, a_1^{NR} , b_1^{NR} , to the above-mentioned reference curve. Indeed, using different "affinities" for each curve (translation and expansion along the G' axis followed by a different expansion along G'' axis), it is possible to shift all these curves (r_i) to the reference curve (r_0). Mathematically (r_0) is defined by N coordinates :

* Wesley Wampler, Sid Richardson Carbon Co., Fort Worth, TX 76106, Etats-Unis.
 ** Rheometrics, Inc., Piscataway, NJ 08854, Etats-Unis.

$(X_{0,1}, Y_{0,1}) \dots (X_{0,N}, Y_{0,N})$

whereas each of the r_i curves are defined by :

$(X_{i,1}, Y_{i,1}) \dots (X_{i,N}, Y_{i,N})$

and the transformation consists first to switch :

$(X_{i,1}, Y_{i,1})$ to $(X_{0,1}, Y_{0,1})$

and then to bring by two « affinities » (a_i, b_i) the k th point of r_i to the k th point of r_0 , both k th points corresponding to the same $\gamma_{0,k}$:
 $(X_{i,k}, Y_{i,k})$ to $(X_{0,k}, Y_{0,k})$

The method described by Tricot [6] gives :

$$a_i = \frac{\sum (X_{i,k} - X_{i,1}) \cdot (X_{0,k} - X_{0,1})}{\sum (X_{i,k} - X_{i,1})^2}$$

$$b_i = \frac{\sum (Y_{i,k} - Y_{i,1}) \cdot (Y_{0,k} - Y_{0,1})}{\sum (Y_{i,k} - Y_{i,1})^2}$$

All the <G-Plots> obtained for a given polymer were shifted to the reference N110 <G-Plot> and the results can be summarized as follows.

G' and G'' are not independent moduli.

All shifts are remarkably good. The shiftability criterion [6] was generally met with a high degree of confidence.

The "a_i's" are generally smaller than the "b_i's", but in all cases a linear relationship exists between b_i and a_i for a given polymer (slope of 1.2 with SBR and 1.5 with NR).

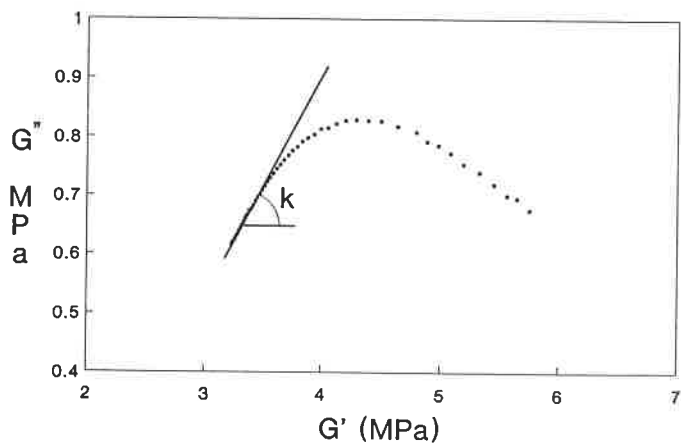


FIGURE 2.

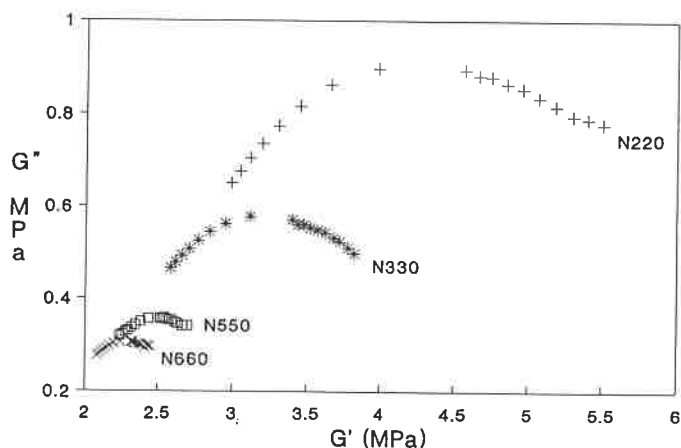


FIGURE 3.

Moreover, if the a_i's and b_i's for tread black are calculated from the shift to N110 <G-Plot> and the a_i's and b_i's for carcass black from a shift to a carcass black reference <G-Plot> (i.e., N539) then the linear relationship of b_i with a_i for "tread black" is identical to the linear relationship for the "carcass black". Here again the slopes of these lines are polymer dependent (1.36 for SBR, 1.64 for NR).

By shifting all <G-Plots> (NR and SBR) to the same reference curve (i.e., <G-Plot> N110 SBR) the above-mentioned observations are also true. In this case the slope of b_i vs. a_i is 1.7.

All these results show that all the <G-Plots> are "affined" indicating that regardless of the polymer studied (NR or SBR) and regardless of the carbon black used, a unifying mechanism must be operable to explain the low strain behavior of carbon black filled compounds.

From a more practical standpoint, one can imagine that using this approach could reduce substantially the testing requirements necessary to choose a carbon black for a given low strain dynamic application, since knowing the a_i's and b_i's all low strain properties can be predicted from one <G-Plot> for a series of carbon blacks.

The mechanism proposed to address these observations is the formation of an independent filler network, the cohesion of which is a function of the filler. The above-mentioned shift factor characterizing one filler reflects that dependency; and if one shifts all the <G-Plots> to a master curve obtained with the most reinforcing carbon black, the lower the shift factor the stronger the network. This type of relationship between G'' and G' is not restricted to carbon black dispersed in elastomeric matrices but is also valid in other media of much lower viscosity and/or chemical nature.

A study was conducted wherein N110 carbon black was mixed with low molecular weight polydimethylsiloxane (PDMS) at varying filler concentrations (0 to 40 phr). At higher loading levels, the shape of G' vs. strain plot (Fig. 4) is typical. However, two additional observations can be made based on that study :

- (1) At 10 phr N110 in PDMS, the G' of the compound is lower than pure PDMS regardless of the strain ;
- (2) At higher loading (i.e., 30 phr) the elastic modulus of the sample drops below the modulus of the pure polymer above 10 % strain.

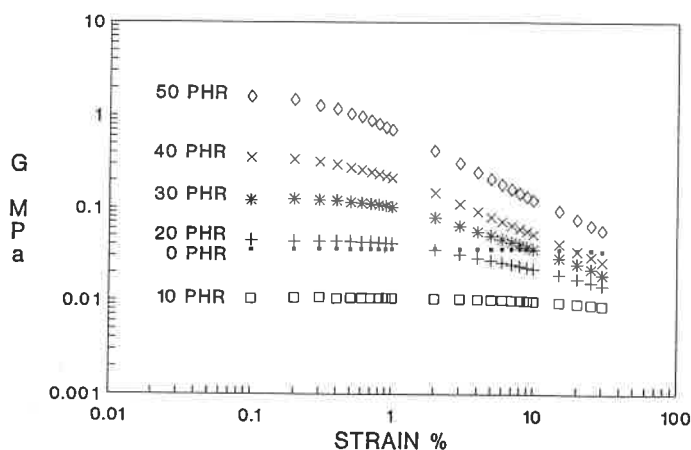


FIGURE 4.

These observations lead to the conclusion that before percolation (i.e., 10 phr) the carbon black forms a set of non-connected subnetworks (not deformed by strain relative to the low molecular weight polymeric matrix and therefore G' is lower than the non-filled compound) ; whereas, after the full network is formed and increase of strain "shatters" the continuous network into a set of non-connected subnetworks resulting in a prepercolation

morphology. This behavior is not noted in SBR or NR compounds since the viscosity of the polymeric matrix overshadows the subnetworking cohesion.

Previous studies [7] have postulated the existence of this network and calculated the "network cohesion energy". This networking energy E_n was measured for all the studied carbon black by studying the role of temperature on G' and has confirmed a "Van der Waals" type network [5]. The "network cohesion energy" is proportional to the low strain reinforcing potential of the filler. (i.e., the higher G' the higher E_n) (Fig. 5) The representation (Fig. 6) of $\ln G'$ versus $1/T$ from which E_n is calculated shows for all studied samples a well-marked transition point around 90 °C, which indicates a change in the material behavior. It is postulated that as this transition point the network is broken.

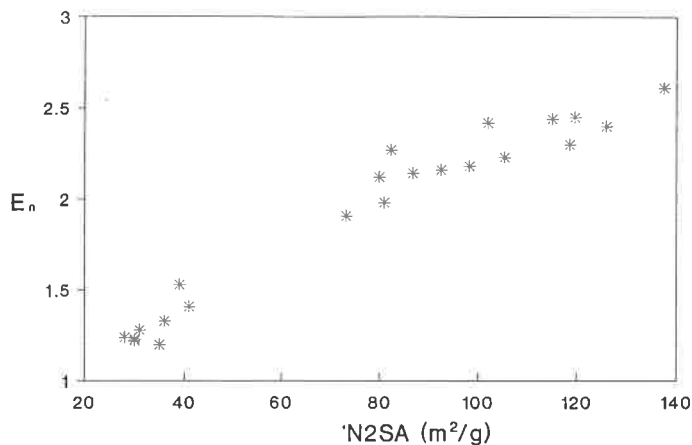


FIGURE 5.

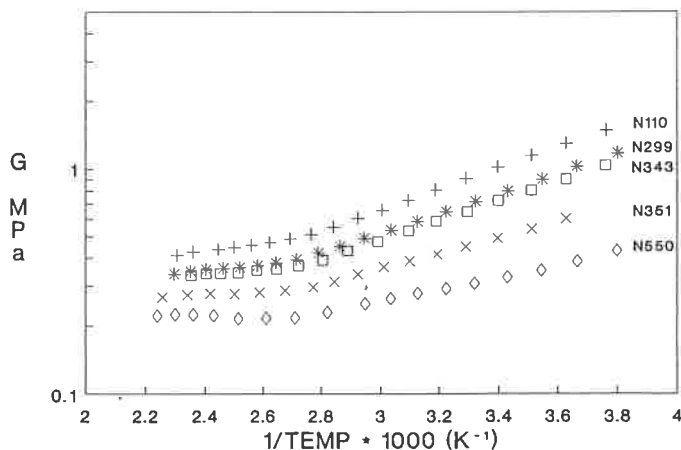


FIGURE 6.

This network is very sensitive to strain amplitude and has been shown via conductivity measurements [8] to vanish with increasing strain.

The analysis of the <G-Plot> confirms this network breakdown. If one considers that a higher strains dG''/dG' is becoming strain independent the reinforcing carbon black network has vanished. All the obtained <G-Plots> are characterized by a linear part

(Fig. 2) where :

$$\frac{dG''}{dG'} = k = \text{cst}$$

It is interesting to note that for "tread black" this linearity starts around 6 to 7 % strain ; whereas, for "carcass grades" the network influence disappears around 5 to 6 % strain, indicating that the tread black network is stronger than the carcass black network.

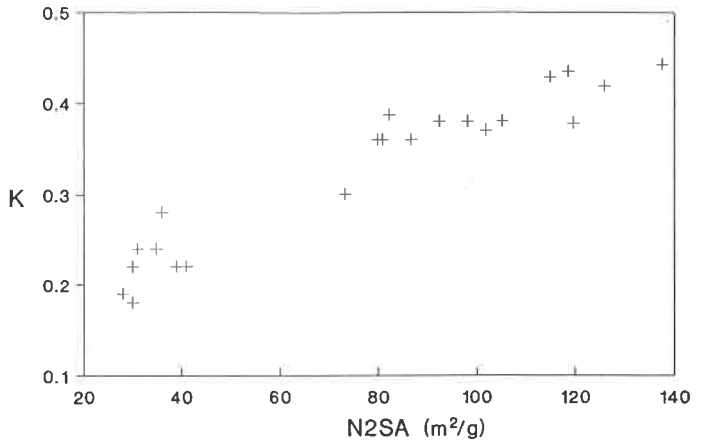


FIGURE 7.

The "k" values of the different <G-Plot> are essentially carbon black-dependent and can be related to geometrical parameters of the filler, indicating that after the network breaks down, the effect of the filler is reduced to solely a "hydrodynamic type" effect, hindering the polymeric chain flow upon straining. As expected, and as shown on Fig. 7, this effect is more pronounced with a smaller filler entity (larger specific surface area). This phenomenon, and as reported elsewhere (5), has also to be taken into consideration when studying high strain properties of carbon black-filled compounds. In particular it is shown that at higher strain (>20 % strain) the energy dissipated (E_D) per unit strain energy input (E_I) is independent of the strain (i.e., $E_D/E_I = K'$). It is shown that $K'_{\text{SBR}} = K_{\text{SBR}}$ for SBR compounds ; whereas, $K'_{\text{NR}} > K_{\text{NR}}$ in NR compounds, which might be due to the strain crystallization of the polyisoprene.

References

- [1] M. Gerspacher, C. Lasinger, Paper # 7, ACS Rubber Div. Meeting, April 1988.
- [2] M. Gerspacher, J.-B. Donnet, Paper # 42, ACS Rubber Div. Meeting, May 1989.
- [3] A.I. Medalia, *Rubber Chem. Tech.*, 1978, 51, 437.
- [4] K.S. Cole, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 1941, 9, 341.
- [5] M. Gerspacher, C.P. O'Farrell, H.H. Yang, to be published.
- [6] C. Tricot, private communication.
- [7] E.R. Fitzgerald, *Rubber Chem. Tech.*, 1982, 55, 1547.
- [8] L.C. Burton, K. Hwang, T. Zhang, *Rubber Chem. Tech.*, 1989, 62, 838.

The Main Peculiarities of Viscoelastic Behaviour of Elastomers with Different Polymerhomologues Series in Wide Range Temperature, Frequencies and Rules of Determination.

Yuri G. Yanovsky

The present report sums up the certain principal results of investigation in the field of viscoelastic behaviour and rupture of elastomers at elevated temperatures, rate and frequencies of deformation and different conditions of deformation.

Introduction

As one knows the deformability of polymers depends on their physical states, the relaxation transitions from one state to another are of importance. This problem has been widely elucidated in literature. The transitions are determined by typical temperatures or moduli. What is most convenient means of detecting the relaxation transitions? This is our first topic.

The results below were obtained for simple shear and uniaxial extension in continuous deformation, and periodic deformation (dynamic measurements). What is an influence of such relaxation transitions on the flow features of elastomers by different way of deformation? This is our second topic.

The present work demonstrates that there exists a range of elastomer deformation regimes in which elastomer fracture is determined by the initial value of the elastomer viscosity. This is important, since it allows prediction of the limiting conditions tests. What is universal parameters one can describe of elastomers fracture by deformation? This is our third topic.

Thermomechanical Estimation of Relaxations Transitions and a Dual Approach to their Determination

At present, studies of the rheological properties of polymer systems based on experiments with periodic low-amplitude

deformation, are widely used in practice. Such studies have been successfully used to analyze the behaviour of polymer system in transition from one physical state to another and to evaluate the conditions under which these states are attained at varying strain rates or frequencies or temperatures.

In this connection let us consider two approaches: variable frequency and constant temperature, or variable temperature and constant frequency. In the former case one can study the properties of the polymer and the relaxation transition from fluid to forced rubbery, leathery and glassy states achieved under the effect of mechanical factors. The literature contains many descriptions of experiments based on both approaches. A dual approach to determination of relaxation transition is illustrated for 1,2-polybutadiene (PB) of narrow MWD in *figure 1*. It can be seen that the method of varying temperature is more effective for determining relaxation transitions than that of varying frequency, since it is much more difficult to perform measurements of over several frequency decades than to increase the temperature by several tens of degrees.

The Transition of Polymers from the fluid to Rubbery State in Simple Shear. The Spurt Effect

The relaxation transition from the fluid to rubbery state can be studied in simple experiments with constant-pressure capillary viscometers. This can be seen from *figure 2*, which shows the

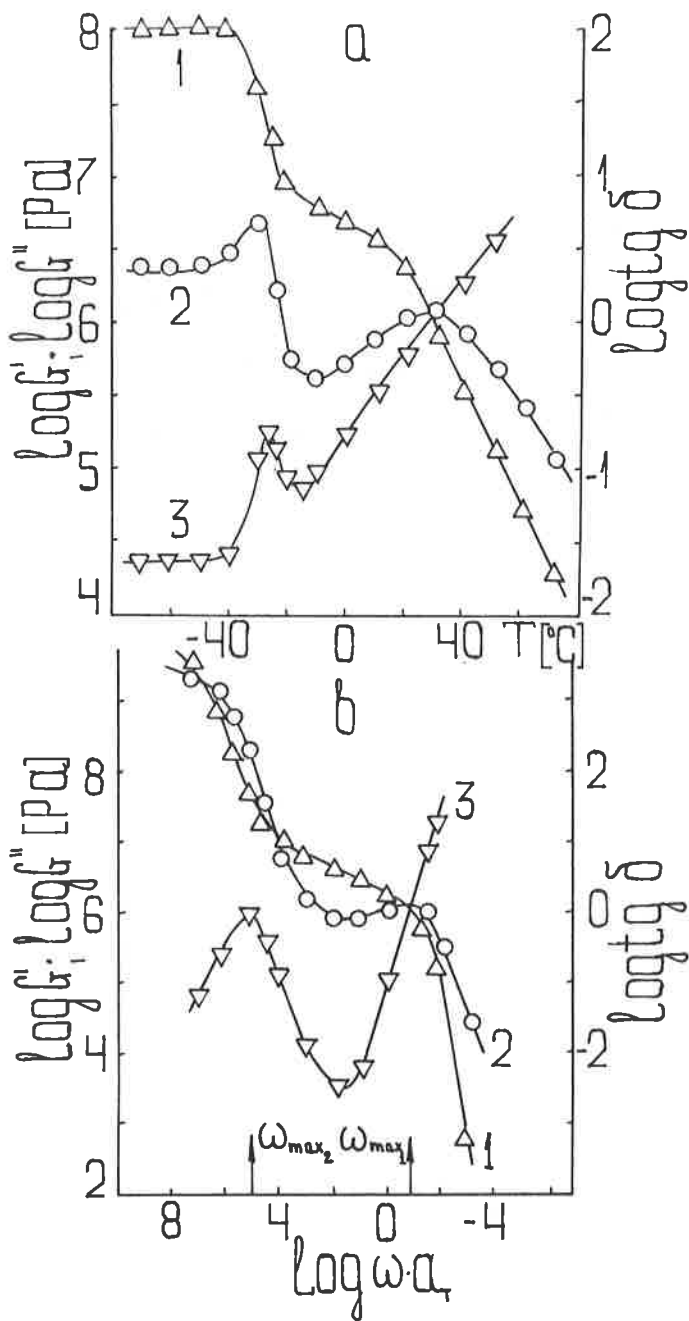


FIGURE 1. - Dependence of storage G' and loss G'' moduli and loss tangent $\tan \delta$ of 1,2-PB on temperature at $\omega = 10^2 \text{ s}^{-1}$ (a) and on frequency ω at 23 °C (b).

behaviour of 1,4-PB with narrow MWD. Up to certain critical values of the shear stress, the polymers behave as newtonian liquids. This is typical for the elastomers with narrow MWD for temperature much more higher than glass-transition temperature. It should be noted, however, that with decreasing temperature the non-newtonian nature of the flow becomes stronger and stronger. These qualitative considerations are confirmed by experiments over a range of temperatures.

The critical shear stress τ_{sp} is an important characteristic for all high molecular weight polymer compositions. As the viscosity remains about constant until τ_{sp} is reached, the critical values of shear rate are inversely proportional to the initial viscosity and therefore are correspondingly dependent on temperature and molecular weight. After the transition to the rubbery state an

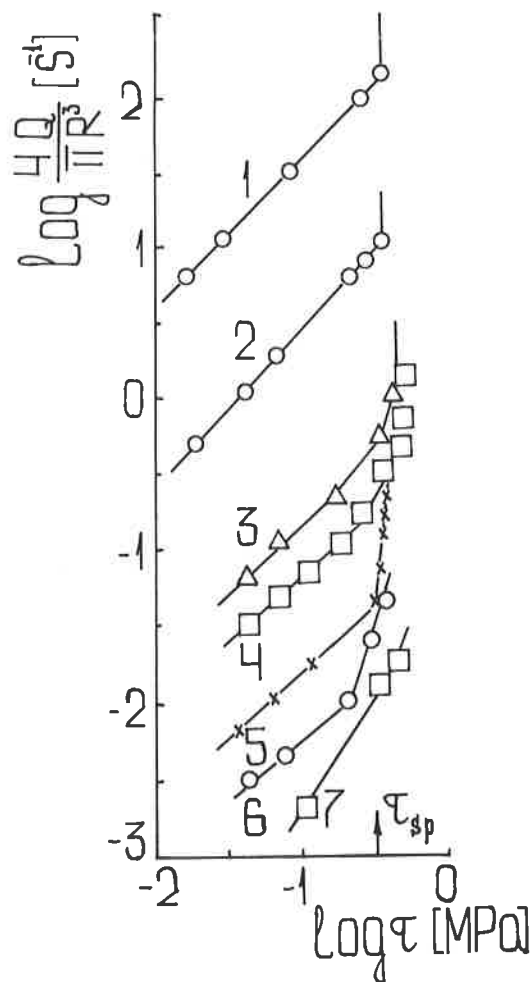


FIGURE 2. - Shear rate versus shear stress τ for 1,4-PB. Curves 1-7 temperatures respectively, °C; 100; 23; -17; -27; -47; -49; -51.

elastomer behaves in a quasi-crosslinked manner with its fluidity being suppressed. As large recoverable (high-elastic) deformation is accumulated, the elastomer fractures like cured rubber. A sharp jump in the flow rate, corresponding to the spurt effect, appears as a result of detachment of elastomer in the rubbery state from capillary walls.

Since in steady-state flow the stress uniquely determines the unrecoverably lost energy, there exists a quantitative correspondence between the shear stress and the loss modulus.

The critical shear stress τ_{sp} is numerically equal to the maximum loss modulus. Furthermore, the correlation between these parameters is emphasized by the fact that the two quantities are practically independent of temperature and molecular weight. The parameter under consideration are important characteristics of elastomer compositions. It has been found that for various elastomer compositions the values of the critical fracture stress, the maximum loss modulus and dynamic storage modulus on the viscoelastic plateau differ by less than a factor of 20. The absolute value of the critical stresses lie between 0.1 and 1 MPa. These values also characterize the limiting stresses for steady-state flow of elastomers. The spurt process does not depend on temperature.

In overspurt regimes an elastomer loses its continuity at channel entrance, after which elastomer fragments densely compressed by the pressure drop in the channel move like a solid body.

It should be noted that in overspurt regimes the nature of the

dependence of the volume output on the shear stress is practically independent of the chemical nature of the elastomers. The difference in stresses required to obtain the same flow rate is small ; in the limiting cases, these stresses may differ by a factor of two.

When considering the complex of phenomena observed in deformation of elastomers in the spurt region the question arises : how does the strain effect the elastomer transition to the rubber-like state ? The answer to this question can be obtained from the results of dynamic tests with increasing amplitudes of deformation. It was found that with increasing amplitude, the transition from the fluid state to the rubber-like state shifts towards lower frequencies. A comparison of frequencies corresponding to critical amplitudes of deformation at which the spurt effect takes place with the frequencies corresponding to the maximum on the loss modulus vs frequency curves in experiments with low amplitudes, shows that although large deformations affect to a certain extent the transition of the system from the fluid state to the rubber-like state, the spurt occurs as a result of limited fluidity of an elastomer in the rubbery state.

Since the transition under consideration is of the relaxation type, its deformation rate characteristic, i.e. the amplitude of the rate of deformation, is most important. Experiments show that for large deformations, the transition from the fluid state to the rubber-like state occurs at a critical value of the amplitude of the deformation rate, which is constant for a given temperature. Moreover, the spurt observed in these experiments can be characterized by the same value (figure 3). One can show that the magnitude of the critical amplitude of the deformation rate coincides with the magnitudes of the critical shear rate obtained in experiments with a capillary viscometer and depends in a similar way on the molecular weight and temperature.

The Relaxation Transitions in Uniaxial Extension

The spurt phenomenon and the failure of adhesive contact of elastomer with the wall with respect to which it moves limit investigation of elastomers in the simple shear regime. However, experiments with uniaxial extension are free of these limitations. It turns out that there exists a relation between the spurt regime and fracture conditions for uniaxial extension, and, furthermore, that the appearance of spurt can be used to predict fracture conditions for a polymer undergoing extension. In uniaxial extension polymer fracture can be studied over many decades of extension rates and stresses, and the strength characteristics can be determined over a very wide range of deformation rates, in particular, for the transition from the rubbery to leathery states.

In uniaxial extension two limiting modes of elastomer behaviour can be seen especially clearly : steady-state flow and elastomer fracture (figure 4). In the fluid state, which is to the left of the vertical dashed line, theoretically unlimited strain can be accumulated and steady-state flow can be attained. With increasing rate of deformation, a transition from the fluid to the rubbery occurs, where elastomer deformation is limited and as a result the sample breaks. This is a criterion of the transition to the rubbery state. An increase in rates and stresses above their critical values rapidly reduces the ability of polymer to accumulate unrecoverable deformation. Consequently, in longitudinal deformation the critical parameters must be determined by the regime of transition from unlimited deformation, or by extrapolation of the rates and stresses to the values corresponding to steady-state flow conditions.

The critical deformation rate $\dot{\epsilon}^{**}$, which corresponds to the ver-

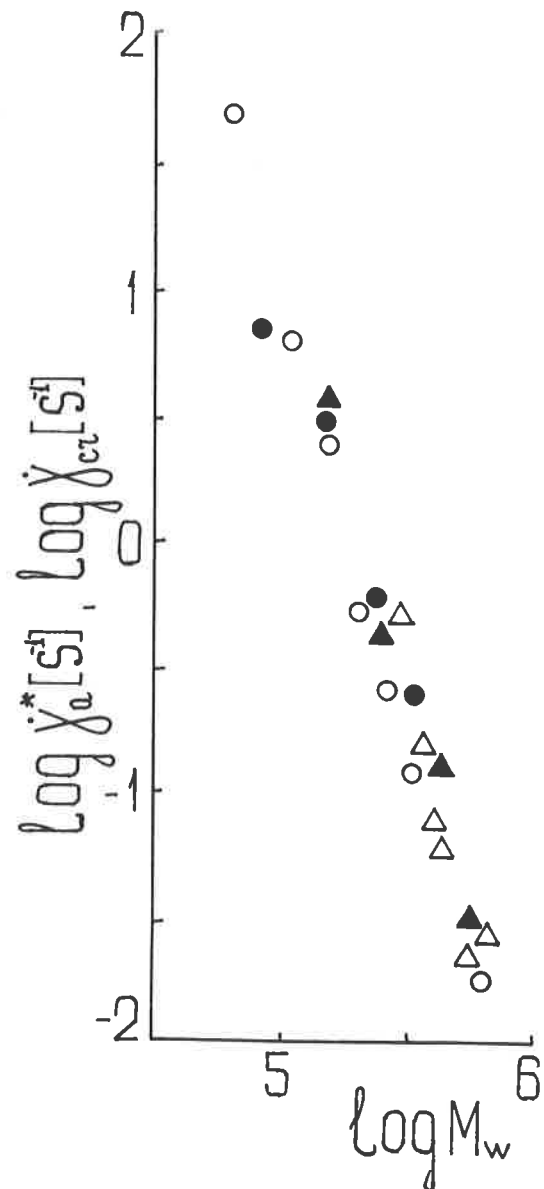


FIGURE 3. - Dependence of the critical amplitude of the deformation rate $\dot{\gamma}_a^*$ (Δ) and critical shear rate $\dot{\gamma}_{sp}$ (O) on the molecular weight M_w of 1,4-PB at 23 °C.

tical dashed line, correlates with the critical fracture stress σ^{**} , which is simply related with the critical shear stress at which the spurt occurs, namely $\sigma^{**} = 3 \tau_{sp}$.

The critical deformation rate in extension, $\dot{\epsilon}^{**}$, is inversely proportional to the initial viscosity and, as a function of molecular weight, varies by many orders of magnitude. In this case, the effect of temperature can be accounted for by the temperature reduction coefficient, determined by the temperature variation of the initial viscosity.

In supercritical regimes non-recoverable deformation rapidly decreases while recoverable (high-elastic) deformation continuously increases. The results is that the total deformation passes through a minimum. To the right of the minimum the deformation is recoverable and the curve has a maximum corresponding to the transition of a polymer first to the leathery and then to the glassy state.

It is essential that near the maximum of the dependence of strain on the deformation rate ϵ^* ($\dot{\epsilon}$) the degree of deformation of

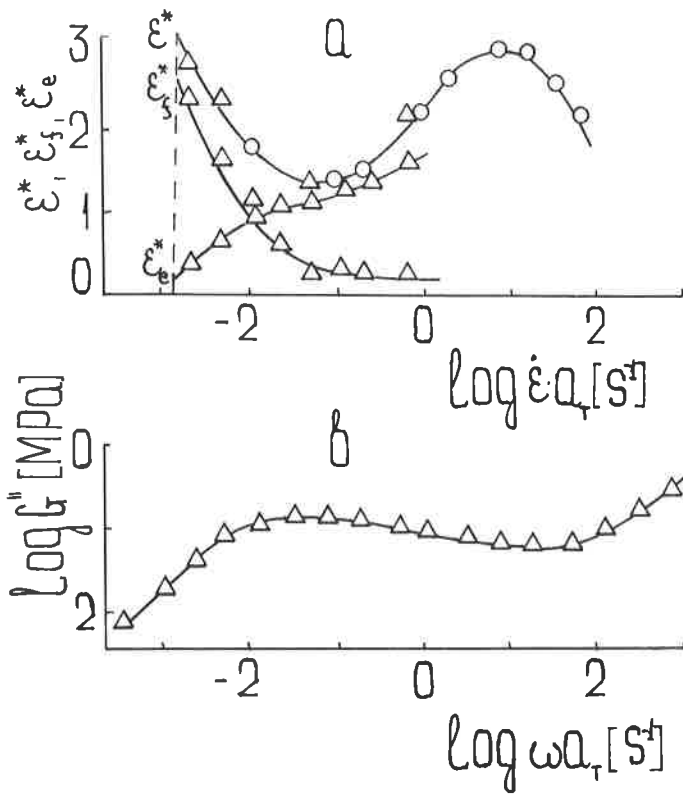


FIGURE 4. - Total fracture strain (ϵ^*) and its recoverable (ϵ_s^*) and irrecoverable (ϵ_e^*) components versus strain rate $\dot{\epsilon}$ (a) and loss modulus vs frequency (b) for 1,2-PB. Reduction temperature 25°C (experimental temperatures, °C : ○ - 0 ; □ - + 10 ; △ - + 25 ; ▽ - + 50).

the deformation rate or a decrease in temperature result in the displacement of breaking points along the envelope towards higher stresses. Experiments show that the upper part of the curve, convex with respect to the coordinate axis, is invariant relative to deformation conditions. As in the case of cured rubbers, its extremal nature is explained by the polymer transition to the leathery and then to the glassy state associated with increasing stress or decreasing temperature. The lower part of the envelope, concave with respect to the coordinate axis, is determined by the transition of an elastomer from the fluid to the high-elastic state, which is typical only of uncured polymers. Hence, this is generalization of the results obtained by Smith for uncured elastomers.

elastomers with linear structure can amount to 2000-3000 and more percent. These values considerably exceed recoverable fracture strains for crosslinked rubbers.

Prediction of Polymer Fracture on the Basis of Non-Destructive Test

Of importance is the prediction of elastomer fracture on the basis of non-destructive tests. As has already been shown above, the transition of elastomers from one physical state to another can take place in isothermal conditions. There exists a close relationship between the dependence of the total deformation on the deformation rate and the frequency dependence of the dynamic loss modulus G'' (ω). The maximum in the total fracture strain corresponds to the minimum in the loss modulus (figure 4). This correlation has far-reaching consequences since it becomes possible to predict the change in the ultimate fracture strains for an elastomers using the data on non-fracture low-amplitude deformation for this polymer.

Fracture Envelope and its Generalization for Uncured Elastomers

It is well known that polymer fracture is time dependent and assumes a certain relation existing between the breaking strain σ^* and breaking stress. For cured rubbers, this relation is established by the well-known Smith fracture envelope. Figure 5 shows the fracture envelope for 1,2-PB in the true breaking stress vs total fracture strain coordinates (dark circles). In the same figure, there are deformation curves obtained under conditions of a constant deformation rate (light symbols). It can be seen that an increase in

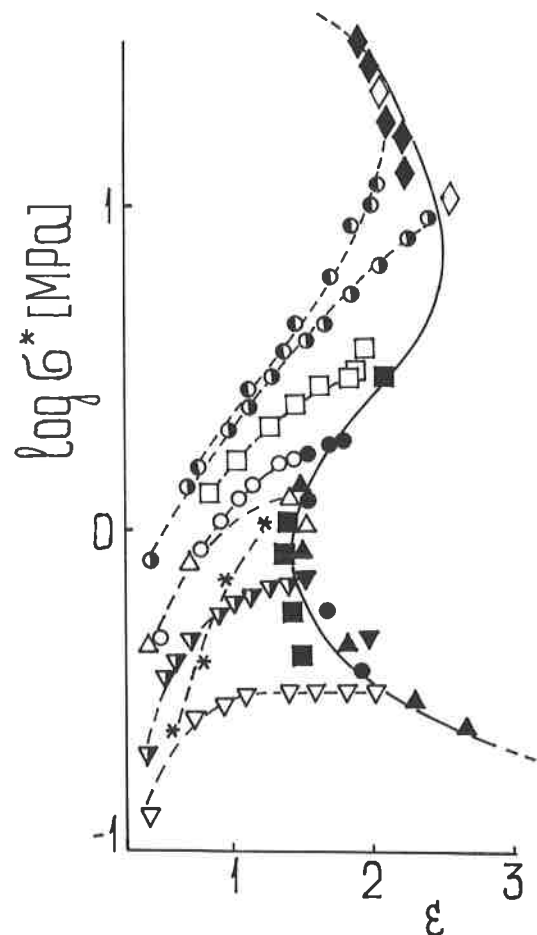


FIGURE 5. - Fracture envelope to 1,2-PB, measured at $\sigma = \text{const.}$ (temperature, °C : ▼ - 50 ; ▲ - 25 ; ■ - 10 ; ● - 0 ; ◆ - - 10). Dashed lines σ - ϵ prior to rupture at constant strain rates (s^{-1}) and various temperatures :
 ▼ - $5 \cdot 10^{-2}$; ▼ - $2 \cdot 10^{-1}$ (50 °C) ; ▲ - $1 \cdot 10^{-1}$ (25 °C) ;
 ○ - $1 \cdot 10^{-2}$; ● - $2 \cdot 10^{-1}$; ● - $4 \cdot 10^{-1}$ (0 °C) ;
 □ - $5 \cdot 10^{-2}$ (10 °C).

The Critical Value of Recoverable Strain as Universal Characteristic of Elastomer Fracture

In on the highly elastic state, the polymer fluidity is suppressed. In this connection, the question arise : to which extent is elastomer fracture above glass-transition and melting point determined by the storage of recoverable deformation ?

Figure 6 shows the dependence of the true breaking stress on the recoverable component of breaking strain for polyisoprene (PI) with different molecular weights and for 1,2-PB. The solid lines were obtained for different loading regimes and different temperatures, and the dashed lines correspond to the dependence of stress on highly elastic stain for a steady-state deformation regime. For elastomers there exists a universal critical value of recoverable strain determined by the intersection of the solid and the dashed lines. When the strain exceeds the critical value of recoverable component of deformation, ϵ^*e^* , the polymer-fractures. For elastomers series under study, this $\epsilon^*e^* \approx 0,5$, which corresponds to the extension ratio of 1,65. Along with the critical values of fracture stress σ^{**} , and deformation rate $\dot{\epsilon}^{**}$, the critical value of recoverable strain is also a critical parameter determining the transition of an elastomer from the fluid to highly elastic state.

It is essential that breaking stresses linearly depend on respective recoverable strains. This dependence is invariant with respect to molecular weight, temperature, and deformation regimes. Hence, it follows that at stresses and strains exceeding the critical values the ratio of the rates of deformations and of relaxation processes alone cannot be considered to be a criterion of fracture of elastomers as continuous media.

Conclusion

Simple relation are found between the fracture strains and the initial values of parameters characterizing elastomers rheology at deformation rates and stresses approaching zero. Fracture regimes are determining by two groups of parameters. One includes critical values of stresses. They are invariant with respect to

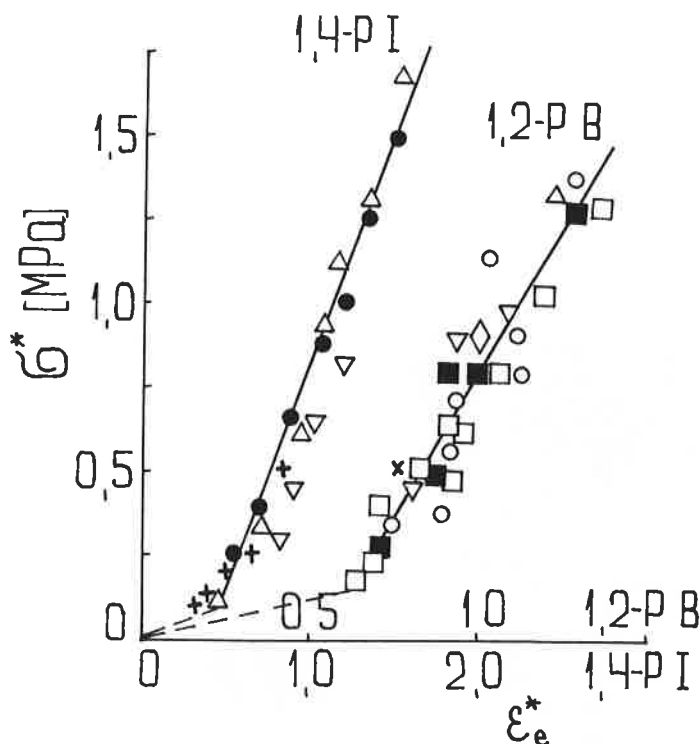


FIGURE 6. - True breaking stress versus recoverable component of breaking strain at various deformation modes for 1,4-PI and 1,2-PB.

temperature and molecular weight of the elastomers. The values of critical stresses for different elastomer composition differ by a factor of 10 to 20. The second group of critical parameters includes the rates of deformation determined by the initial viscosity. The latter may vary by many orders of magnitude. There exists an universal critical value determining elastomer with linear structure fracture. It is invariant with respect to molecular weight, the temperature and the way of attaining a given state. This value is the recoverable critical strain and its equal to 0,5 according to Hencky.

Notre avenir nous regarde



*La chimie fait évoluer
la condition des hommes.
Partout. Dans tout.
Tirant ses ressources de
l'air, de l'eau et de la
terre, elle doit utiliser
ces éléments sans en
perturber l'équilibre.*

*Pour une chimie
constamment novatrice,
c'est un défi permanent.
Et l'un des grands défis
du monde. Pour Atochem
c'est un engagement.*

ATO

ATOCHEM

elf aquitaine

LA CHIMIE DES GRANDS DÉFIS

Le comportement non adhérent et adhésif des compositions silicones

Gilbert Schorsch

Introduction

Dans le vitrage extérieur collé et dans la Pyramide du Louvre en particulier, les silicones réalisent, de manière fort discrète, le collage du verre sur la structure métallique du bâti.

Ces applications récentes illustrent la confiance des architectes dans les mastics silicones. Ceux-ci assurent en effet le niveau d'adhérence nécessaire et garantissent en même temps sa pérennité.

A l'opposé, des formulations de silicones, dont les constituants de base sont assez voisins de ceux des mastics employés dans le bâtiment, sont utilisées pour la prise d'empreinte et pour le moulage *. Pour ces dernières applications, les industriels et les artisans affichent une confiance tout aussi totale dans ce que l'on pourrait appeler le pouvoir séparateur des silicones.

Cette contradiction ne manque d'ailleurs pas de troubler parfois l'image des silicones aux yeux des utilisateurs potentiels.

Il m'appartient de vous montrer que cette contradiction n'est qu'apparente et de vous expliquer comment les fabricants, au fil des ans et à mesure qu'ils prenaient conscience du comportement particulièrement original des silicones, ont su contrôler leur niveau d'adhésion pour les adapter aux exigences de plus en plus pointues des utilisateurs.

Mon exposé sera divisé en trois parties (tableau I)

Un bref rappel initial de la nature et de la structure des produits utilisés m'a paru utile pour permettre à ceux qui ne sont pas assez familiarisés avec les silicones de suivre l'argumentation développée.

Il m'a semblé intéressant de présenter le contrôle de l'adhésion à deux niveaux différents et de distinguer deux situations :

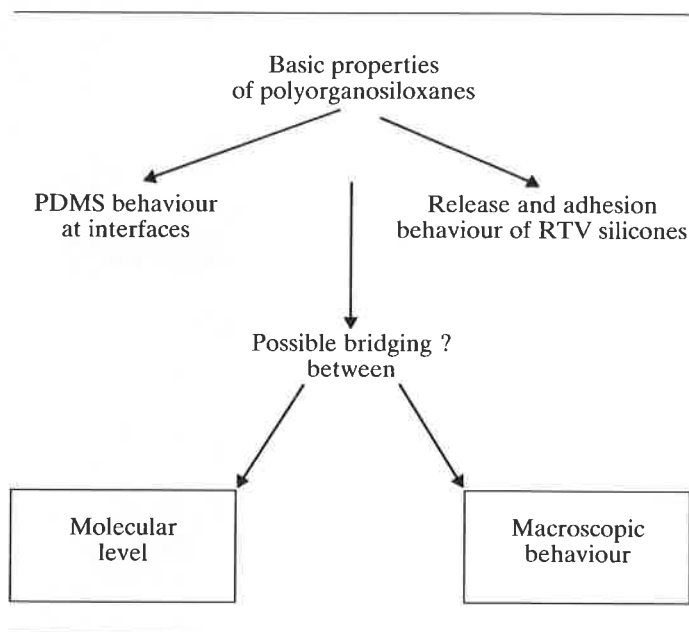
- celle des huiles linéaires non réactives,
- celle des huiles réactives qui aboutissent à la formation de réseaux.

C'est pourquoi j'ai retenu de parler brièvement, dans la deuxième partie, du mouillage ou de l'étalement d'une macromolécule linéaire de polydiméthylsiloxane sur une surface solide. C'est de lui que dépend, en effet, la mise en contact initiale du polymère avec le substrat.

Dans la dernière partie enfin, je décrirai plus en détail les bases de la formulation et du contrôle du niveau d'adhésion des élastomères vulcanisables à froid de type acétoxy.

En m'appuyant sur l'expérience industrielle accumulée par Rhône-Poulenc et sur quelques études récentes plus fondamentales

TABLEAU I. – Scope of the presentation.



tales qui m'ont paru intéressantes, je souhaiterais vous montrer comment la structure des produits et leur comportement moléculaire permettent d'interpréter et de comprendre les propriétés macroscopiques des compositions appliquées.

1^{re} partie : Rappel des propriétés moléculaires des polyorganosiloxanes

L'industrie des silicones se consacre exclusivement à la production des organochlorosilanes, puis à la valorisation des dérivés de cette famille de composés extrêmement réactifs, dans des compositions plus ou moins complexes (tableau II).

En effet, en faisant varier simultanément le nombre d'atomes de chlore fixés sur le silicium et la nature du substituant R, l'industrie produit et utilise simultanément :

- des huiles linéaires, sur lesquelles peuvent éventuellement être fixées en bout de chaîne, ou dans la chaîne, quelques fonctions réactives permettant d'élaborer par la suite des réseaux élastomériques plus ou moins lâches.

* Comme le démontre la réalisation récente de la voûte de la Caune de l'Arago sur le site de Tautavel dans les Pyrénées-Orientales.

- des résines, qui sont des oligomères tridimensionnels plus ou moins réticulés, qui durcissent en formant des réseaux relativement denses,
- des silanes enfin qui, dans l'industrie des silicones, remplissent une triple fonction :
 - d'agents de réticulation des chaînes,
 - d'agents de couplage de la charge,
 - de primaire d'adhésion.

La structure et le comportement d'une chaîne linéaire de PDMS est résumée figure 1.

Les données conformationnelles du squelette de la chaîne :

- grande distance interatomique Si-O : 1,65 Å,
- grande ouverture de l'angle de liaison Si-O-Si : 142°,
- absence de substituants sur l'oxygène,

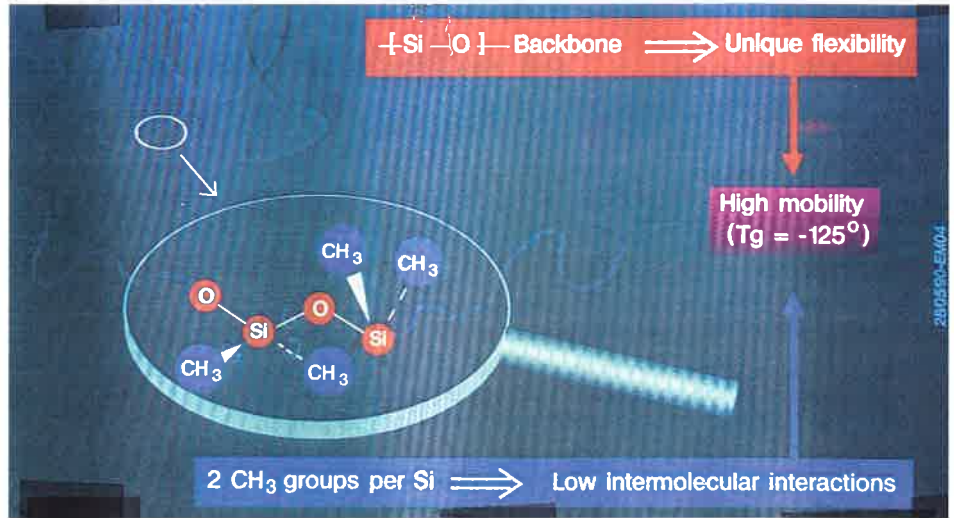


FIGURE 1. – Properties of linear polydimethylsiloxanes.

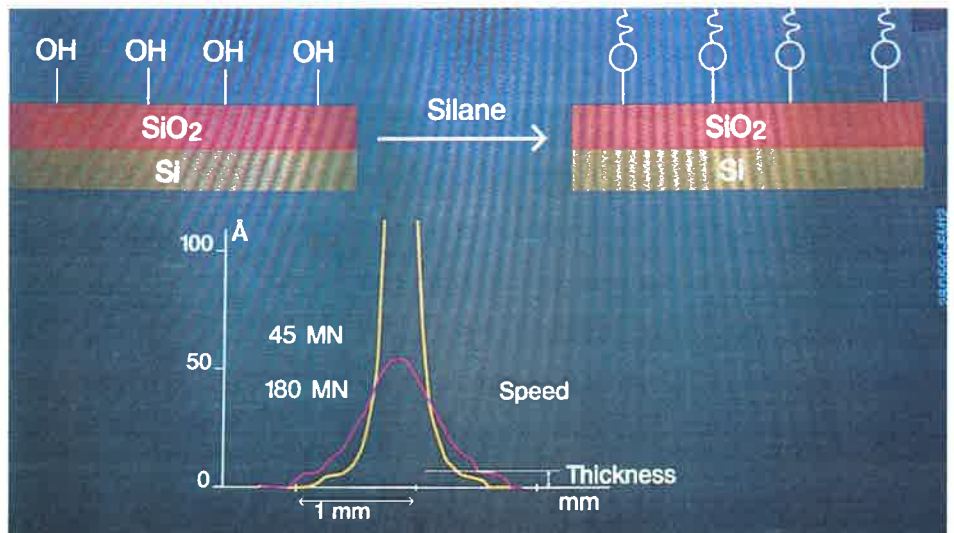


FIGURE 2. – Physical understanding of spreading (cf. de Gennes and coll., Collège de France). Molecular behaviour of PDMS drops on SiO₂ surfaces.

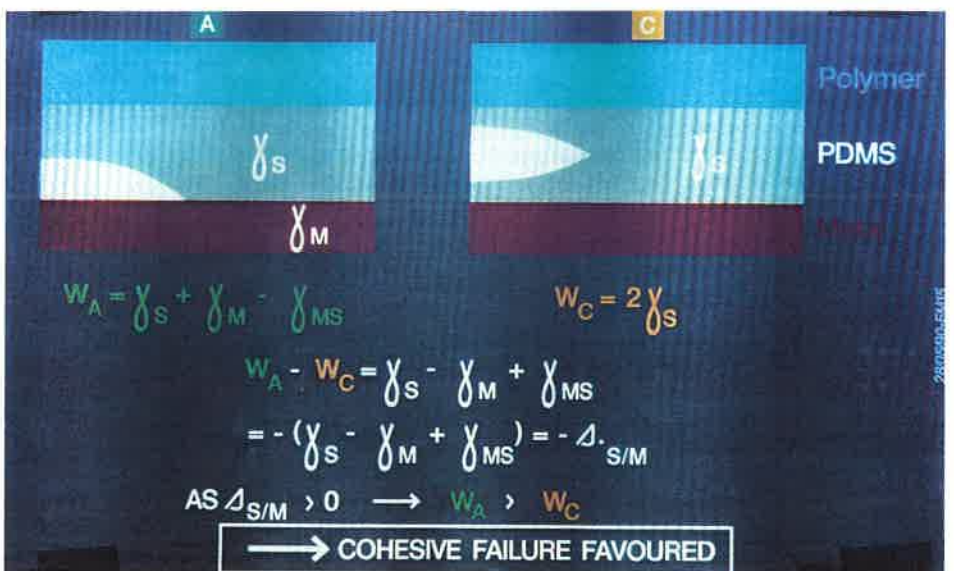
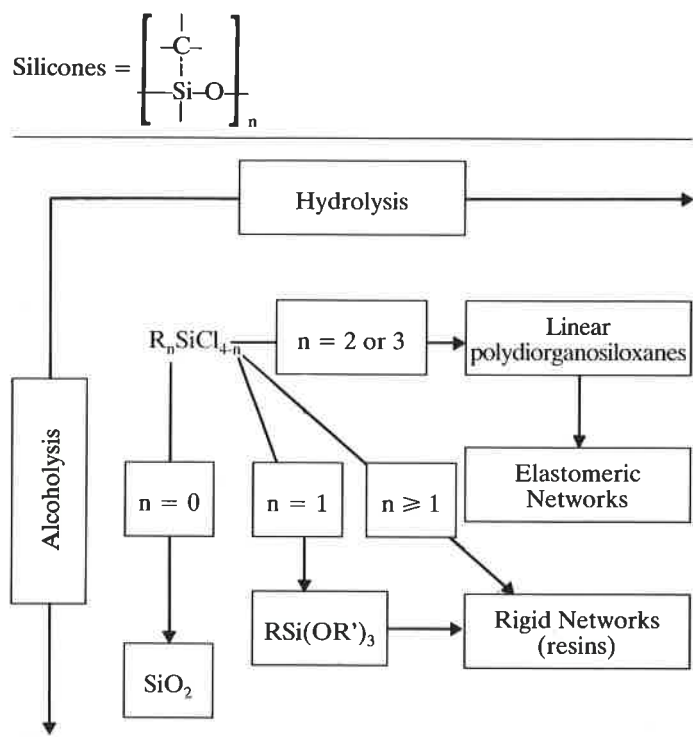


FIGURE 3. – Theoretical aspects of demoulding with PDMS.

TABLEAU II. – *The raw materials for silicones.*

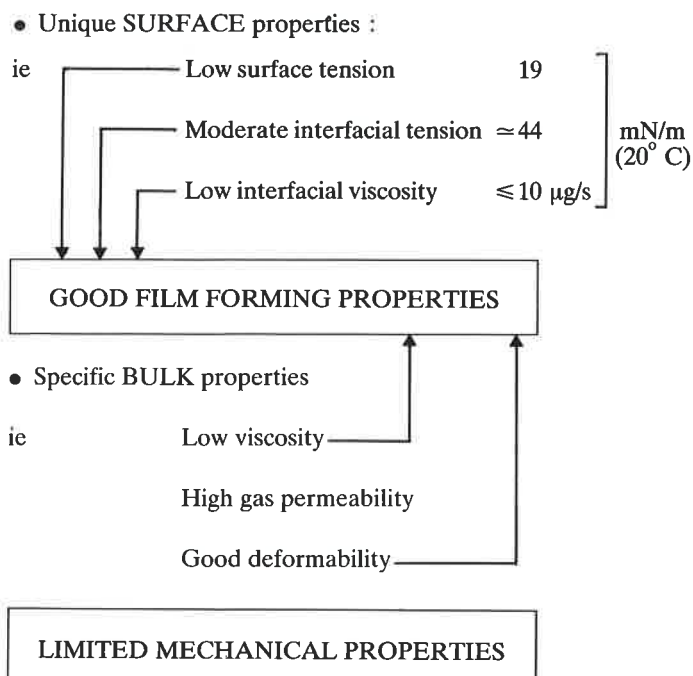


conduit à une grande flexibilité, c'est-à-dire à des niveaux d'énergie très voisins pour les diverses conformations possibles et donc à une facilité d'orientation ou d'adaptation des chaînes.

Les deux groupements méthyle sur l'atome de Si limitent les forces dispersives d'attraction ou les durées de contact entre deux chaînes voisines.

La combinaison de la grande flexibilité du squelette avec l'extrême faiblesse des interactions moléculaires conduit à une très grande mobilité de la chaîne. Le grand volume molaire ou la très basse température de transition vitreuse mesurés constituent la manifestation expérimentale de cette mobilité.

TABLEAU III. – *Conséquences of that mobility.*



Les conséquences pratiques de cette mobilité sont doubles mais pas entièrement pour l'utilisateur (tableau III) :

– des facilités de mouillage, d'étalement et de formation de films aux interfaces et, d'une manière plus générale, des conditions de mise en œuvre relativement aisées,

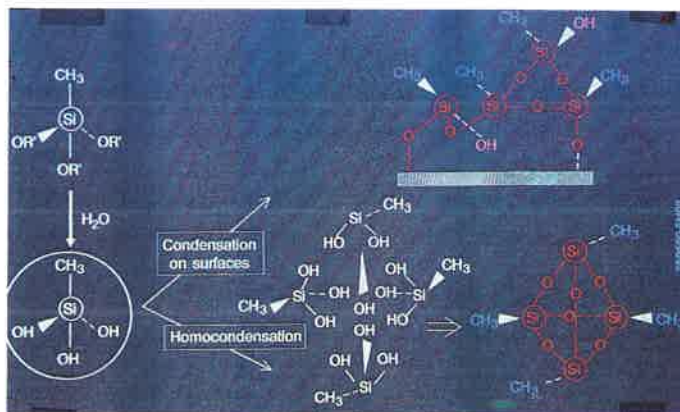
– par contre, des propriétés mécaniques relativement limitées des films ou des pièces obtenus.

A l'opposé, les alcoxysilanes qui se trouvent dans les compositions à base de silicones ont la possibilité de se condenser sur les surfaces portant des groupements hydroxyles (tableau IV).

Mais les silanes, sous l'effet de l'humidité atmosphérique qui pénètre dans les huiles grâce à leur grand volume molaire, peuvent s'hydrolyser puis s'autocondenser pour donner des structures en forme de cage.

Il faut comprendre, qu'avec l'augmentation du nombre de liaison Si-O et la diminution concomitante du nombre de groupements méthyle par molécule, ces oligomères formés voient leur polarité et donc leur capacité d'interaction avec les surfaces polaires augmenter.

TABLEAU IV. – *Hydrolysis and condensation of silanes in the bulk or on the surface.*



2^e partie : Comportement d'une chaîne de PDMS à une interface solide

Il m'a paru raisonnable de limiter ma présentation au contrôle de l'adhésion des PDMS sur des surfaces non polymères, c'est-à-dire des surfaces où l'interdiffusion n'est pas possible.

Dans cette optique, je souhaiterais attirer votre attention sur les études du mouillage sec et d'étalement de chaînes linéaires non réactives de PDMS sur des surfaces modèles, par les équipes travaillant autour de P.G. de Gennes au Collège de France.

Des huiles linéaires sont déposées sur des surfaces modèles de haute et de faible énergie, obtenues respectivement par oxydation de wafers de silicium, puis par traitement aux silanes des silanols de surface (figure 2).

La vitesse d'étalement peut être caractérisée par le coefficient de diffusion moléculaire.

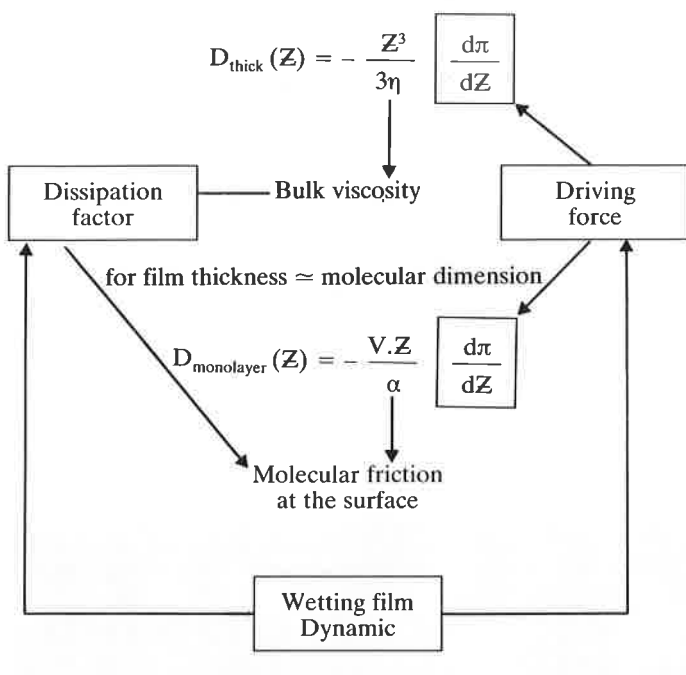
Les spécialistes du mouillage sont obligés de considérer deux régimes d'étalement, c'est-à-dire deux expressions du coefficient de diffusion qui est toujours piloté par le gradient de la pression de disjonction du liquide qui peut être assimilé à un gradient de concentration (tableau V).

Pour les films épais, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur est supérieure à la dimension moléculaire de la chaîne, c'est la viscosité

TABLEAU V. - Spreading speed (cf. P.-G. de Gennes & coll.)

Diffusion coefficient

→ for film thickness \gg molecular dimension :



de la masse, c'est-à-dire les interactions chaîne/chaîne, qui s'opposent à l'étalement du film.

Pour les films moléculaires, que l'on obtient en déposant une microgoutte de quelques 10^{-6} mL, où qui se forment en avant du film précurseur, c'est au contraire le coefficient de friction chaîne/surface qui s'oppose à l'étalement de la goutte.

Ces observations me paraissent particulièrement intéressantes. En effet, la viscosité du film, qui est l'expression de sa cohésion, et le coefficient de friction de la chaîne sur la surface qui, de son côté, détermine le niveau d'adhésion, interviendront directement, mais malheureusement en sens opposé, dans le contrôle de l'adhésion du film de PDMS sur une surface.

L'évolution chronologique des silicones utilisés pour le démoulage des élastomères ou des matières plastiques illustre concrètement les phénomènes superficiels que nous venons de décrire.

A l'origine, les producteurs proposaient des huiles linéaires.

De l'huile PDMS était pulvérisée sur le moule chaud, sous forme d'aérosol ou d'émulsion. Après injection de l'élastomère, le PDMS formait un film liquide de quelques dixièmes de mm entre le moule et l'élastomère. Pour prévoir le comportement du système à l'ouverture du moule et en particulier la localisation de la rupture au démoulage, il suffit de comparer l'énergie de cohésion du PDMS aux énergies d'adhésion du PDMS respectivement au moule puis à l'élastomère (figure 3).

L'énergie d'adhésion W_A est tout simplement égale à :

$$W_A = \gamma_S + \gamma_M - \gamma_{MS}$$

L'énergie de cohésion W_C du PDMS est égale à :

$$W_C = 2\gamma_S$$

En faisant la différence $W_C - W_A$, nous trouvons :

$$\begin{aligned} W_C - W_A &= \gamma_S - \gamma_M + \gamma_{MS} \\ &= -(\gamma_M - \gamma_S - \gamma_{MS}) \end{aligned}$$

L'expression entre parenthèses n'est autre que le coefficient d'étalement du silicone sur le moule.

Celui-ci étant systématiquement positif, nous en déduisons que :

$$W_C - W_A < 0$$

c'est-à-dire que $W_A > W_C$

C'est la rupture cohésive, consommant le moins d'énergie, qui se produira systématiquement.

De manière symétrique, et compte tenu que le PDMS s'étale sur tous les polymères, à l'exception des polymères fluorés, nous trouvons $W_B > W_C$.

Ces résultats théoriques montrent que ce sont les faibles interactions PDMS/PDMS comparativement aux interactions PDMS avec les surfaces, qui expliquaient l'intérêt des PDMS dans le démoulage. Ce sont elles aussi qui expliquent, en définitive, l'étalement spontané des huiles linéaires.

La pratique industrielle n'a pas pu malheureusement se satisfaire de cette situation.

En effet, la rupture cohésive, prévue théoriquement et vérifiée dans la pratique, n'est industriellement pas satisfaisante. Elle a un double inconvénient :

- elle entraîne une consommation d'huile et nécessite, de ce fait, des applications répétées au bout de quelques cycles de moulage,
- l'huile entraînée par le polymère perturbe les travaux de finition, en particulier la peinture des pièces.

Pour ces raisons, les producteurs de silicones, pour déplacer la cohésion à l'interface polymère/PDMS, ont été amenés à proposer des systèmes semi-permanents ou permanents pour lesquels l'incorporation de résines de type MQ, ou plus réactives encore, a progressivement augmenté l'adhésion et la cohésion du film de silicone.

En résumé, il est actuellement bien admis qu'un bon démoulage, dans les conditions industrielles, nécessite de fait simultanément un bon accrochage de l'agent de démoulage à la surface du moule et une bonne cohésion de cette couche.

3^e partie : Le contrôle de l'adhérence avec les élastomères vulcanisables à froid de type acétoxy

Nous venons de voir que les huiles PDMS, de par la faiblesse de leurs interactions moléculaires, ont une cohésion, c'est-à-dire des propriétés mécaniques limitées.

A côté de l'introduction de résines déjà évoquée, l'amélioration des propriétés mécaniques, ou le renforcement, peut se faire soit par l'introduction de silice, soit par la formation de réseaux (tableau VI).

Rhône-Poulenc a déposé, en 1958, les premiers brevets sur les mastics acétoxy, réticulables sous l'action de la vapeur d'eau et continue à travailler sur cette famille de produits, comme nous le verrons.

Des chaînes linéaires α , ω dihydroxylées sont traitées par un excès d'acétoxysilanes avec dégagement d'acide acétique.

Sous l'action de la vapeur d'eau, les chaînes réticulent avec formation d'un réseau élastomérique relativement lâche.

Si nous examinons maintenant les emplois industriels des élastomères vulcanisables à froid, nous constatons qu'ils se classent grossièrement en deux grands types d'applications qui exigent, comme nous l'avons déjà dit, des propriétés d'adhésion apparemment opposées (tableau VII).

TABLEAU VI. – Controlled network formation for RTV silicones.

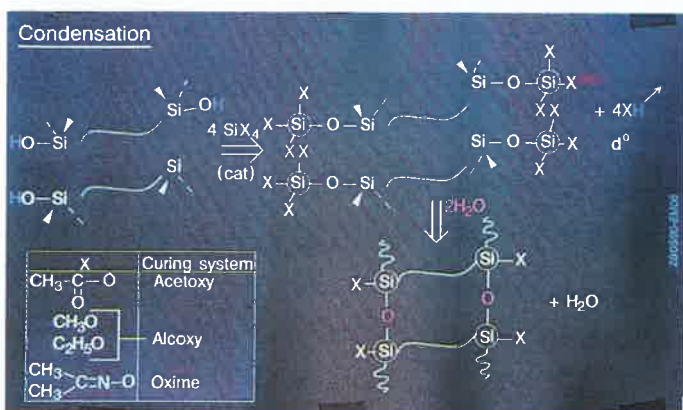


TABLEAU VII. – Main applications for RTV - Silicones.

Adhesion	Release
Sealing/water-proofing <ul style="list-style-type: none"> Glazing, and framing Ex : double and structural glazing, aquarium and show cases Caulking Gasketing Ex : car industry 	Interlayering/deconnecting <ul style="list-style-type: none"> Protectors for adhesive surfaces (labels, wall papers...) Release papers for baking Moulding <ul style="list-style-type: none"> Moulding of silicones Silicone moulds

– D'un côté le collage de vitrages, les joints d'étanchéité et de dilatation, le calfreutrage ou le calfatage, exigent une bonne adhésion des silicones sur les parties à assembler.

– De l'autre, le moulage, pour lequel l'élastomère silicone est tantôt matière à mouler, tantôt matière constitutive du moule, et le traitement anti-adhérent des papiers utilisés pour la protection des étiquettes ou pour la cuisson, exigent au contraire un bon pouvoir séparateur des surfaces en présence.

Il est intéressant d'examiner de plus près les formulations industrielles effectivement vendues, c'est-à-dire celles pour lesquelles le verdict des utilisateurs est sans appel, même si l'on doit reconnaître que les développements correspondants se sont faits de manière plus ou moins empirique.

Dans la plupart des cas, ce sont davantage les conditions d'application que la nature des constituants de la formule qui conditionnent son comportement.

En effet, les applications qui exigent de l'adhésion font appel principalement à des compositions monofomulation (tableau VIII).

Dans les applications exigeant du pouvoir séparateur, ce sont, au contraire, les systèmes à deux formulations qui se sont progressivement imposés.

Les compositions monofomulation ont, en matière d'adhésion, un avantage technique indéniable. Elles réticulent sous l'action de l'humidité atmosphérique (figure 4).

Dans ces conditions, et sans rentrer dans le détail des calculs, il est facile de montrer que le volume de vapeur d'eau V_D diffusant dans la masse Se de l'huile, grâce à sa mobilité, est proportionnelle au temps de contact et à l'inverse de l'épaisseur de l'échantillon.

Le volume de vapeur d'eau V_R , nécessaire pour réticuler l'élastomère, est proportionnel, pour une composition donnée, à l'épaisseur e du dépôt.

Lorsque le volume de vapeur d'eau disponible correspond au volume de vapeur d'eau nécessaire, la réaction sera exploitée

TABLEAU VIII. – Developed solutions.

Adhesion	Release
Mainly one component Reactive systems Example : <ul style="list-style-type: none"> α, ω-dihydroxylated PDMS oils Alkoxysilanes Silica Catalyst 	Mainly two components Reactive systems Example : Part A <ul style="list-style-type: none"> α, ω-dihydroxylated PDMS oils Silica Water + Part B <ul style="list-style-type: none"> α, ω-trimethylsilylated PDMS Oils Polysilanes Catalyst

dans des conditions optimales et, dans ce cas, la durée de réticulation est proportionnelle au carré de l'épaisseur.

Ce qui veut dire que, si pour une épaisseur de 1 mm il faut attendre 4 h, il faudra attendre pour une épaisseur de 10 mm, 100 fois plus, c'est-à-dire 400 h.

En conséquence, la réticulation par la vapeur d'eau extérieure garantit des temps de contact entre le substrat et l'huile non encore réticulée d'autant plus longs que les joints seront plus épais.

A l'opposé, les systèmes à deux formulations, utilisés pour le moulage et pour lesquels l'applicateur exige obligatoirement une vitesse de prise rapide, conduiront à des temps de contact nettement plus courts entre des huiles peu visqueuses et le substrat, donc à un moins bon mouillage de celui-ci.

L'utilisation de têtes de dosage près du système d'application automatique se propose justement d'appliquer des huiles les moins visqueuses possibles.

L'incidence de la durée de réticulation sur l'énergie d'adhésion a été vérifiée au Centre du CNRS à Mulhouse par Mme Vallat et Mlle Decorse (figure 5). Une composition modèle à base d'huile α , ω dihydroxylée, de silane et de silice, a été appliquée, puis laissée exposée pendant des durées variables. Après exposition, elle est recouverte d'une plaque de verre.

Les énergies d'adhésion ont été mesurées en fonction de la vitesse de décollage sur le système complètement réticulé, c'est-à-dire après 12 heures.

Les droites obtenues montrent bien que l'adhésion est d'autant plus forte que les constituants du système modèle auront été mis plus rapidement au contact de la plaque de verre.

Mais la versatilité des silicones est telle qu'ils permettent d'aller plus loin. Dans les cas les plus difficiles, la composition silicone doit avoir un comportement véritablement ambivalent. Deux applications importantes des silicones illustrent cette obligation d'ambivalence :

- Dans les complexes adhésifs, l'enduction silicone doit adhérer fortement sur le papier à traiter, mais cette même enduction doit simultanément se décoller facilement de l'étiquette adhésivée (figure 6).

- De même dans les joints en forme, utilisés par exemple dans le double vitrage et pour l'étanchéité des couvre-culbuteurs, la composition doit adhérer sur la partie métallique sur laquelle elle est déposée pour maintenir le positionnement du joint. Mais simultanément un décollage et une ouverture sur la face opposée est nécessaire pour permettre une intervention facile à l'intérieur de la pièce (figure 7).

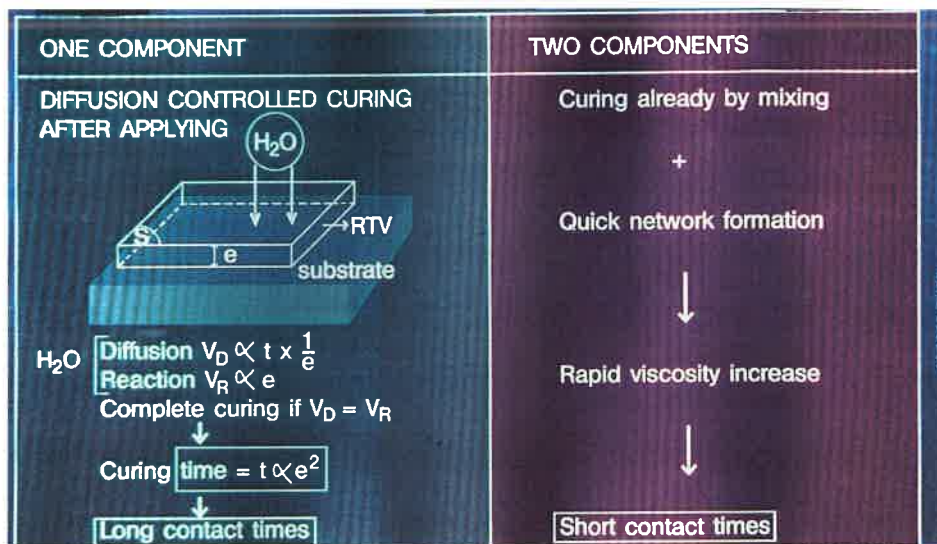


FIGURE 4. – Wetting of the substrate by the silicone oils.

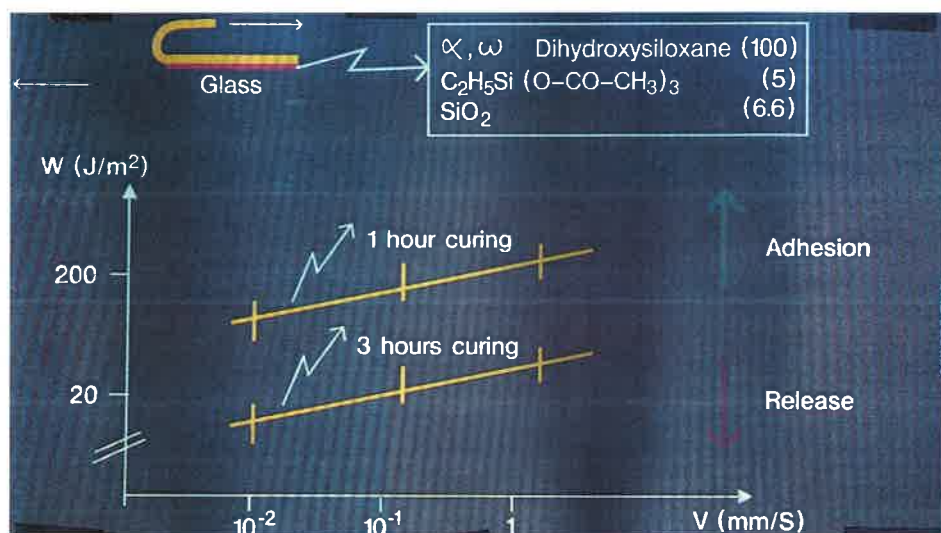


FIGURE 5. – Effect of the curing time on the adhesion energy (M.F. Vallat and C. Decorse, CRPCSS, Mulhouse).

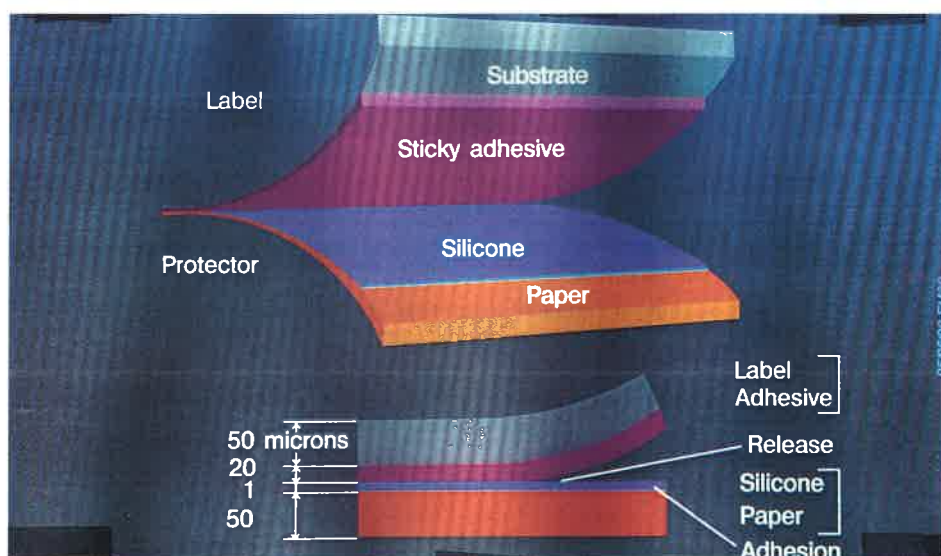


FIGURE 6. – The structure of a protected label.

Nous allons décrire la solution qui a été retenue pour la formulation de ces joints en forme.

La solution que Rhône-Poulenc a brevetée proposait d'introduire une faible quantité d'un hydroxyde alcalino-terreux dans un système à deux compositions.

De la chaux, introduite dans une des parties, réagit avec l'acide acétique présent dans la deuxième partie par une simple réaction acide/base libérant de l'eau. L'eau formée réagit avec les groupes acétoxy du PDMS pour réticuler les chaînes en libérant de l'acide acétique (tableau IX).

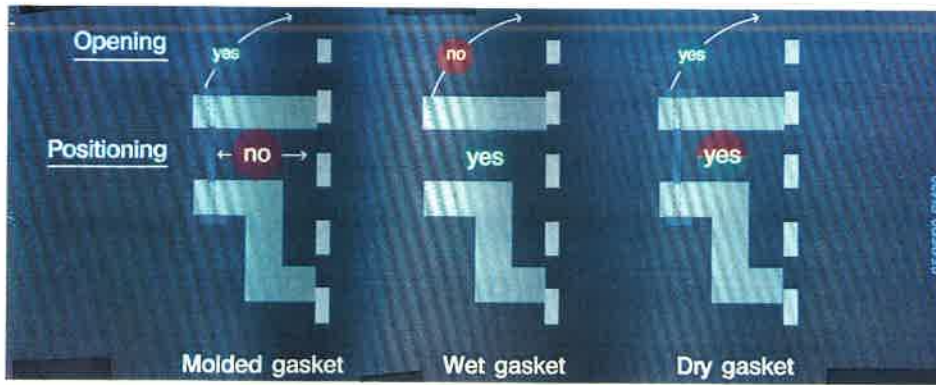


FIGURE 7. – Actual development on dry gaskets. Examples : double glazing, rocker cover.

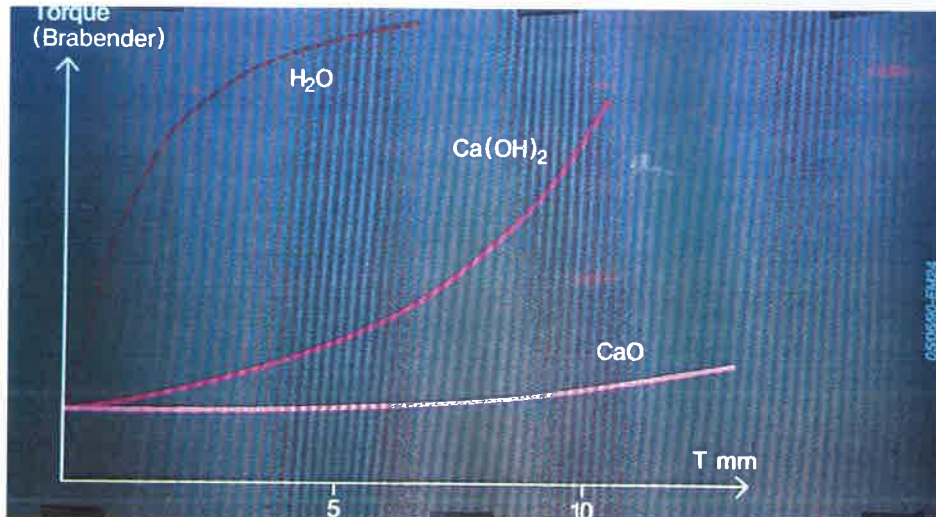


FIGURE 8. – Mastering the successive wetting/curing steps (M. Letoffé, Rhône-Poulenc).

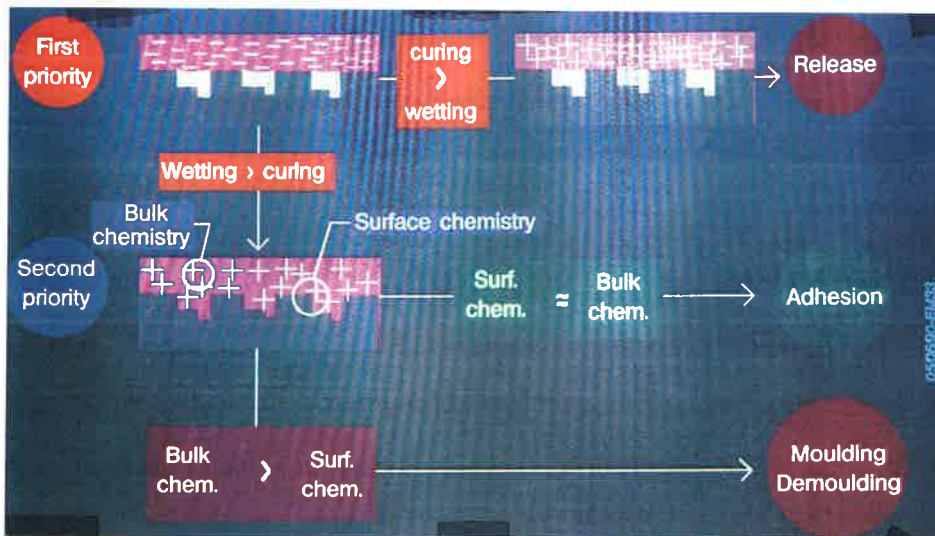


FIGURE 9. – Wetting/curing competition for release/adhesion behaviour.

Celui-ci réagira avec d'autres particules de chaux. La formation d'eau au cœur de la composition est ainsi auto-entretenu jusqu'à épuisement des réactifs.

Cette génération d'eau in-situ a un double avantage :

- elle déclenche et entretient la réticulation de la composition en atmosphère confinée,
- les temps de prise sont significativement diminués.

Un exemple de formulation est donné tableau X.

Pour avoir une idée de la réduction de ces temps de prise, nous avons mesuré la dureté Shore en surface de la composition.

Le temps nécessaire pour atteindre 90 % de la dureté finale passe :

- à température ambiante de 36 à 3 heures,
- et à moins d'une heure lorsque l'on chauffe à 80 °C (tableau XI).

Pour simuler, mais très certainement accélérer, ce qui se passe à l'interface qui doit adhérer, nous avons mesuré le couple dans une cuve Brabender contenant la partie A de la composition et dans laquelle ont été rajoutées successivement une partie B contenant :

- tantôt de l'eau libre,
- tantôt de la chaux vive,
- tantôt de la chaux éteinte.

TABLEAU IX. – *In-situ formation of water.*
 Remarks : – Possibility of curing in closed systems.
 – Possibility of neutralizing the acetic acid.
 (RP patent EP-AO. 118. 325).

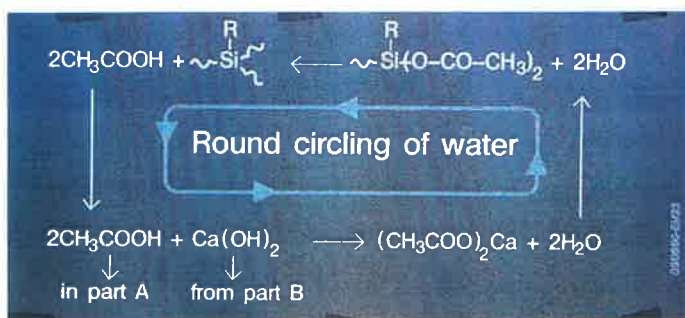


TABLEAU X. – *Example of a commercial two component system*
 (RP patent EP-A.O. 264.336).

Part A (90)	100	α, ω dihydroxylated PDMS (M = 20 000)
	85	Diatomaceous earth
	10	Silica
	5	Methyltriacetoxysilane
	0,04	Butyltitanate
+		
Part B (10)	100	α, ω trimethylsilylated PDMS (M = 30 000)
	20	Ca (OH) ₂
	3	Silica

TABLEAU XI. – *Shore a hardness of accelerated RTV.*

Shore A hardness	Curing time (hours)				
	1	3	12	24	48
Normal RTV	–	–	20	40	50 60
Fast curing (room temp.)	40	50	50	50	50
Fast curing (80° C)	50	50	50	5	50

Les courbes obtenues mettent en évidence, par l'utilisation de chaux éteinte, comparativement à l'utilisation d'eau introduite directement, une période d'inhibition de la réticulation, puis une accélération de la réticulation (figure 8).

L'origine de cette accélération de la réticulation s'explique (tableau XII).

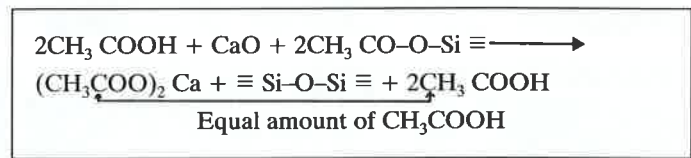
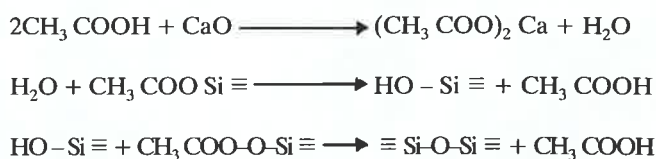
En présence de chaux vive, la quantité d'acide acétique fournie par cycle est en effet strictement équivalente à la quantité nécessaire pour réagir avec la chaux. Cette suite de réactions entraîne une production constante d'eau, donc en principe une vitesse de réticulation constante de la masse de l'adhésif jusqu'à la consommation totale des fonctions réactives disponibles.

En présence de chaux éteinte, au contraire, la quantité d'acide acétique formée par cycle est le double de la quantité nécessaire pour produire l'eau. Il en résulte une auto-accélération de la vitesse de prise.

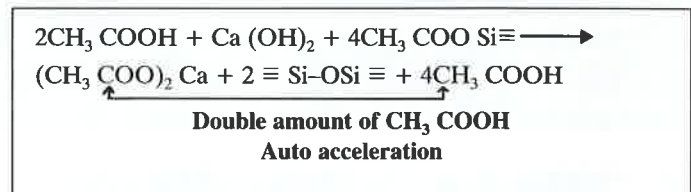
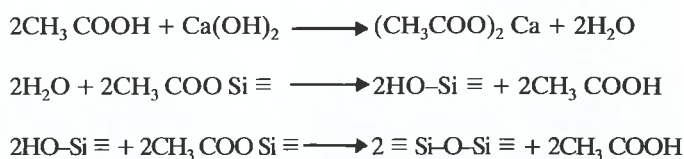
Les élastomères vulcanisables à froid accélérés par la chaux, actuellement commercialisés sous le nom de Rhodorseal AX et

TABLEAU XII. – *The auto accelerated curing with Ca(OH)₂*

● With CaO



● With Ca (OH)₂



AXAD, nous montrent donc clairement comment est réalisé dans la pratique le comportement réellement ambivalent de cette famille de produits :

- un temps d'inhibition de la réticulation, ajustable par le rapport Ca(OH)₂/CaO introduit, facilite au départ le mouillage du support par la composition non encore réticulée,
- puis l'accélération de la réticulation développe la non-adhérence sur la face opposée.

Conclusion

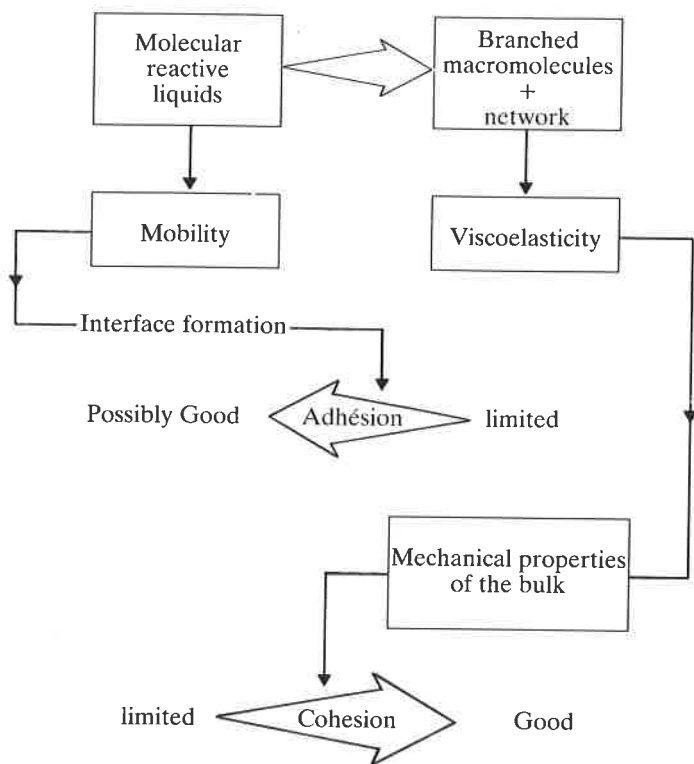
Par cette présentation rapide, j'ai tenté, sur la base de deux exemples précis, à savoir le démoulage avec les huiles silicones et le comportement ambivalent des systèmes acétoxy accélérés, de vous montrer que les silicones, qui ont permis de proposer des solutions concrètes à des problèmes pratiques, sont certainement de bons systèmes modèles pour prendre conscience et pour toucher du doigt les phénomènes physico-chimiques intervenant dans le contrôle de l'adhésion (tableau XIII).

Appliquées au départ sous forme de liquides macromoléculaires réactifs et mobiles, les huiles assurent de ce fait un bon contact moléculaire avec le substrat. L'adhésion du film n'est pas directement mesurable car le film formé n'a pas de véritable cohésion (cf. partie 2 de l'exposé).

La réticulation progressive transformera plus ou moins rapidement, selon le type de formulation ou les conditions d'application, les huiles en un réseau viscoélastique cohésif, qui lui aura du mal à envahir la microrugosité de la surface sur laquelle il se forme.

Nous pouvons tenter de proposer une hypothèse cohérente d'interprétation de nos observations (figure 9).

TABLEAU XIII.



Ce sont les cinétiques respectives de mouillage et de réticulation qui orienteraient, dans un premier temps, le comportement des systèmes.

Une cinétique de réticulation plus rapide que la cinétique d'envahissement de la rugosité de surface par le liquide minimisera la surface de contact et donnera rapidement sa cohésion au film déposé. Sous l'effet conjugué de ces deux actions, le film se séparera facilement.

Une vitesse d'envahissement de la rugosité prenant le pas sur la vitesse de réticulation augmentera la surface de contact et offrira aux réactifs la possibilité soit de réagir entre eux jusqu'au point de gel du réseau, soit de réagir avec la surface pour fixer la quantité de polymère liée à la surface.

Si les cinétiques de formation des deux types de réseau ne sont pas trop différentes, nous sommes probablement dans les meilleures conditions possibles pour interconnecter les deux réseaux et pour favoriser une bonne adhésion.

Par contre, si la quantité de matière liée dans la masse de l'adhésif prend le pas sur la quantité de matière liée à la surface, nous sommes dans les conditions que nous avons décrites pour le démoulage.

Cette tentative d'interprétation cohérente du comportement des silicones permet, en tout cas, de dégager les points d'ombre qu'il serait nécessaire d'éclaircir pour préciser davantage notre connaissance des phénomènes d'adhésion.

J'en indiquerai trois à titre d'exemple :

- l'étude simultanée des cinétiques de mouillage et de réticulation d'huiles fonctionnelles sur des surfaces à rugosité contrôlée,
- l'étude de l'hydrolyse et de la diffusion des silanes ou de leurs produits de réaction dans des huiles de PDMS et de leur comportement sur des surfaces non hydroxylées,
- l'étude du gradient de réticulation dans une couche d'adhésif.

Remerciements : Je tiens à remercier, pour leurs contributions stimulantes à l'occasion de la préparation de cet exposé : P.G. de Gennes, A.M. Cazabat et L. Léger (Collège de France), M.F. Vallat et C. Decorse (CRPCSS, Mulhouse), J. Cavezzan, A. Fau et M. Letoffé (Rhône-Poulenc, département Silicones) et A. Pouchelon (Rhône-Poulenc Recherche).

FORTE PRÉSENCE DE RHÔNE-POULENC A IRC 90

A l'occasion de l'International Rubber Conference qui se tenait au Parc des Expositions de Paris-Nord à Villepinte près de Paris, Rhône-Poulenc a présenté l'ensemble de ses produits concernant l'industrie du caoutchouc.

Parmi ceux-ci, on notait :

- le **chloroprène monomère** (connu sous la marque BUTACLOR®) fabriqué par la société Distugil, filiale de Rhône-Poulenc et principal fabricant au monde de ce produit dont la structure chimique est proche de celle de l'isoprène,
- les **caoutchoucs silicones** (RHODORSIL® et RHODORSEAL®) qui trouvent de nombreuses applications dans l'automobile, l'aéronautique, le bâtiment, la bureautique, le câblage, l'électroménager, le médical et le paramédical,
- les **silices précipitées** (ZEOSIL®) et les **silico-aluminates de sodium** (TIXOLEX®) qui servent de charges dans l'industrie du pneumatique, les pièces techniques en caoutchouc et dans l'industrie de la chaussure,
- les **additifs polymères** parmi lesquels on trouve :
 - l'antioxydant phénolique (RHODIANOX®) pour la protection contre la chaleur des polyoléfines, des ABS et des styréniques,
 - les phosphites aromatiques (GARBEFIX®) qui sont des costabilisants thermiques des polyoléfines, du PVC, des polycarbonates et de l'ABS,
 - les bétadicétones (RHODIATAB®) qui sont des costabilisants thermiques du PVC,
 - les benzophénones (RHODIALUX®) qui agissent comme filtres anti-UV pour la stabilisation lumière du PVC et des polyoléfines.

Rhône-Poulenc présentait également sa gamme de **plastiques techniques** : polyamides (TECHNYL®), polyesters thermoplastiques (TECHSTER®), polyimides (KINEL®) et résines polyimides (KERIMID®).

IRC 90 fut aussi pour Rhône-Poulenc l'occasion de recevoir ses clients à une soirée au cours de laquelle le Cadre Noir de Saumur, en représentation tout à fait exceptionnelle, a présenté, perpétuant les traditions de l'École Nationale d'Équitation, deux grandes reprises d'une extraordinaire beauté.

Confirmant sa place de 8^e groupe chimique mondial, Rhône-Poulenc, à l'IRC 90, a montré une fois encore l'aptitude de ses équipes et de son potentiel de recherche à trouver des solutions pour répondre aux besoins de sa clientèle.



MICROSCOPES à EFFET TUNNEL
et à FORCE ATOMIQUE

NANOSCOPE

1991 - REUNION ANNUELLE des UTILISATEURS

Mardi 9 Juillet et Mercredi 10 Juillet, 1991

Maison de la Société Industrielle de Mulhouse
10 Rue de la Bourse
MULHOUSE
- France -

Organisé pour tous les Utilisateurs Européens du NanoScope® par Digital Instruments Inc. et Instrumat SA.

Informations et Inscriptions, écrire à l'adresse ci-dessous.

INSTRUMAT INSTRUMENTATION DE MESURE
MATÉRIEL POUR L'ANALYSE
☎ (1) 69.28.27.34 - Téléx 600 961 - Télécopie : (1) 69.28.86.02
AVENUE DES ANDES Z.A. DE COURTABOEUF B.P. N° 86 91943 LES ULIS (FRANCE)

Physico-chimie des mélanges compatibles de polymères*

L. Monnerie

Parmi les très nombreux polymères dont la synthèse a été réalisée, seuls certains couples présentent, dans un domaine limité de concentration et de température, une véritable compatibilité (miscibilité à l'échelle moléculaire), contrairement au cas des petites molécules pour lesquelles un très grand nombre de mélanges sont miscibles.

Les mécanismes de séparation de phases et les morphologies qui en résultent sont également des aspects essentiels dans la considération de mélanges compatibles, de même que l'influence des écoulements sur la compatibilité.

L'exposé se propose de faire le point des connaissances actuelles sur ce sujet, en montrant la spécificité de comportement des polymères et en prenant des exemples tant dans le domaine des élastomères que dans celui des thermoplastiques.

Analyse thermodynamique des mélanges

Le diagramme de phase d'un mélange binaire de polymères dépend des composés considérés.

L'analyse thermodynamique des conditions d'existence et de stabilité d'une phase unique permet de définir :

- la courbe binodale ou courbe de coexistence,
- la courbe spinodale.

Dans le cas des polymères, le modèle de Flory-Huggins permet de rendre compte seulement de diagrammes avec UCST. Le coefficient d'interaction, χ_{FH} , entre segments de polymères différents a un caractère purement local et enthalpique. En outre, il devrait être indépendant de la composition, de la masse moléculaire des polymères, de la température. Les résultats expérimentaux montrent qu'il n'en est pas ainsi. Différentes approches théoriques ont été développées pour expliquer les dépendances observées et rendre compte des autres types de diagrammes de phases.

L'influence de la structure chimique, de la tacticité, de la masse moléculaire et de la distribution des polymères est illustrée à l'aide d'exemples appartenant aussi bien aux élastomères qu'aux thermoplastiques. Avec les polymères, le phénomène de transi-

tion vitreuse peut affecter les diagrammes de phases observés.

Le cas des copolymères statistiques en mélange avec un ou deux homopolymères est particulièrement intéressant à examiner.

Les séparations de phase

Les mécanismes de séparation de phases diffèrent selon que le système se trouve dans la région intérieure à la courbe spinodale (décomposition spinodale par développement de fluctuations de concentration) ou dans celle qui est située entre les courbes binodale et spinodale (mécanisme de nucléation-croissance). Au cours du développement de la séparation de phases, ces deux mécanismes conduisent à des morphologies très différentes.

Si l'existence des deux mécanismes est tout à fait indépendante du système considéré (métaux, petites molécules, polymères), les cinétiques des processus et les modèles théoriques correspondants sont, par contre, spécifiques des polymères ; des expériences récentes permettent un test des résultats théoriques.

Influence des écoulements

Des travaux réalisés sur le système polystyrène-polyvinylméthyl éther, ces dernières années, montrent que le diagramme de phase de type LCST (lower critical solution temperature) présenté par ce mélange peut être modifié par l'application d'un écoulement soit élongationnel, soit de cisaillement.

Propriétés

L'évolution des propriétés des mélanges compatibles de polymères avec leur composition est présentée à partir d'exemples pris dans les thermoplastiques et les élastomères.

Mill-mixed blends of rubbers with appropriate reactive groups, when moulded at higher temperatures (140 °C-190 °C) for a long time (approx. 60 min.), get vulcanized even in the absence of crosslinking agents. This type of rubber blends where crosslinking occurs in the absence of any vulcanising agent has been designated as "Self-vulcanisable rubber blends". Several pairs of such unique rubber blends have been studied.

For example, epoxidised natural rubber (ENR) has been found to form self-vulcanisable rubber blend with carboxylated nitrile rubber (XNBR), when moulded at 150 °C for 60 min. Epoxy group of ENR reacts with -COOH group of XNBR. Such self-vulcanisable rubber blends can be reinforced by fillers and behave like conventional sulfur vulcanisable rubbers. The degree of crosslinking can be controlled by varying the blend ratio, moulding time or moulding temperature.

ENR also forms self-vulcanisable blend with polychloroprene rubber (neoprene). This blend is abbreviated as N-E. Miscibility here depends on both blend ratio and epoxy content of ENR.

ENR forms self-crosslinkable rubber blend with chlorosulfonated polyethylene (Hypalon). Miscibility in this system, abbreviated as H-E, depends on the epoxy content of ENR.

Hypalon forms self-vulcanisable blend also with carboxylated nitrile rubber (XNBR). This blend, abbreviated as H-X, is miscible in all blend ratios when moulded for 60 minutes at 180 °C. The blend can be reinforced by ISAF carbon black.

XNBR and neoprene forms self-vulcanisable rubber blend (N-X system) which is immiscible in all proportions when moulded at 180 °C for 60 min. Addition of ENR to the binary N-X system results in the formation of the ternary blend (E-N-X), which is also self-vulcanisable. Miscibility of the ternary system (E-N-X) depends on blend composition.

This principle of self-vulcanisation in rubber blends was extended to self-crosslinkable rubber-plastic blend. For example, mill-mixed blend of polyvinyl chloride (PVC) and ENR forms self-crosslinkable blend when moulded for 30 to 60 min. between 160 °C-180 °C. The blend shows extraordinarily high degree of processing safety at processing conditions. Such blends were found to exhibit good oil resistance, high abrasion resistance, high modulus, but low resilience with moderate tensile and tear strength. Similarly, PVC-XNBR system forms a self-crosslinkable rubber-plastic blend. The degree of crosslinking and physical properties depend on blend ratio and moulding time and temperature. The blends are partially miscible and the extent of miscibility depends on blend ratio.

Rubber Technology Centre, Indian Institute of Technology, Kharagpur, India.

* *Extrait du numéro spécial de Caoutchoucs et Plastiques consacré à Europlast 90/IRC Exhibition (n° 696, mai 1990).*

J.P. Kennedy

Living Carbocationic Polymerisation : New Functional Polymers Blocks and Thermoplastic Elastomers*

Rapid recent advances in the understanding of the mechanism of carbocationic polymerizations led to the discovery of living carbocationic polymerizations which in turn gave rise to a variety of promising new rubbery materials, specifically new polyisobutylene-based telechelics, blocks and thermoplastic elastomers.

The seminal discovery concerned new initiating systems of Friedel-Crafts acids in combination with tert-esters or ethers i.e., nucleophilic reagents that heretofore were regarded as severe poisons of these polymerizations. Specifically, it has been

demonstrated that systems such as cumyl acetate/ BCl_3 or cumyl methyl ether/ TiCl_4 , are efficient initiating combinations for the living polymerization of isobutylene and other olefins. Further discoveries have shown that tert-chlorides in the presence of Friedel-Crafts acids (BCl_3 , TiCl_4) and esters, amines, pyridine, dimethyl sulfoxide, etc, in other words strong purposefully added nucleophiles, also lead to living polymerizations and give polyisobutylenes of predetermined molecular weights and narrow molecular weight distribution ($M_w/M_n = 1.1-1.3$). Justification for interest in living polymerization, however, is due not so much

Institute of Polymers Science, The University of Akron, Ohio, USA

* *Extrait du numéro spécial de Caoutchoucs et Plastiques consacré à Europlast 90/IRC Exhibition (n° 696, mai 1990).*

to molecular weight and molecular weight distribution control, but more so to the possibility of the preparation of terminally functional liquid or rubbery prepolymers (telechelics, macromonomers), and of thermoplastic elastomeric block copolymers by sequential monomer addition. This presentation will focus on developments in the latter areas. In the realm of terminally functional prepolymers, the recent one-post synthesis of a unique allyl-terminated polyisobutylene (PIB) is of particular interest.

In the field of thermoplastic elastomers (TPE) the synthesis of several linear and three-arm star TPE with the general microarchitectures, where glassy denotes high Tg glasses, will be described and discussed. These developments were mainly inspired by Shell's highly successful Kraton materials. Kratons are linear triblocks comprising polystyrene (PS) glassy outer segments and polybutadiene or polyisoprene or hydrogenated polybutadiene (i.e., poly(ethylene-co-1-butene) rubbery inner segments.

The synthesis of PS-PIB-PS or PS-(PIB-PS)-PS has been accomplished by the living carbocationic polymerization of isobutylene initiated by appropriate two (or three) functional

initiating systems followed by the addition of styrene. The product was a TPE with promising mechanical properties.

The strength of TPE is strongly affected by the Tg of the outer glassy segment. With this information in mind, TPE's have been prepared containing relatively high Tg glassy domains.

The copolymerization of styrene derivatives yielding relatively high Tg polymers leads to products whose Tg can be controlled by controlling the overall composition of the copolymer.

The Tg of the glassy segment of the TPE can also be controlled. The synthesis of a representative TPE with random p-tert-butylstyrene/indene copolymer glassy domain will be outlined.

P-Chlorostyrene and p-fluorostyrene, i.e., monomers that heretofore could not be satisfactorily polymerized by other (i.e., anionic) living techniques, have been readily polymerized by living carbocationic methods to high molecular weight products with predictable molecular weights. Subsequently, TPE containing the poly(p-chlorostyrene) is of interest on account of its relatively high Tg (127 °C) and flame resistance.

S. Wolff

Optimized Reinforcing Systems*

The direction of requirements concerning the performance of an article is pre-determined by its desired functionality and service life. These demands are complicated even further by economic, ecological, and toxicological aspects.

The car industry, for instance, requires tires with a long service life, a high degree of driving safety, and low fuel consumption, i.e. tires giving low treadwear, excellent traction on wet and dry surfaces, and low rolling resistance, and if possible all at the same time.

While striving to achieve such goals by changing the compound composition, it is necessary to re-investigate the state of the art with a view to decoupling vulcanizate properties which have so far been considered as being intricately linked. This can be done either by using conventional products or by developing new ones. This applies both to polymers and fillers as the constituents of reinforcing systems.

The only fillers suitable for use in tire treads are active blacks and silicas. This investigation therefore attempts to determine in how far these fillers are able to help solve the above problem.

The major difference between the two filler groups lies in their reinforcing mechanism. The question therefore arises as to whether a combination of different reinforcing mechanism could optimize vulcanizate properties, in particular E*, tan δ , and treadwear, and produce the desired effect.

The reinforcing effect of furnace blacks is caused above all by the adsorption (hardly any covalent bonds) of the polymer on the

accessible surface of the carbon black aggregates and agglomerates. The latter is characterized by 24M4-DBP absorption and CTAB adsorption. Only by including the dispersive component of surface energy γ_s^d is it possible to describe more accurately and for all furnace blacks the dependence of E* and tan δ on carbon black properties, including treadwear.

Silicas are governed by a different reinforcement mechanism.

The low value of the dispersive component of surface energy γ_s^d and the higher value for TEA absorption in the case of the silica are of considerable importance: the lower γ_s^d is responsible for the low abrasion resistance of silica vulcanizates. E* and tan δ , on the other hand, are determined by the presence of a silica network within the rubber matrix, as indicated by the high TEA absorption.

The modification of silicas with bis (3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfane changes their reinforcing mechanism in such a way that the adsorptive rubber bonds at their surface are replaced by covalent rubber-to-filler bonds.

This raises abrasion resistance to the level of N 220, whereas the, for silicas, typically low tan δ -value is maintained or reduced even further.

The right choice of suitable active blacks and silicas, of the blend ratio and the degree of silanization permits the different reinforcing mechanisms to be matched in such a way that E*, tan δ , and treadwear are to a large extent decoupled and can finally be tailored to suit the particular application.

Degussa AG, Wesseling, RFA.

* Extrait du numéro spécial de Caoutchoucs et Plastiques consacré à Europlast 90/IRC Exhibition (n° 696, mai 1990).

Jean L. Leblanc

Modern Approaches to Rubber Processing Problems*

Rubber processing is nowadays considered with a sound scientific approach to the problems involved, namely by taking into consideration the heterogeneous nature of rubber compounds, their strong viscoelastic character and the peculiarities of their flow process. It is now recognised that, within an uncured rubber compound, besides the free mobile rubber molecules whose entanglement level is known to control the flow behaviour, it exists a soft three-dimensional network of fibrous elements of carbon black and bound rubber, which brings singular rheological properties. The flow mechanisms of rubber compounds therefore involve a number of concomitant phenomena, certain common to all macromolecular systems, certain typical of such heterogeneous materials. When submitted to the appropriate strain field, a rubber compound flows through disentanglement processes of macromolecules in the free mobile rubber region and the displacement of complex rubber-filler flow units.

The motion of such flow units not only requires the disentangling of the interface but also involves various stretching/relaxation processes of the filaments arising from rubber-filler interactions. Such an interactive network description of rubber compounds allows to understand their particular flow properties.

Progress in rubber processing has benefited from the unit operation analysis of the overall process, which considers the various stages as a sequence of unit steps, in order to establish the relationships between the input and output flux of material, by understanding the various physical, chemical and rheological phenomena involved. Despite its complexity, this approach allows major processing steps such as mixing and extrusion to be analysed in details and the key operational factors to be identified.

When the key operational factors have been identified, the appropriate testing equipments can be developed in order to specifically address the relevant processing properties. Internal mixers are now being equipped with control systems to measure and record all relevant mixing parameters.

Experiments with various compounds demonstrate that the actual position of the ram is a key factor of the process. It has been

observed that the higher the fill factor, the longer this time, with clear differences due to the nature of the filler. An important consequence of observations is that, at the beginning of the process, only a part of the total batch volume is involved in the mixing, since a significant portion remains in the inlet duct until the ramp has reached its equilibrium position. The actual mixing energy must then be corrected for the effective batch volume concerned. When such a correction is applied, it is seen that the true specific mixing energy is not depending on the fill factor but is a characteristic of the batch nature (and depending on the other mixing parameters).

By analysing the extrusion process as a series of sequential unit operations, two major parts are identified, i.e. the screw component and the die component. The latter can be studied via experiments with capillary rheometers. The screw component can only be approached using instrumented extruders. For instance, it has been used to study the extrusion behaviour of various rubber compounds by paying a particular attention to the process stability over long period of time.

Results so far obtained show that the feeding of the extruder has a strong effect, as well as the set temperature profile along the barrel. It is clear that such information cannot be obtained using standard laboratory test equipment.

Modern approaches of rubber processing problems consist thus in correctly addressing the particular aspects of rubber compounds, the filler-elastomer interactions and the resulting viscoelastic character combine as to give significant slippage and elastic memory effects, which monitor the processing performances of rubber compounds. Using the appropriate unit operation analysis of the various processing stages, the most likely sources of variation can be identified and the suitable controls installed with respect to the desired process stability. In order to study the relevant aspects of rubber processing rheology, appropriate testing instruments are now being developed to consider real flow situation rather than the ideal conditions generally achieved in classical test equipment.

Montedison, Nivelles, Belgique.

* Extrait du numéro spécial de Caoutchouc et Plastiques consacré à Europlast 90/IRC Exhibition (n° 696, mai 1990).

Karel Malik

The Use of New Thermo-Dynamic Methods in the Rubber Industry*

Many rubber processing technologies are connected with exchange of thermal energy as well as with changes of the thermal state.

There also many rubber products used in conditions different from the ambient temperature. Therefore, it is surprising that relatively

Rubber and Plastics Technology Research Institute and Journal of Plastics and Rubber, Zlin-Louky, Czechoslovakia.

* Extrait du numéro spécial de Caoutchoucs et Plastiques consacré à Europlast 90/IRC Exhibition (n° 696, mai 1990).

little attention is paid to the problems of heat transfer in rubber processing.

In the rubber industry the thermal energy is present virtually everywhere, i.e. in rubber processes, new and somewhat outdated rubber processing machinery and equipment and also in testing of rubber products. The same applies to the tyre industry.

There are also many thermodynamic methods available for the description of the above phenomena. We have concentrated our attention to the following ones :

- exergy balance and measurement of exergy by thermovision.
- application of the Pinch method.
- fuzzy modelling including the development of expert systems for rubber processing.

Exergy can be measured directly by thermovision. In exergy, just like in thermovision, a reference temperature is involved, i.e. the ambient temperature in case of exergy. By setting the same temperature as the comparative level in thermovision, temperatures on which the determination of exergy flow are based, are visualized directly. This connection between a theoretical method and a measuring instrument used in practice is an important benefit of the procedure adopted. The thermal radiation in a selected wave length range and in a fairly wide temperature range is scanned and visualized by the thermovision camera ; for an absolutely black body and our camera AGA 780 this temperature range is between -20°C and $+1600^{\circ}\text{C}$. The above maximum range can be modified by suitable adjustable partial range scales and there is no problem to measure temperature differences of a few degrees of centigrade. The accuracy of measurement in the narrowest temperature range is between 0.1 and 0.2 $^{\circ}\text{C}$. Temperature fields are visualized as coloured surfaces and a given temperature in K can be assigned to each boundary.

Thermovision diagnostics is used for the investigation of rubber technologies, evaluation of rubber processing machines and equipment and testing of rubber products. Tyres are checked by thermovision during the production stage, as final products and in practical tests on testing or racing cars.

A few more examples :

- A thermogram of closed moulds in a press for the production of sealing rings.
- A thermogram of a press for the vulcanization of passenger tyres.
- Another interesting experience was the investigation of the

function and especially of hygienic aspects of milking sets (machines) used in large capacity cowsheds.

- Thermovision measurements of the behaviour of tyres during production, testing and driving.
- A thermogram of a tyre fitted on a racing car, at the end of the speed test.
- A thermogram of a natural rubber sample under tensile load on the Instron tester.

Another method, investigated at our institute, is the Pinch method. At ICI in England, it has been developed under the name Tensa. The method includes several parts, e.g. the one designed for investigation of heat exchanger networks is called HEN. In Czechoslovakia it came to be called Pinch method.

The result of application of the Pinch method to a given system are substantial savings of costs with simultaneous improvement of efficiency of the thermal (heat exchanger) installation and very short return of investments.

The Pinch method is very developed for continuous processes. In case of discontinuous processes, like the majority of those employed in the rubber industry, this method should be modified and that is exactly what we are aiming at. For better illustration I have chosen a continuous process, namely the recovery of DMFA from the production of synthetic leather.

In this overview I should not forget to mention one more method, i.e. the fuzzy method. Although it does not belong to thermodynamic methods it can be used for the solution of thermal problems.

The fuzzy method is based on linguistic modelling. It summarizes and processes a multitude of valuable information concerning a given process, (e.g. the production of rubber conveyor belts) used by the operator of a machine according to his accumulated experience over many years. The operator is usually unable to formulate this experience in mathematical or physical terms ; he can, however, describe it in his own words, not quite unambiguously, i.e. in a fuzzy way.

In the field of the rubber industry we have tested the fuzzy oriented expert system in designing rubber compound formulations and extending service life of rotating shaft seals.

As the method is not generally known I have restricted myself only to a basic information to say that such a method exists and is used in the rubber industry.

Rheological Properties of Rubber-Carbon Black Compounds and Boundary Conditions on Solid Surfaces*

James L. White

The flow properties of rubber compounds are quite complex in comparison to the behavior of thermoplastics or gum rubber.

In recent years, the author and his co-workers have sought to make serious studies of both the rheological properties of rubber compounds and of the character of the boundary conditions on metal walls.

Rheological Properties

Measurements of shear viscosities have been carried out with rubber compounds with varying levels of carbon black and with differing black particle size. At volume loadings of 20 % carbon black and more, the compounds exhibit yield values, Y , i.e. stresses below which there is no flow. The magnitude of Y increases roughly inversely with ultimate particle size.

Similar yield values are exhibited by polymer compounds containing other small particulates such as talc, titanium dioxide, and calcium carbonate. Such polar particulates increase viscosities more and give higher yield values than carbon blacks of equivalent particle size.

Rubber compounds exhibit highly thixotropic behavior. The stress fields at the start of flow strongly depend upon time and previous history. The longer the rest history, the greater the stress overshoot in the transients.

Stress relaxation following a sudden strain or shear flow leads to a finite rather than a zero asymptotic stress.

Extrudate swell of rubber compounds is quite low and decreases with decreasing particle size and increasing particle loading. The compounds generally exhibit improved extrudate surface quality. The magnitude of swell from slit dies is greater than that from capillary dies.

Boundary Conditions

It is found in experiments using pressurized rotational rheometer similar to that of Turner and Moore (8), that when the applied pressure on an elastomer or rubber compound is reduced to 0.2 MPa, a lower slip is initiated. The slip is observed both in the reduced magnitudes of torque and in the markings on rubber caps removed from rotors. Slip is initiated at outer radii and propagates radially inward.

The levels of stresses extended by rubber compounds on rotors made from different materials vary depending upon the nature of the surface and its roughness. This is most clearly seen at low levels of imposed pressures. For smooth rotors, it was found that stresses order as :

Copper
Brass > aluminum > Steels > PTFE

At higher pressures, smooth and grooved rotors from different materials (except for PTFE, which is usually lower) give similar values. However, a system, filled with 7 percent stearic acid gave lower stresses on smooth as opposed to grooved rotors. This indicates the existence of a thin layer of lubricant on the surface of the rotor.

Slippage was also induced in the extrusion of rubber compounds by using porous metal dies and injection pressurized air. Experiments were carried out using various die systems attached to a cold feed rubber extruder.

The air pressure required to create a lubricate air layer and cause substantial drops in extrusion pressure was of the order 0.25 MPa.

Institute of Polymer Engineering, the University of Akron, Ohio, USA.

** Extrait du numéro spécial de Caoutchoucs Plastiques consacré à Europlast 90/IRC Exhibition (n° 696, mai 1990).*

A.N. Gent
C.W. Lin

Effect of Surface Roughness and Mechanical Interlocking on Adhesion*

The apparent strength of adhesion has been measured for a soft elastic layer of rubber, adhering to model porous substrates, consisting of rigid plates containing regular arrays of cylindrical

holes. Two contributions to the apparent strength have been identified and compared with the predictions of a simple theoretical treatment. In one case the strands of adhesive are assumed to pull

University of Akron, Ohio, USA.

** Extrait du numéro spécial de Caoutchoucs et Plastiques consacré à Europlast 90/IRC Exhibition (n° 696, mai 1990).*

out of the holes. In the second, they are assumed to be held at the other end and forced to break. In both cases the adhesive is treated as an elastic solid.

Theoretical relations have been derived from the work :

$$G'_a = G_a [1 + 4 \Phi(l/a)]$$

where Φ is the total area of holes per unit area of substrate surface, and l is the depth, and a is the radius of a hole.

When the pores in a substrate interconnect, then there is no way of pulling out a strand without breaking it. This situation arises when an adhesive permeates cloth, for example. An additional term is then required on the right-hand side of equation : $l\Phi U_b$ where U_b is the work required to stretch unit volume of the adhering material up to the point of rupture.

Experimental measurements with layers of rubber, about 1 mm thick, molded in contact with porous aluminum plates and stainless

steel wire woven cloth, are compared with these theoretical predictions. Two different elastomers were used : natural rubber and SBR, having values of breaking energy, density U_b of 19 and 3 MJ/m³, respectively.

In all cases, reasonable agreement was obtained between the measured values of the work G'_a required to pull off and overlying layer of the adhesive and values calculated on theoretical grounds, using equation. The apparent work of detachment was increased by up to 20 times for deep holes (of small radius). It should be noted that the apparent work of detachment can exceed the work of rupture of the adhesive layer itself, without any of the material actually breaking.

When the strands broke instead of pulling out, however, the extra work was as much as several hundred times the (low) work of detachment from a smooth surface. In this case, the additional work is proportional to the depths of the holes only, and thus it becomes the dominant term for deep pores.

A.D. Roberts

Developments in Understanding Rubber Adhesion*

This review of our Laboratory's work deals with three main areas of investigation : the adhesion of unbonded « uncured » rubber, bonding and the adhesion of unbonded vulcanized rubber.

Good adhesion or « tack » against the roughened surface of a rigid material depends on flow to maximize intimate contact. The importance of flow was made obvious in a comparison of peel strengths against roughened PMMA for raw and vulcanized rubbers. Recent results for the contact time dependence of the mutual adhesion of different elastomers suggest the production of intimate contact by flow is not the only factor but that there might be limited interdiffusion. Natural and nitrile rubber can be made to bond together if the natural is first softened by the incorporation of polybutene as compatible extender in order to promote flow. Here the principle requirement for good adhesion is flow, subsequent vulcanization reactions then bonding the adherents. This contrasts with plasticized rubber which produces intimate contact but adhesion is poor due to a weakened interface.

The pressure sensitive adhesive industry was founded upon the use of NR as a polymer for solution adhesives, though now the trend is to waterbased dispersions. Factors affecting the development of tack using NR latex have been examined.

Just to lower the plasticity is insufficient, tackifiers are also required. An alternative approach could be to reduce the molecular weight of the latex particles by suitable chemical modification, though not too much reduction because the continued presence of entanglements are necessary.

Rubber to metal bonding forms a crucial part of rubber technology. At moulding temperatures, raw rubber is a viscous fluid so better flow and penetration into an abraded metal surface occurs.

Compounding ingredients are soluble in the rubber at these temperatures and do not form an interface barrier to adhesion. Non-polar rubbers simply vulcanized in contact with most metals show little or no adhesion. An exception is brass which forms strong bonds that can exceed the cohesive strength of the vulcanized rubber. This is widely utilized in the bonding of steel cords in tyres, for which curing systems have been developed to give good adhesion.

Rubber engineering components possessing metal inserts nowadays use polymeric adhesives to aid bonding during vulcanization. There are a diversity of these but the mechanisms whereby adhesion is obtained are not well documented. The fracture mechanics of rubber-metal bonds has been developed by defining a characteristic tearing energy. Peel tests can be used to determine this energy.

The polarity of epoxidized natural rubber increases with the level of epoxidation, which means an increased compatibility with other materials as measured by ply bond adhesion values. Due to high adhesion with PVC, ENR-50 is being utilised as a cover compound bonded to PVC core conveyor belting. Silane coupling agents are generally employed in NR to maximize silica reinforcement during vulcanization. With ENR-25 and ENR-50 high degrees of reinforcement are obtained with silica in the absence of coupling agents.

Vulcanized rubber can be cold bonded to metal provided suitable cements are used and the rubber surface is adequately prepared (clean, bloom free). The rubber usually has to be made more polar by treatment with sulphuric acid or hypochlorite solution.

MRPRA, Tun Abdul Razak Laboratory, Hertford, England.

* Extrait du numéro spécial de Caoutchoucs et Plastiques consacré à Europlast 90/IRC Exhibition (n° 696, mai 1990).

The adhesion of unbonded vulcanized rubber to various substrates has been studied extensively over the last two decades, there being a number of interests such as modelling interfacial failure of bonded components, and predicting the surface « stickiness » of vulcanized rubber articles. The general energetics approach has been applied to various cases of adhesion (and to friction).

Recent investigations on an extracted, chemically saturated vulcanizate (no bloom and reasonably inert), show that the dwell effect exists and continues over a very long period (years). More surprisingly, memory effects have been demonstrated for the contact of nitrile and EP rubbers against glass. Some of the increased adhesion that occurs as a result of contact dwell is retained when the rubber test-strip is detached from the glass and re-adhered, even to a different area of the glass. Hence, the memory appears mainly to be associated with the rubber. It is conjectured that rearrangement of molecules in the surface layer into more favourable configurations with respect to the glass may be involved.

The threshold energy for peeling of unbonded vulcanizates is influenced by the dwell effect, as may be expected, but if peel rates are low the dwell time variation cannot be studied readily. A theoretical estimate for this energy can be made in a similar way

to cohesive failure, though there are certain differences such as chain configuration near an interface and lower interfacial bond strength. The observations are consistent with the existence of a threshold energy determined by the interfacial bond strength and the long-chain molecular structure of the elastomer. This implies an energy for detachment greater than would be expected simply from surface energies. The energy increases with peel rate, as expected on the basis of viscoelastic behaviour. Broadly, the work of adhesion at higher rates is governed by an interfacial energy scaled up by a bulk dissipative factor, as foreseen long ago.

Good adhesion is more likely to result if the real of contact between joined surfaces can be maximized. For raw rubber flow can achieve this ; for vulcanized rubber the degree of intimate contact will depend on rubber softness and surface smoothness. At the interface, interactions may be physical or chemical in nature. Attractive forces for unbonded contacts are likely to be the Van der Waal's type, together with specific polar-polar and perhaps electrostatic contributions. Hot rubber bonding in which chemical reactions occur leads to covalent bonds. It is difficult to rank the various contributions in practice. Further, contaminants (liquids, bloom, dust) at an interface can greatly reduce adhesion and give rise to irksome variability in product performance.

L'industrie française de la transformation du caoutchouc dans son contexte national et international*

G. Bresson

Principaux traits de la situation économique française :

- La croissance économique française et ses principales composantes,
- La situation de l'industrie française et plus particulièrement de l'industrie automobile,
- l'évolution récente de l'investissement industriel et des résultats des entreprises, situation du commerce extérieur.

caoutchouc replacée dans son contexte économique général :

- structure de la profession,
- consommation des matières premières,
- évolution de la production,
- évolution du chiffre d'affaires et du commerce extérieur.

Cette 3^e partie a été consacrée à la présentation de quelques réflexions sur certains aspects des perspectives à moyen et long terme de l'industrie française de la transformation du caoutchouc, en se situant par rapport au contexte international en général et à l'accélération de l'intégration européenne en particulier.

Bilan, prospective en chimie physique *

Présents :

Beaufils, Bourdon, Brun, Choplin, Corset, Dianoux, Doucet, Garnier, Georgoulis, Joanny, Lacaze, Lesclaux, Leach, Legrand, Lissillour, Mialocq, Oudar, Piléni, Raynal, Rigny, Rivail, Sebille, Silvi, Soulié, Szwarc, Thiery, Troyanowsky, Turrell, Vermeulin, Voltz.

Comme pour les années passées, cette Journée avait pour objectif de rassembler ceux qui prennent une part active à la vie de la division "Chimie physique" (DCP) et d'identifier dans chaque spécialité :

- ce qui bouge (domaine de pointe, domaine en développement),
- ce qui est important (pour son incidence fondamentale ou appliquée),
- ce que l'on devrait entreprendre dans le cadre de la DCP ou de la SFC dans les divers domaines de la chimie physique sur le plan des rencontres, de l'incitation à la recherche ou de la formation.

Dans la période actuelle de mutation de la SFC, il est apparu important que cette Journée soit un véritable moteur de la division ; mais pour cela, il est indispensable qu'un réel suivi soit assuré, d'une année à l'autre.

Nous avons tenté de réaliser ce suivi en repérant les points forts, les projets des Journées antérieures (nov. 1987 et janvier 1989).

On a pu voir ainsi que certains domaines étaient restés très porteurs et ont fait cette année l'objet de l'essentiel des présentations et des discussions :

- enseignement de la chimie physique,
- chimie théorique, modélisation moléculaire,
- chimie laser,
- surfaces et interfaces,
- physico-chimie des systèmes dispersés et organisés, auxquels s'ajoutent quelques thèmes divers : séparation des molécules chirales, matériaux lamellaires, ordre et désordre, environnement.

Ce compte rendu (rédigé et mis en forme par J. Bourdon et J.-M. Raynal) doit donc inviter à poursuivre plus en profondeur la réflexion sur ces domaines et examiner projets et propositions et établir les priorités de mise en œuvre.

Enseignement de la chimie physique

Le débat qui a eu lieu sur l'enseignement de la chimie physique a fait apparaître aussi bien de nombreux problèmes d'organisation et de coordination que des problèmes de fond. La conception et le contenu même de certains enseignements semblent exiger un réexamen approfondi.

Des soucis analogues s'étant manifestés dans d'autres divisions, il est apparu très souhaitable de lancer dans la SFC une réflexion d'ensemble sur les formations à la chimie. Cette action doit se situer au niveau des divisions et naturellement être coordonnée par la division "Enseignement de la chimie". Il devrait s'agir d'un travail *d'envergure* conduisant à des observations et des propositions précises, communiquées ensuite au ministère de l'Éducation nationale comme au ministère de la Recherche et de la Technologie.

S'il s'agit d'entreprendre un travail considérable, personne ne semble être mieux placé que la Société Française de Chimie pour assurer une étude en profondeur qui rassemblera toutes les compétences nécessaires.

Le sujet, déjà discuté lors de la Journée de prospective et d'animation scientifique de la division en janvier 1989, a fait l'objet ici d'une discussion très animée, qui souligne à la fois, l'importance de la chimie physique aujourd'hui, aussi bien en recherche fon-

damentale que dans ses applications et les problèmes que pose son enseignement.

Voici les différents aspects qui ont été abordés lors de cette discussion (participants : Lissillour, Piléni, Georgoulis, Turrell, Leach, Beaufils, Voltz, Vermeulin, Troyanowsky, Rigny, Bourdon, Szwarc, Choplin, Lacaze, Raynal).

La chimie et la chimie physique, leur spécificité par rapport à la physique et les problèmes que leur enseignement soulève.

Du point de vue des étudiants :

- La chimie souffre d'apparaître dans le secondaire comme une discipline inférieure à la physique.

● Au départ, son enseignement ne lui donne pas figure d'une science "emballante", peut-être parce qu'il faut une culture déjà assez large pour bien l'appréhender.

- Une petite enquête auprès des élèves de l'ENS de Lyon a donné les réponses suivantes :

- la chimie est-elle poussiéreuse ? : NON
- la chimie est-elle une science inexacte ? : OUI

Du point de vue des enseignants :

Elle est plus difficile à enseigner que la physique, bien qu'on note

* Une Journée d'information mutuelle de réflexions et de propositions de la division "Chimie physique" de la Société Française de Chimie (jeudi 25 janvier 1990, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris).

depuis une dizaine d'années, dans le cadre de l'Union des Physiciens, une évolution favorable.

En ce qui concerne l'enseignement du CAPES de sciences, 50 % des professeurs sont physiciens, 50 % sont chimistes, mais on dit CAPES Physique.

Beaufils fait remarquer alors que la physique est bien découpée en disciplines (optique, électricité...), qu'il n'en est pas de même de la chimie. On distingue certes la thermodynamique, la cinétique..., mais il n'y a pas de cloisonnement rigoureux entre disciplines. Cette situation serait l'héritage d'une tradition très positive : la présentation de la chimie comme science pour l'ingénieur, ce qui incite à prendre en compte tous les aspects d'un problème.

Ceci voudrait dire qu'il existe une complexité intrinsèque de la chimie qui rend les débuts de son enseignement difficiles.

Ne s'agit-il pas plutôt d'une complexité apparente, provenant du fait que la recherche d'une présentation plus simple et d'une classification des notions n'a pas été la priorité pendant très longtemps.

Si ce jugement est correct, c'est une véritable révolution culturelle qu'il faut envisager et réaliser.

Comment aborder ces enseignements ?

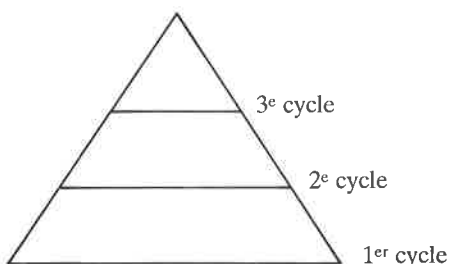
En ce qui concerne la chimie physique, son enseignement est encore plus difficile que celui de la chimie en raison de son caractère très multidisciplinaire.

Certains proposent un schéma pyramidal de cet enseignement pour les 3 cycles.

Le 1^{er} et 2^e cycle représentent les bases et requièrent une coordination de leurs programmes.

En ce qui concerne le 3^e cycle, cette coordination doit passer au 2^e plan, car il s'agit là de la science en train de se faire, la science vivante : on apprend sur place.

1^{er} et 2^e cycle doivent préparer au 3^e cycle.



En raison de la nature de la discipline, leur enseignement exige la concertation entre collègues (réseau entre enseignants) pour construire un cours, avec incorporation de notions nouvelles. L'expérience montre que cela marche très bien.

Il est suggéré à cet égard que la SFC devrait essayer d'offrir à ses membres le service suivant : aménager le transfert d'information entre l'enseignant qui, dans un domaine hors de sa compétence immédiate, se pose des questions, et le chercheur qui aurait les réponses disponibles. Deux choses sont certaines : le besoin côté enseignants, la bonne volonté côté chercheurs. Il faut réfléchir aux moyens de créer une structure adéquate.

L'accent est mis sur l'importance des travaux pratiques qui, le plus souvent, ne sont pas suffisants. Il est vrai que leur mise en place pose des problèmes de crédits, de coefficient d'utilisation du matériel et aussi de sécurité.

En ce qui concerne les DEA de chimie physique, on constate qu'ils constituent parfois des "fourre-tout" dans lesquels il faudrait arriver à mettre de l'ordre.

Pour cela, il faudrait entreprendre une étude des DEA sur le plan national en repérant et valorisant les points forts de chaque DEA (ex. : Orsay, interaction rayonnement/matière, Paris VI,

matière condensée...). Parallèlement à cette étude, il faudrait faire une enquête auprès des utilisateurs : qu'attendent-ils des physico-chimistes ? Il est également souhaitable (ex : forum "Spore" de l'Association Bernard Gregory) de faire valoir l'importance de la physico-chimie.

Des éléments de réponse à toutes ces questions devraient être trouvés dans le congrès IUPAC (Canada) (?)

Harmonisation des programmes : l'Europe

(Turrell, Leach, Voltz, Lissillour, Georgoulis)

Turrell signale le manque de cohérence des programmes d'études en chimie dans les universités françaises. Ce problème est particulièrement grave pour le premier cycle et la licence, à tel point qu'il est difficile actuellement pour un étudiant de changer d'université. Il propose que la SFC prenne une position analogue à celle de l'ACS aux États-Unis, c'est-à-dire d'établir un programme "standard" à recommander à toutes les universités. De plus la SFC est peut-être en mesure d'examiner et de critiquer les programmes déjà existants. En revanche, il est évident qu'au niveau de la maîtrise et du DEA, il est important que chaque université propose des programmes caractéristiques et spécialisés.

Les objectifs de cette proposition sont les suivants :

- faciliter l'échange d'étudiants entre les universités françaises et dans l'avenir entre les universités de la communauté européenne,

- permettre aux étudiants de niveau avancé d'avoir la possibilité de choisir leurs domaines de spécialisation.

1. Il est toutefois rappelé qu'il existe déjà des accords qui ont concerné un premier contingent d'étudiants entre universités et laboratoires (allemands, anglais, italiens) dans le cadre d'Erasmus.

Il faudrait s'informer sur ces accords et peut-être poursuivre par une enquête auprès des étudiants.

2. Il conviendrait de faire le point sur le programme CEE-"Science"

- évaluation des programmes,

- choix des postdoc,

- développement de conférences type Gordon pour l'Europe.

3. A Strasbourg a été mis en place un processus d'échange avec les Allemands (programmes, diplômes, étudiants...) jusqu'au niveau maîtrise.

L'harmonisation des programmes en physique ne pose pas de problèmes. Il en est de même pour la chimie. Mais c'est beaucoup plus difficile pour la chimie physique.

La formation et l'embauche des chimistes : quelques réflexions

On a besoin de plus en plus dans l'industrie de spécialistes multidisciplinaires, d'ingénieurs capables de passer de l'aval vers l'amont, de gens ayant des compétences dans deux domaines (par ex : chimie théorique et expérimentation, sciences des matériaux et développement) : en d'autres termes, la situation d'embauche est favorable à ceux qui ont de tels profils, mais il est difficile de trouver des formations adéquates.

En ce qui concerne la remise à jour des connaissances de base des ingénieurs de haut niveau dans l'industrie chimique, on rencontre là un problème sérieux que la "formation continue" ne sait pas toujours résoudre correctement.

Il semble que le rôle fréquent des universitaires qui ont dans l'industrie des rôles de conseils est de faire de la formation.

Dans la recherche industrielle, les problèmes à résoudre sont de plus en plus spécialisés et orientés par la rentabilité. Les objectifs à atteindre exigent une mobilisation complète du chercheur qui "vide ses tiroirs" et doit devenir un expert très pointu.

L'axe de recherche peut alors prendre une orientation pour laquelle le chercheur expert n'est pas préparé et il est alors nécessaire de faire appel à des jeunes mieux orientés.

Conclusions et propositions d'action pour la DCP

Cette discussion a permis de soulever de nombreux problèmes déjà abordés, pour certains dès 1987 et 1989.

- insuffisance et manque de cohérence des enseignements de la chimie physique,
- inadaptation de la formation aux besoins,
- problème de l'harmonisation sur le plan européen.

Chimie théorique et modélisation

Ont participé à la discussion : Garnier, Rivail, Leach, Choplin, Thiery, Soulié, Troyanowsky, Pileni, Joanny, Moreau (envoi d'un texte).

Pour mieux analyser l'évolution de cette discipline et d'identifier ce qui bouge et ce qui est important dans les domaines concernés, on rappellera succinctement les sujets abordés lors des deux Journées prospectives précédentes.

Novembre 1987

On constate que les thèmes mobilisateurs dans le domaine "chimie théorique et informatique" avaient été :

En ce qui concerne les méthodes : le développement de la fonctionnelle de la densité, de la simulation statistique appliquée aux quantités cinétiques et thermodynamiques, de la "state to state chemistry".

- Les applications de la chimie quantique aux problèmes du solide, le développement de la modélisation en chimie biologique.
- Le développement de l'usage des micro-ordinateurs et le graphisme moléculaire, mais aussi certains problèmes soulevés par les équipements.
- Enfin, la place insuffisante de la chimie théorique dans l'enseignement supérieur qui conduit à un manque de culture du chimiste et du biochimiste expérimentateur.

Réunion de janvier 1989

A cette réunion, l'accent avait été mis sur :

- l'évolution importante de la modélisation dans de nombreux domaines de la chimie grâce aux superordinateurs, au graphisme moléculaire et aux logiciels, qui permettent de prédire propriétés et structures,
- sur le problème de l'enseignement : la chimie informatique est moins présente dans les universités françaises que dans celles de certains pays voisins (Suisse par exemple). La division de "Chimie physique" se doit de susciter une initiative dans ce sens avec la division "Enseignement de la chimie" de la SFC.

Il est apparu, en conséquence, indispensable aux participants de cette journée de créer, au sein de la division, un groupe de travail chargé d'étudier les problèmes de l'enseignement de la chimie physique en France, DEA, maîtrise, 2^e cycle (objectifs, programmes, méthodes pédagogiques...). Ce groupe de travail devrait travailler en collaboration étroite avec la division "Enseignement de la chimie".

Bourdon signale que des préoccupations analogues ont été émises par les divisions de "Chimie organique" et "Chimie analytique" lors de leur journée prospective en 1989.

Lissillour propose alors qu'une opération d'envergure soit lancée par la SFC, au niveau de chaque division, la division "Enseignement de la chimie" étant chargée de coordonner cette action. Un budget devrait être dégagé par la SFC pour en assurer l'aboutissement.

En conclusion, un groupe de travail, composé de Beaufils et Raynal, est désigné pour la DCP. Il travaillera en liaison avec la division "Enseignement de la chimie" (participation aux réunions de bureau de cette dernière), Turrell, Choplin, Joanny apporteront leur participation.

Qu'en est-il en janvier 1990 ?

L'accent est mis à nouveau, après la réunion de janvier 1989, sur la modélisation et plus particulièrement sur la modélisation moléculaire.

Toutes les interventions montrent l'impact croissant de celle-ci dans de nombreux aspects de la chimie et de la biochimie, impact qui ne peut que se développer encore dans les années à venir.

Voici les principaux points du débat :

1. Il est apparu utile, en préalable à ce débat, de faire la distinction entre "**modélisation**" et "**simulation**".

- On peut considérer que la modélisation est la création, le perfectionnement, la validation des modèles. La simulation consiste alors en l'utilisation systématique de ces modèles.
- Les modélisations sont généralement plus ambitieuses que les simulations. Dans une simulation, on se contente de restituer le comportement externe du système étudié (ex : simulateur de vol utilisé comme une boîte noire). Lors d'une modélisation, on souhaite aussi comprendre et représenter le fonctionnement interne du système.

Il semble en quelque sorte que la modélisation soit essentielle un outil de recherche et la simulation un outil de développement.

La modélisation moléculaire apporte des méthodes plus fines pour construire des modèles et les améliorer.

En introduisant la notion de descripteurs structuraux, cela revient à représenter les fragments moléculaires comme les "briques" d'un édifice et à chercher ainsi la conformation la plus probable d'un composé.

In fine, le but de la modélisation moléculaire est de prévoir la structure et les propriétés des molécules et des matériaux et de les contrôler.

De façon pratique elle permet ainsi d'orienter la synthèse de certains produits et d'atteindre plus vite le résultat recherché.

2. **Les différents domaines** dans lesquels la modélisation trouve ou pourrait trouver un champ d'application particulièrement fructueux :

• Application de la modélisation moléculaire aux grosses molécules et à leur fonctionnement : (ex. : Jean-Pierre Mornon (Paris VI) et Evelyne Surcouf (RP Santé) logiciel "Manosk". Il est signalé, à ce propos, que cela pose des problèmes de mécanique complexe, devant lesquels on est assez démuni. Il y a probablement là un champ d'investigation presque vierge, mais plein de promesses de développements.

• Application à la simulation des propriétés des polymères et des matériaux à partir des modèles moléculaires et à celle de la réactivité des solides (exemple en catalyse, des zéolithes...).

• Application à la modélisation de la structure spatiale de molécules flexibles : peptides, protéines, à la modélisation des fonctions chimiques, dans le cas de la catalyse enzymatique.

• Application au drug design (agonistes/antagonistes, inhibiteurs...): ceci repose sur l'affinité spécifique entre certaines molécules (petites) et de grosses molécules, les récepteurs biologiques. Cette affinité est le fait de liaisons non covalentes, liaisons H, forces de Van der Waals, etc.

On modélise ces phénomènes, soit sous l'angle purement structural, soit même en évaluant les fonctions thermodynamiques permettant d'atteindre en particulier les aspects suivants :

- cinétique d'association et de dissociation,
- compétition entre plusieurs ligands pour un même site,
- problèmes de compétition croisés, allostérie... dans le cas de récepteurs de grande taille présentant plusieurs sites.

• Application de la modélisation dans l'étude des agro-systèmes. Ces systèmes mettent en jeu de nombreux phénomènes physico-chimiques (adsorptions, percolations...) par exemple dans le cas des engrais (pollution de la nappe phréatique par les nitrates, les phosphates...). La modélisation permet, dans ce cas, de prévoir l'évolution des systèmes plusieurs années à l'avance, ce qui autorise éventuellement des interventions correctrices rapides.

A signaler que la France est bien placée pour des études globales d'environnement par des nombreuses collaborations internationales qu'elle développe en particulier grâce à l'ORSTOM.

3. L'outil mathématique et les méthodes nécessaires à la modélisation :

- Importance de promouvoir, pour les gros calculs sur ordinateur, les techniques mathématiques (algorithmes : taille mémoire, vitesse) nécessaire à la modélisation et à la simulation, c'est la clef de la chimie physique "computationnelle".
- Importance de nouvelles fonctions empiriques pour la modélisation des molécules biologiques : les fonctions utilisées actuellement ne sont pas nécessairement appropriées.
- Importance de la paramétrisation des champs de force (à compléter et à améliorer).

C'est ainsi qu'une firme américaine, Biosym, qui vend un logiciel de modélisation, a créé un consortium d'industriels : son but est de compléter et d'améliorer la paramétrisation. Y-a-t-il possibilité de faire une telle action en France ? C'est un problème industriel pour le MRT.

- Méthode de l'entropie maximum (voir annexe A).

4. Groupes de recherches existant en France dans le domaine de la modélisation.

En matière de modélisation moléculaire, il existe en France un groupement scientifique entre le CNRS et IBM France qui a pour objectif d'améliorer les méthodes de modélisation avec pour visée privilégiée les protéines. Autour de ce groupement scientifique se développe actuellement une activité scientifique relativement intense qui est d'ailleurs une manifestation de l'intérêt que portent les constructeurs (et pas seulement IBM) aux applications de l'informatique à la chimie (au sens large). Ce domaine d'activité va sans doute se développer très vite et nous devons nous y intéresser.

Dans le même ordre d'idée, à signaler un projet de modélisation dans le domaine des matériaux dont le maître d'œuvre est J.M. Dubois à l'Ecole des mines de Nancy.

Enfin, le comité scientifique constitué pour l'organisation de la 44^e Réunion internationale de la division "Chimie physique" (modélisation des structures et propriétés moléculaires en chimie physique et biophysique) peut servir de noyau autour duquel pourraient être développées d'autres activités de réflexion et d'autres initiatives.

5. Les problèmes de formation

Les problèmes soulevés sont dans la continuité de ceux présentés en 1987 et 1989. Il y a encore une insuffisance de la place de la chimie théorique dans l'enseignement supérieur. Il est souligné, en particulier, que la formation des chimistes à la modélisation exige l'intégration de l'enseignement de l'outil informatique (calcul scientifique, bases de données, accès aux réseaux) à celui de la chimie. Il est suggéré de porter l'accent sur la mécanique quantique qui fait maintenant partie de la culture de base de tout scientifique s'intéressant à la matière.

A noter, il y a quatre années, la création d'un DEA de chimie informatique.

Celui-ci sera modifié pour faire plus de place aux techniques de modélisation (perspective d'évolution : comment tirer profit des ordinateurs à architecture parallèle ?).

Il faut rappeler par ailleurs, que, dès janvier 1989, avait été proposé que la division "Chimie physique" crée un groupe de travail chargé d'étudier les problèmes de l'enseignement de la chimie informatique en liaison avec la division "Enseignement de la chimie".

6. Conclusions et propositions

La division "Chimie physique" est bien en prise avec ce domaine, sa 44^e Réunion internationale et le comité d'organisation de cette dernière en témoignent.

Il convient de continuer, compte tenu du grand intérêt porté par les constructeurs de grands systèmes et de stations de travail au marché de la chimie.

Il convient en particulier :

- de veiller à l'extension des applications vers les polymères, les matériaux, les cristaux pour l'électronique moléculaire ou l'optique non linéaire, la simulation de la réactivité des solides (catalyse, zéolithes),
- de promouvoir les techniques mathématiques utilisées en physique et la paramétrisation,
- de créer un groupe de réflexion sur l'enseignement de l'informatique en chimie, en liaison avec D. Cabrol (Nice).

ANNEXE A

Un enseignement essentiel pour les sciences physiques : les statistiques et les probabilités

(E. Soulié)

Les ingénieurs reçoivent au cours de leur formation un enseignement de statistiques et de probabilités. Les ingénieurs interrogés disent qu'ils n'ont guère tiré parti de cet enseignement qui était insuffisamment pédagogique. Seuls les biologistes recevaient un bon enseignement dans cette matière.

Or, en 1957, Jaynes introduisit le concept thermodynamique d'entropie à propos de l'information (relative à une expérience ou à un ensemble d'expériences, ou à une connaissance a priori, telle que la répartition de la matière en atomes. Le problème de l'interprétation des résultats expérimentaux de divers types, en particulier ceux donnant une "carte" bi- ou tridimensionnelle, pouvait dès lors être reformulé comme celui de la maximisation de l'entropie sous la contrainte de compatibilité des variables du problème avec les observations. Cette démarche s'appuie de

façon essentielle sur la théorie des probabilités (probabilités conditionnelles, théorème de Bayes, etc.).

Depuis quelques années, la méthode de l'entropie maximum est appliquée avec succès dans des domaines variés tels que la cristallographie (par Gérard Bricogne et Georges Navaza par exemple pour les rayons X, et Robert Papoular pour les neutrons), la

résonance magnétique nucléaire (par Marc-André Delsuc par exemple), la spectroscopie Raman, la radioastronomie. Plusieurs livres ont été publiés sur ce sujet de la méthode du maximum d'entropie : l'anglais Skilling a été coordonnateur de plusieurs. Ces développements justifient qu'une attention particulière soit portée à l'enseignement des statistiques et probabilités.

Chimie laser

Ont pris part à la discussion : Rigny, Szwarc, Leach, Mialocq, Vermeulin, Corset, Lesclaux, Voltz (commentaire par écrit de Botter).

Qu'entend-on par la chimie laser ?

C'est essentiellement l'utilisation du rayonnement laser pour l'étude ou la mise en œuvre de processus chimiques très variés.

La chimie laser a démarré il y a 10 ans, suite au développement de lasers

- émettant avec des énergies de plus en plus grandes,
- émettant dans une gamme de longueur d'ondes de plus en plus étendue,
- émettant dans des temps de plus en plus courts (femtoseconde) et au développement de l'électronique.

Dès le démarrage, on a pu observer un enthousiasme un peu excessif, plusieurs points d'ancrage sérieux et intéressants, le plus souvent à long terme, mais aussi quelques désillusions.

Au cours de l'échange de cette journée ont été mentionnés les thèmes suivants qui ont fait l'objet de travaux et de développements avec plus ou moins de bonheur.

1. Étude des mécanismes chimiques :

- interaction laser-atomes ou molécules,
- spectroscopie rapide, femtochimie, chimie quantique, processus multiphotonique (puissance instantanée), chimie photochimie en phase gazeuse...

2. Applications :

- chimie et photochimie préparative ou séparative, catalyse en phase gazeuse,
- analyse : l'ablation laser couplée à l'ICP ou la résonance cyclotronique ionique permet d'espérer l'analyse rapide des matériaux,
- traitements de surface : métallurgie, microlithographie, adhésion et mouillage sur les surfaces de polymères, etc.,
- polymérisation en trois dimensions,
- applications biologiques,
- "centres lasers".

1. Étude des mécanismes chimiques

Il est souligné que les lasers sont largement utilisés par les chimistes pour l'étude de mécanismes de réactions, pour les diagnostics d'espèces en très faible concentration, ou de courte durée de vie (intermédiaires réactionnels), pour déclencher une réaction à un instant donné en un temps très court.

Cela concerne la dynamique des systèmes chimiques et la dynamique réactionnelle en phase condensée. On assiste dans ces domaines à un rapprochement des points de vue et des langages des physico-chimistes et des chimistes organiciens, mais aussi de ceux des théoriciens et des expérimentateurs. On tente maintenant de décrire avec précision les intermédiaires et les mécanismes de réactions tels que :

- transferts monoélectroniques en chimie organique,
- activation photochimique, application à la synthèse,
- transfert électronique intramoléculaire dans les molécules contenant un groupe donneur, et un groupe accepteur d'électrons ou dans des systèmes préfigurant les composants électroniques moléculaires (états de transferts intramoléculaires de charges tordus (TICT)),
- états fondamentaux réactifs générés photochimiquement (carbènes).

Il est évident que la caractérisation des intermédiaires réactionnels requiert la mise en œuvre des techniques ultrarapides de plus en plus performantes.

A ce propos sont mentionnées quelques conclusions du colloque "intermédiaires réactionnels" organisé par le Groupe Réactivité et Mécanismes en Chimie Organique.

L'importance de la connaissance des intermédiaires réactionnels dans les mécanismes afin de mieux orienter les réactions et accroître leur rendement est clairement apparue au cours de ces journées. Bien que l'utilisation des lasers n'ait pas été particulièrement soulignée, leur emploi paraît évident pour la caractérisation des espèces à courte durée de vie et pour leur formation en photochimie.

Une réflexion plus approfondie devrait être nécessaire afin de mieux appréhender le rôle que pourraient jouer les lasers dans ce domaine, même si leur utilisation paraît évidente a priori ; le problème est de bien cerner l'état intermédiaire de la réaction qui est différent du complexe activé (minimum et non maximum sur une courbe (surface) de potentiel). Il peut avoir une durée de vie longue si on arrive à le stabiliser, ce qui peut être le cas en phase condensée ou dans des agrégats.

2. Applications

- Utilisation des lasers dans les traitements des surfaces avec ou sans formation de plasmas (traitements thermiques ou dépôts) et dans la photo-ablation.

Ce domaine en est à ses débuts, de caractère très pluridisciplinaire (en particulier photophysique). Il intéresse les métallurgistes, la microélectronique, la microlithographie et la chimie des matériaux (en particulier pour la modification du mouillage et de l'adhésion des polymères).

- Utilisation des lasers en analyse : l'analyse n'apparaît qu'indirectement dans les applications des lasers en photochimie. C'est un domaine qui est très développé à l'étranger et pas assez en France. Il est à considérer uniquement comme une application dérivée de l'ablation. Les techniques les plus utilisées sont le LIF et, surtout, l'ionisation multiphotonique résonnante couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol.

- Utilisation des lasers dans une technique, en cours de développement, de fabrication d'objets à 3 dimensions par photopolymérisation. On tire parti ici de la propriété d'un faisceau laser de pouvoir être focalisé en un point très précis de l'espace, avec commande par ordinateur.

- Utilisation des lasers pour induire des processus tels que l'ablation ou la désorption des surfaces.

A ce propos, il faut mentionner la possibilité de désorber des molécules de haute masse moléculaire (jusqu'à 300 000), telles que des protéines, par les lasers UV, ce qui donne l'occasion d'étudier ces molécules dans des conditions tout à fait inhabituelles, c.à.d., dans le vide (spectrométrie optique, spectrométrie de masse, etc.).

- Les lasers sont également utilisés dans l'étude de la modification de la réactivité de réactifs insérés dans des cavités moléculaires (cages, zéolithes, dextrines...) et de la relation structure-réactivité. Utilisation également dans l'étude des propriétés physico-chimiques des particules colloïdales métalliques (Pt, Au, Ag...) et des particules semi-conductrices (CdS, ZnO, PbS).

En revanche, le développement de l'utilisation des lasers en chimie préparative en phase homogène ou pour les séparations est resté modeste.

La chimie "multiphotonique" a donné, il y a quelques années, de grands espoirs sans lendemain. Les processus multiphotoniques conduisent en effet en général à des rendements trop faibles pour conduire à une valorisation.

La sélectivité obtenue avec les faibles largeurs spectrales des lasers, telle qu'elle est utilisée en phase gazeuse pour la séparation isotopique, par exemple est presque toujours perdue dans les milieux condensés.

La spécificité des lasers, par rapport aux sources de lumière ordinaire, n'apparaît donc pas clairement dans le domaine de la chimie préparative, peut être par une insuffisante connaissance des processus de relaxation.

3. La situation en France

De façon générale, il ne semble donc pas que la "chimie laser" se développe de manière satisfaisante en France. Elle devrait avoir des retombées plus importantes dans certains laboratoires.

En fait, la discipline de la "chimie laser" soulève deux problèmes :

- un problème scientifique,
- un problème stratégique.
- Le problème scientifique : il apparaît nécessaire d'effectuer un inventaire des demandes, besoins, thèmes de recherche en chimie laser.

Faut-il promouvoir une sensibilisation de la communauté scientifique ? Les objectifs scientifiques sont-ils importants ?

Le Groupe Réactivité et Mécanismes Réactionnels devrait pouvoir apporter des réponses à ces questions, en particulier au tra-

vers du récent colloque sur les "Intermédiaires réactionnels" cité plus haut.

- Le problème de stratégie. Alors que les objectifs scientifiques semblent importants, le développement de cette discipline pose un problème de moyens. C'est ainsi que la spectroscopie basée sur l'utilisation d'impulsion très courtes et des effets non linéaire, technique coûteuse, n'a pas connu en France le développement observé aux États-Unis.

Il existe, de la part des chimistes, une demande pour des recherches dans le domaine de la picoseconde, mais les laboratoires équipés ne peuvent faire face à la demande.

En ce qui concerne le domaine de la femtoseconde, un seul laboratoire est opérationnel (ENSTA, à Palaiseau), alors qu'il rencontre un grand intérêt aux USA et au Japon... et auprès des physiciens.

A signaler, en particulier, qu'il existe à l'étranger des laboratoires équipés en lasers qui mettent leurs moyens au service des chimistes demandeurs.

De tels centres lasers existent aux USA (MIT, Berkeley, Stanford et laboratoire de Hochstrasser à Philadelphie). Ces laboratoires sont, en général, performants, tant sur le plan des hommes que des équipements, mais :

- ils ne sont en général accessibles qu'aux "proches" et les temps d'accès sont restreints : par ailleurs, les "spécialistes lasers" (physiciens) ont du mal à sortir de leur spécialité et modifient fréquemment leurs équipements. Ne pas oublier le problème de langage avec les chimistes.

Il faut signaler aussi le laboratoire de Califano à Florence. C'est un laboratoire récent, bien équipé, destiné à la recherche à moyen et long terme, mais qui est encore au stade de la mise en place et semble avoir été plus ou moins ignoré par les chercheurs français.

4. Propositions

- Effectuer un inventaire des "besoins" avec l'aide du groupe thématique "Réactivité et mécanismes", qui pourrait donner un avis utile sur la façon de développer ce thème.

- Évaluer les "moyens" à mettre en œuvre, si nécessaire, et en particulier la possibilité d'accès à des installations spécialisées d'entretien coûteux qui nécessitent la présence de spécialistes des lasers. Il ne faut pas oublier que, pour qu'une telle expérience soit complète, il doit exister la chaîne d'instrumentation obligatoirement associée de détection et d'analyse.

- Il existe un projet de regroupement des laboratoires européens et "soviétiques", sous la responsabilité de Kottis et Trommsdorff, sur la spectroscopie rapide. La DCP peut-elle aider à favoriser cette opération ?

Surfaces et interfaces

Ont participé à la discussion : Beauvils, Bourdon, Choplin, Corset, Dianoux, Joanny, Lacaze, Leach, Oudar, Mme Pileni, Rigny, Seville, Silvi, Soulié, Troyanowsky, Voltz, Vermeulin.

Le thème surfaces et interfaces fait l'objet d'une grande activité de recherche dans de nombreux laboratoires tant sur le plan théorique que des applications. Cette activité transparaît de façon évidente au travers des éléments suivants :

Les groupements et les réunions qu'ils ont organisés

- Groupe Français des Zéolithes (mars 87, la Bussière S/Ouche),

- GECAT (mai 87, Merlimont),
- réunion Paul-Sabatier (sept. 87, Liebfrauenberg),
- conférence de Malcolm Green (catalyse homogène, déc. 87, Paris VI),
- Club Surfaces et Interfaces (nov. et déc. 87, Orsay), en concertation avec les Journées de chimie physique,
- division "Catalyse"/Club Surfaces et interfaces,

Les opérations de prospective

- journées de prospective de la DCP en novembre 1987 et 27 janvier 1989,
- réflexion prospective de la section 12 du Comité National du CNRS (déc. 1988) publié dans *SFC-Info* de janvier 1990.

Ces trois opérations de prospective ont permis d'identifier et de mettre en relief des avancées très significatives parmi lesquelles on peut citer :

Étude des interfaces SL

Les techniques de spectrographies IR par réflexion interne ou externe Raman, ellipsométrie, NEXAFS apparaissaient très prometteuses. Mais il était suggéré qu'une évaluation comparative de leurs potentialités était nécessaire.

Il était apparu que le domaine des interfaces S/L est moins bien connu que celui des interfaces S/G. On se heurte encore au problème de la relation entre la théorie et les modèles qui sont étudiés par deux communautés scientifiques qui s'ignorent. Favoriser leur rencontre et leur dialogue est le rôle de la DCP.

Systèmes microporeux

On notait la synthèse d'une large gamme de nouvelles zéolithes permettant l'étude fondamentale de l'adsorption dans les solides microporeux qui prennent une place extrêmement importante dans les matériaux à usage catalytique.

La RMN-MAS permet de connaître l'environnement précis des atomes en milieu zéolithique.

Physisorption-chimisorption G/S *

Il est possible de donner des propriétés bien définies à une surface par préadsorption physique d'une substance appropriée. Ces recherches pourraient conduire à des procédés de traitement réversibles de surface, par exemple diminution du pouvoir adsorbant.

Réactivité des surfaces *

La notion de surface évolue. On appréhende aujourd'hui la surface de la monocouche (5 Å) au micron. La prise en compte de la dynamique totale des systèmes adsorbats-sustrats (changements de structure) devrait être riche de conséquences en particulier dans les domaines de la catalyse, des interactions S/L, de la passivation et des dépôts.

Propriétés de surface*

Les propriétés superficielles des matériaux métalliques et non métalliques ont une incidence importante sur leurs propriétés globales. L'étude puis le contrôle des propriétés des couches superficielles externes et celles des joints de grains devraient avoir un impact dans les secteurs de la corrosion, de l'adhésion et du frittage.

Utilisation de couches minces à propriétés électroniques particulières *

Les superréseaux métalliques présentent un intérêt dans l'obtention de couches alternées de deux métaux qui confèrent des propriétés exceptionnelles (magnétique, électroniques, chimiques...) à des matériaux nouveaux.

Barrières anticorrosion*

L'étude des processus chimiques et physiques aux interfaces doit être fortement incitée pour l'intérêt qu'elle présente dans le domaine des barrières de diffusion anticorrosion.

Méthodes expérimentales d'étude des surfaces*

Il faut encore développer les moyens expérimentaux au service de la communauté des surfaces. Citons, en particulier, la micro-

calorimétrie, les méthodes de spectroscopie angulaire, vibrationnelle (électrons, IR) de microscopie à effet tunnel...

Enfin, l'accès aux grands instruments ne doit pas être oublié. Il convient de développer des lignes de sortie sur le rayonnement synchrotron dédiées à la spectroscopie d'adsorption des éléments légers tant pour les interfaces que pour la chimisorption. Pour cette dernière soulignons les études par photodiffraction (Superraco) où la France est en pointe.

Apport de la Journée DCP de janvier 1990

Les échanges de cette Journée ont montré que le thème surface est toujours d'actualité ; ils ont attiré l'attention sur les thèmes suivants et, aussi, sur certains problèmes et difficultés d'étude :

Domaines

La préparation de nouveaux matériaux en couches minces est d'importance technologique considérable. L'étude des mécanismes de formation, des propriétés et de la stabilité des surfaces modèles monocristallines préparées par voie chimique, nécessite une étroite collaboration entre expérimentateurs et théoriciens. Les méthodes spectroscopiques sont très utiles dans la mesure où elles permettent l'analyse des surfaces et leurs défauts qui correspondent à la formation de certains types de liaison, ou de groupements d'atomes. A titre d'exemple, les travaux de Derjaguin en Russie semblent montrer que la formation de couches de type diamant (par dépôt d'atomes de carbone à partir de la phase vapeur en présence d'hydrogène) à des températures où normalement la phase graphite devrait se former résulte de deux réactions concurrentes.

Matériaux composites

C'est un domaine où l'aspect surfaces et interfaces (polymères, métaux, inorganiques) est déterminant. C'est tout le problème de l'adhésion (ou non adhésion) entre les constituants, en particulier lorsque les phases ont une certaine épaisseur. C'est celui de la relation entre les interfaces et les propriétés mécaniques des matériaux (application à la mécanique et à la métallurgie). Un déficit net des moyens d'analyse est noté (par ex. : la microscopie acoustique, qui permet la visualisation des défauts, n'explique pas le pourquoi de l'adhésion).

Peu de laboratoires possèdent une approche globale de ces problèmes, mis à part les laboratoires industriels (CNES, CEA...).

Une approche physico-chimique est préconisée.

C'est un domaine où une réunion serait justifiée avec les mécaniciens.

Joints de grains, hétérophases

Voici quelques aspects particuliers des recherches sur ce thème.

Quelle est la composition chimique du joint de grain après rupture, si celle-ci a lieu au joint ?

On observe au niveau du joint différents types d'interfaces, avec transition abrupte ou transition continue lors du passage d'un réseau organisé à l'autre.

Enfin, est signalé le colloque de septembre 1989, à Paris, sur le thème "Intergranular and interboundaries in materials". Les actes doivent paraître dans le *Journal de Physique appliquée*. Il fait le point sur le domaine en pleine mutation : moyens d'études, méthodes de simulation, observations, calculs sur hétérophases.

Électrochimie des processus de surface

C'est un domaine qui évolue beaucoup grâce notamment à l'ap-

* Réflexion prospective CNRS (déc. 1988).

port des outils et des concepts de la science des surfaces et à l'amélioration des techniques de caractérisation "in situ".

Une étude par J. Clavilier, à paraître prochainement, permet de faire le point.

En voici les éléments les plus marquants :

- l'utilisation de plus en plus fréquente de matériaux d'électrodes stables à structure cristalline bien établie dont la surface de travail est taillée suivant une orientation bien définie. L'usage de telles surfaces a mis en évidence la spécificité des méthodes électrochimiques pour une analyse in situ des surfaces tant chimique que structurale à l'échelle atomique. C'est ainsi qu'on a pu mettre en évidence le rôle de l'ordre à grande distance sur des surfaces atomiquement plates conduisant à l'expression d'états d'absorption inconnus, bouleversant les conceptions de l'électrosorption ;

- les phénomènes électrochimiques superficiels peuvent être classés en deux catégories :

La première concerne les modes de liaison des espèces adsorbées avec les sites de la surface, dans la description des espèces à l'état adsorbé. Par exemple, certains éléments sous l'effet de leur coordination avec les sites de surface sont stabilisés dans des états de valence qui ne sont pas observés dans leur chimie classique. Ceci pourrait conduire à une électrochimie et une chimie de surface encore inexplorées.

La deuxième est relative à la réactivité de surface et débouche sur l'électrocatalyse où les applications sont multiples (électrosynthèse, électropréparation et conversion de l'énergie). Elle est d'un intérêt économique certain.

Le succès de ces recherches nécessite une confrontation permanente de l'expérience des chercheurs travaillant avec les techniques classiques de la science des surfaces et les électrochimistes des surfaces.

Il est suggéré de consacrer à ce thème un numéro du *JCP* en faisant appel à divers spécialistes français et étrangers.

- *Application en biologie* : c'est le thème du dépôt de molécules organiques actives sur une surface solide.

- *États électroniques des surfaces* :

Ce sujet est important car il est un lieu de rencontre entre théoriciens et expérimentateurs. Parmi les approches théoriques, on peut dégager trois familles bien typées :

- Application des méthodes de la chimie quantique à de petits agrégats d'atomes dont on constate qu'ils sont assez représentatifs de la surface.

- Application de méthodes de la fonctionnelle densité, principalement à des modèles où l'intérieur du solide est du jellium.

- Définition pour chaque problème de surface d'un hamiltonien d'Anderson et exploitation de ce modèle.

La première méthode convient bien pour décrire des "molécules de surface", la seconde prend bien en compte les barrières électrostatiques de surface, la troisième donne facilement accès aux densités locales d'état. Chacune de ces spécialités correspond à un terrain de rencontre entre théoriciens et expérimentateurs : propriétés chimiques pour les molécules de surface, travail d'extraction pour les barrières électrostatiques, spectroscopie de surface pour les densités locales d'état.

Cependant, aucune spécialité d'une méthode ne semble inaccessible aux autres approches. Dans tous les cas, le modèle de surface traité est très rudimentaire, de sorte que la question de savoir si le traitement peut réellement s'appeler *ab initio* devient secondaire. La situation est donc très ouverte.

Dans ces conditions, l'expérimentateur souhaite que les diverses approches soient clairement confrontées, tant en raison des concepts qualitatifs qu'elles permettent de dégager que pour les résultats quantitatifs qu'elles sont susceptibles de fournir. Or cette confrontation est certainement insuffisante.

Les difficultés

Physiciens et chimistes des surfaces

Il est clair que, en science des surfaces, les rôles de la chimie et de la physique sont également importants et difficiles à distinguer. Le Club des Surfaces reflète bien cette situation. Il en résulte que, très souvent, des chercheurs dont la formation a été trop exclusivement chimique ou physique ont à faire un effort pour compléter leurs bases. Chacun adapte sa démarche personnelle à ses goûts et ses besoins.

Cela provient de la formation initiale : les enseignements de chimie et physique des surfaces sont souvent intégrés dans des ensembles plus larges : maîtrise ou DEA de sciences des matériaux. Une enquête sur ce point serait sûrement utile.

Approche du physicien et du chimiste vers la surface

Le chimiste qui fait de la catalyse apporte une information ultrafine sur les états de liaison, le physicien fournit une information "brutale" par les techniques spectro. Une approche physico-chimique est nécessaire.

Difficulté d'avoir une convergence entre les approches microscopiques et macroscopiques d'une surface dans les études d'applications.

Autre difficulté

A quel niveau se trouve-t-on de la surface quand on procède à son étude ?

Conclusions et propositions

C'est un domaine très vaste, caractérisé par une activité foisonnante, et très difficile à appréhender en raison de ses multiples facettes, tant sur le plan théorique que dans les applications :

- surfaces liquide/gaz, liquide/liquide, solide/gaz, solide/liquide, solide/solide,

- avec la distinction entre organique et inorganique,

- les applications dans les domaines des matériaux (composites), physique de l'état solide, catalyse, métallurgie, microélectronique, électrochimie...,

- avec chaque fois des approches et l'utilisation de techniques différentes.

Quel rôle peut et doit jouer la DCP en tant que société scientifique face à cette situation ?

Cette division a été et reste en effet directement impliquée dans ce domaine. Elle a en particulier organisé de façon régulière des réunions sur ce domaine qui est un des composants de la chimie physique.

En ce qui concerne le Club Surfaces et Interfaces, il a été créé en 1984 pour répondre à un réel besoin, celui d'établir un dialogue entre spécialistes des surfaces venus d'horizons très divers (voir ci-dessus). Des liens solides s'étaient établis entre ces diverses communautés scientifiques grâce à l'ATP Surfaces et diverses actions de l'ex-DGRST. Ils permettaient de compenser les effets de cloisonnement excessif dû en partie au découpage du CNRS et d'une manière plus générale au repli de chacun dans sa propre spécialité.

Le Club Surfaces et Interfaces a pour ambition de recréer un véritable esprit "Surfaces".

Comment se situe la division "Chimie physique" par rapport aux groupes existant dans ce domaine et en particulier le Club Surfaces ?

Quels liens établir, quelles collaborations aborder, quelles actions entreprendre, sur quels thèmes, avec quels objectifs ?

Voici quelques propositions

- Effectuer un "inventaire" sur les disciplines, sur les laboratoires, sur les "verrous" tant fondamentaux que technologiques, sur les applications potentielles.

- Réaliser un numéro thématique du *JCP* sur l'électrochimie interfaciale (J. Oudar).

- La DCP avait organisé en 1981 une réunion sur les aspects macroscopiques et microscopiques de l'adhésion, lubrification et du frottement.

Il semblerait opportun d'organiser une rencontre dans 2 ans sur ce thème qui mérite d'être réactualisé, en mettant un accent sur

les matériaux composites, la réunion étant orientée sur les problèmes physico-chimiques de l'adhésion et la caractérisation des interfaces solide-solide.

- Les Journées de printemps de la division sont organisées sur des thèmes très larges afin de provoquer un rassemblement important des physico-chimistes. Ce domaine des surfaces vaste et foisonnant serait particulièrement approprié pour ces Journées qui pourraient être mises sur pied en commun avec le Club Surfaces, la division "Catalyse".

- Il est demandé à Joanny et Oudar d'examiner ces projets et de faire des propositions d'action, en particulier sur les possibilités d'une collaboration plus étroite avec le Club Surfaces.

Physico-chimie des systèmes hétérogènes

Milieus organisés, milieux dispersés, microagrégats

Ces domaines sont porteurs depuis plusieurs années, voir Journées "Prospectives DCP" de novembre 1987 et janvier 1989, et aussi le rapport prospectif sur la "Réactivité en milieux dispersés" publié par M.P. Piléni dans le *JCP* en 1987, 84, n° 9.

Bien que ces domaines demeurent très actifs, aucun développement important n'est signalé à notre réunion de janvier 1990 par rapport aux années antérieures à part deux ou trois points décrits un peu plus loin.

Il semblait donc utile de "retrouver" et signaler les domaines "qui bougeaient" lors des journées 1987 et 1989 ainsi que dans le rapport Piléni et de revoir les questions qui se posaient alors : Y-a-t-il eu, depuis ces dates, réponses à certaines de ces questions ?

Micelles, microémulsions, vésicules, liposomes, structures à canaux

c'est-à-dire, microstructures, constituées de molécules organiques amphiphiles (agents tensio-actifs).

L'effort porté ces dernières années à l'étude structurale de ces milieux organisés a permis de faire des études plus quantitatives sur la réactivité chimique ou photochimique dans ces milieux : des équipes continuent de tenter de relier la réactivité à la structure et au micro-environnement des milieux hétérogènes. Les domaines de la biophysique et de la biochimie apportent des lignes directrices : biomimer les mécanismes réactionnels des milieux vivants et tenter d'obtenir des rendements supérieurs à ceux imposés dans la nature. Mais est-ce réalisable ?

1. Micelles, microémulsions

Les études portent la réactivité des molécules qui y sont introduite et sur le changement de structure de la microphase.

Le problème important de la pénétration de l'eau dans la micelle semble réglé. Cette pénétration conditionne la localisation de la molécule réactive.

2. Liposomes

Des recherches sont en cours pour tenter de créer des modèles biomimétiques, mais ces structures sont instables et mal caractérisées.

3. Structures en canaux

On rêve de construire ces structures à partir d'agents tensio-actifs. Elles devraient avoir un potentiel intéressant pour des études de réactivité et de transferts de matière, d'électrons... !

4. Catalyse dans les micelles et les microémulsions

La vitesse des réactions peut être accrue par un facteur de 10^3 à 10^4 dans ces structures, mais on est encore loin de la vitesse des réactions enzymatiques.

Question : effets réciproques de la réactivité et de la structure de la micelle (ou microémulsion) : la structure de ces dernières induit un changement de réactivité de l'enzyme en particulier. La présence du réactif induit dans certains cas un changement de structure ?

Où en est-on sur la connaissance des mécanismes réactionnels, l'étude de modèles biomimétiques et la réalisation de "micro-réacteurs" ? (voir M.P. Piléni, Elsevier, 1989).

Où en est-on sur l'étude de la solubilisation des protéines dans des microémulsions ?

C'est un domaine qui peut avoir un potentiel important d'applications biotechnologiques

5. Polymérisation en émulsions ou microémulsions

Techniques qui devraient avoir d'intéressantes applications industrielles, latex, industrie papetière, adhésion, lubrification, car elles permettent l'obtention de polymères plus stables, de masse moléculaire élevée et une distribution plus réduite de la taille.

6. Microphases stables

Il s'agit de la mise au point de nouveaux systèmes colloïdaux avec une structure bien contrôlée et des propriétés membranaires caractéristiques, afin de réaliser des systèmes biomimétiques bien définis. Les liposomes ne répondent pas à ce but en raison de leur instabilité.

On peut noter deux approches principales pour obtenir ces microphases stables :

a/ emploi d'agents tensio-actifs possédant deux têtes polaires (bolaformes). Cette approche est très prometteuse, mais où en est-on sur les études de réactivité et de structure ?

b/ emploi d'agents tensio-actifs possédant des doubles ou des triples liaisons capables de donner des liposomes polymérisés : également très prometteur mais quels résultats ont été obtenus ?

Microparticules, micro-agrégats, clusters, cristallites métalliques

Ce domaine, toujours très porteur est actuellement étudiée selon quatre approches :

1. Formation et étude de micro-agrégats métalliques sur support : étude de leur réactivité et de leur activité catalytique, celles-ci dépendant de la dimension de l'agrégat, c'est-à-dire du nombre d'atomes de métal qui le constituent.
2. Étude par laser des petits agrégats formés en phase gazeuse par la technique des jets supersoniques (absence d'interaction avec un solvant) : les propriétés électroniques et la réactivité de ces agrégats dépendent du nombre d'atomes.
3. Production contrôlée et étude de micro-agrégats de métal ou de semi-conducteurs calibrés formés dans des microphases eau dans huile.

4. Étude des petits agrégats stabilisés par des coordinats, en particulier des éthers couronnés.

"L'étude des agrégats métalliques constitue un domaine d'intérêt grandissant. L'agrégat, cet état de la matière "entre l'atome isolé et le cristal", possède des propriétés intrinsèques qui sont cruciales dans des disciplines très variées : dynamique réactionnelle, catalyse, électrochimie, métallurgie, chimie de l'espace, sciences des surfaces. Quand ces agrégats sont très petits, il posent en effet des problèmes entièrement nouveaux du point de vue de la structure électronique et atomique, des propriétés thermodynamiques du potentiel "redox" (thèse de Mehran Mostavi, Orsay 1989).

En conclusion, bien qu'aucune découverte marquante n'ait été faite au cours des deux années antérieures, de gros progrès ont été réalisés dans l'ensemble de ces domaines. Des questions restent posées. Il convient donc que la DCP suive de très près les développements futurs.

Thèmes divers

Problème de la séparation des composés chiraux (Sebille)

Le domaine des systèmes biphasiques (émulsions, microémulsions) trouve actuellement un secteur d'application très important dans les séparations (type extraction liquide-liquide) par chromatographie centrifugationnelle (ccc : Counter Current Chromatography).

Ceci est amplifié par les besoins de techniques séparatives *préparatives* de composés chiraux. C'est un problème crucial pour les industries pharmaceutiques en raison de la toxicité éventuelle de l'autre isomère : il existe une législation à ce sujet.

On peut améliorer la séparation par l'addition d'un tiers corps. Il est signalé qu'il n'existe pas de démarche rationnelle pour le choix des matériaux pour ces chromatographies ;

Il est intéressant de noter que lors de leurs journées prospectives respectives les divisions "Chimie organique" et "Chimie analytique" avaient marqué toute l'importance de ce problème de séparation.

Par ailleurs sont signalés les travaux ayant trait à l'élaboration *d'empreintes moléculaires* capables de garder des cavités chirales qui peuvent reconnaître sélectivement un énantiomère (pas de réalisations effectives jusqu'à ce jour).

Le rôle de la *modélisation moléculaire* serait sûrement déterminant à cet égard.

Matériaux lamellaires (Legrand)

Le domaine des composés d'insertion de graphite présente une activité plus réduite du fait de la reconversion d'un certain nombre de chercheurs vers les nouveaux supraconducteurs. Un congrès est prévu en France en 1991. L'intérêt demeure pour la recherche de nouvelles synthèses (composés ternaires). Les composés lamellaires (graphite-halogénures) présentant un magnétisme bidimensionnel retiennent toujours l'intérêt des physiciens. Les chalcogénures ont toujours un bon développement.

On peut orienter des réactions en insérant les composés réactifs.

Ordre et désordre (Szwarc)

Plusieurs orientations des axes de recherche se dessinent :

1. *Dépôt de substances sur les surfaces*

Exemple : étude de CO sur surface de graphite (Osaka) : l'ordonnement empêche le blocage de certains mouvements à l'état solide (T^2 disparaît),

2. *Études théoriques sur l'incidence de contraintes locales sur l'ordre et le désordre*

3. *Rôle de la surface sur les fusions*

Quels sont les moyens qui seraient nécessaires pour ces recherches ?

- Besoin de moyens d'étude thermodynamiques précis (il y a trois calorimètres adiabatiques en France).
- Besoin de plus de travaux sur les matériaux désordonnés.
- Besoin d'appareillage de rayons X (4 cercles), application au désordre moléculaire et aux milieux biologiques.
- Techniques RMN : c'est la méthode qui donne le plus de renseignement pour l'étude du désordre dynamique (en relation avec le désordre structural).
- Le rayonnement synchrotron devrait beaucoup apporter, ainsi que les techniques de neutrons.

Deux domaines devraient être mieux pris en compte par la SFC et en particulier la DCP

- la chimie alimentaire : travaux menés par l'INRA ou l'industrie (BSN, Nestlé),
- l'environnement.

L'activité de la recherche française dans ce domaine n'est pas en pointe. On note toutefois des progrès très sensibles au cours des dernières années, grâce notamment à la mise en place de plusieurs actions incitatrices par les pouvoirs publics et par la CEE. La participation française est d'ailleurs tout à fait honorable dans le programme CEE-Environnement.

Il faut mentionner aussi l'apport de l'ORSTOM.

La DCP qui a été active dans ce domaine, par elle-même et avec la FECS, devrait prendre l'initiative d'une nouvelle réunion sur cette discipline très vaste qui comporte de nombreux aspects : eaux (souterraines, rivières, océans), sols, sédiments... avec des approches variées : chimie analytique, géochimie, biochimie,

différentes branches de la physique, modélisation à l'échelle globale...

Lesclaux est prêt à y participer sur les questions concernant l'atmosphère.

Conclusions

Cette journée doit devenir de plus en plus, pour la division, le lieu d'information mutuelle, de réflexion et de confrontation entre les spécialistes de la chimie physique. Elle doit permettre d'élaborer des projets et d'orienter ainsi les activités de la DCP.

Il faut, toutefois noter que certains domaines de la chimie physique n'ont pas été présentés lors de cette journée. Il y a des raisons diverses à cela. L'une d'entre elles, qu'il convient de prendre en compte attentivement, est la création et le développement de groupes spécialisés, internes ou externes à la SFC, affiliés ou non à la division (voir l'*encadré*). Ces groupes, qui traitent cha-

cun d'une discipline de la chimie physique, ont leur vie propre et rassemblent des communautés de scientifiques le plus souvent très dynamiques.

Le problème de la coopération et de la coordination de ces groupes et de la division "Chimie physique" est aujourd'hui clairement posé. Il est incontestable que leur participation à la Journée "Bilan prospective" de la division serait très importante pour tous les partenaires. Cet aspect de la vie de la SFC devra être pris en compte pour la prochaine réunion.

Inventaire de la chimie physique

Les domaines de la chimie physique

Groupements existants (clubs, divisions, sociétés, groupes thématiques de la SFC)

Adhésion, frottements	
Biophysique	SFB
Carbone	GFEC (Groupe Français d'Étude des Carbones)
Catalyse	GECAT et division "Catalyse"
Chimie organique physique	Groupe Réactivité et Mécanismes en Chimie Organique
Chimie théorique	Groupe Informatique et Chimie
Chromatographie	Division "Chimie analytique"
Cinétique	Groupe Réactivité et Mécanismes en Chimie Organique et Groupe de Cinétique et Photochimie en Phase Gazeuse
Electrochimie	Division "Chimie analytique", Groupe Electrochimie (? en cours)
Insertions, composés lamellaires	Groupe des Composés d'Insertion
Interface liquide	Club Surfaces et Interfaces
Milieus organisés, colloïdes	
Neutronique, dynamique moléculaire	
Photochimie	Groupe Français de Photochimie
Polymères	GFP
RMN/RPE	GERM, GARPE
Solides divisés	
Spectroscopies	Société Française de Spectrométrie de Masse
Spectroscopie de vibration	Groupe de Spectroscopie de Vibration
Surfaces	Club Surfaces et Interfaces
Théories des liquides, solutions	
Thermodynamique	Groupe de Thermodynamique et Diagrammes de Phases
Transferts d'énergie, collisions	

Stage de Pharmacochimie

Dans le cadre de la Formation Permanente de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris, un stage de Pharmacochimie est organisé sous la responsabilité du Professeur Andrée Marquet.

Cet enseignement, qui s'adresse à des chimistes, docteurs, ingénieurs ou assimilés, se déroulera au cours du *dernier trimestre* 1991 à partir du lundi 23 septembre, en six séances de deux jours consécutifs, espacées de deux semaines. Son but est d'initier les chimistes organiciens à un certain nombre de concepts modernes qui sous-tendent la conception de nouvelles molécules à activité pharmacologique.

Programme

- Principes de recherche du médicament.
- Bases biochimiques du mode d'action des drogues au niveau enzymatique (notions de base, réaction enzymatique, coenzymes, inhibiteurs...).
- Bases biochimiques du mode d'action des drogues au niveau récepteur (structures et propriétés des membranes cellulaires, récepteurs).
- Notions de pharmacocinétique et de ciblage.
- Les médicaments du système nerveux central.
- Les antibactériens.
- Pharmacologie du système cardiovasculaire.

Pour ces deux stages, *renseignements administratifs et inscriptions* : Formation Permanente, Paris VI, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 44.27.58.49 – 44.27.58.50.

Renforcements techniques et pédagogiques : S. Lavielle, Laboratoire de Chimie Organique Biologique, Université P. et M. Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 44.27.55.64.

Fiches catalyse

A l'intérieur de la division "Catalyse", *L'Actualité Chimique* a commencé en 1987 la publication d'un ensemble de fiches qui, dans une forme claire et concise, font le point sur les divers aspects des phénomènes catalytiques et sur leurs applications industrielles.

A ce jour, 26 fiches sont parues :

1. Clusters hétérométalliques.
2. Les zéolithes et tamis moléculaires synthétiques.
3. La désulfuration des fractions pétrolières : l'HDS.
4. Synthèse industrielle de l'acide acétique par carbonylation du méthanol.
5. Les procédés Dimersol et Alphabutol.
6. La carbonylation de l'acétate de méthyle.
7. Les zéolithes naturelles.
8. Procédé et catalyse Claus.
9. Le craquage catalytique en lit fluide.
10. Époxydation des oléfines par hydroperoxydes d'alkyle.
11. Traitement catalytique des gaz d'échappement.
12. Supports en alumine – procédés de fabrication.
13. Ligands et complexes.
14. Ligands et catalyse.
15. Catalyse Ziegler-Natta.
16. Texture et structure des catalyseurs par l'image.
17. Microscopie analytique (composition des catalyseurs à l'échelle nanométrique).
18. Les mesures de surface et de porosité.
19. La réduction catalytique sélective des oxydes d'azote.
20. Synthèse de l'acrylonitrile.
21. Synthèse de l'acétate de vinyle monomère.
22. Addition de composés à méthylène actif sur des diènes conjugués.
23. L'hydrodésazotation des fractions pétrolières : l'HDN.
24. Hydroformylation en milieu biphasique.
25. La désactivation par cokage des catalyseurs métalliques.
26. La désactivation par cokage des catalyseurs zéolithiques.

Une nouvelle fiche paraît dans ce numéro de *L'Actualité Chimique* :

27. Purification du propylène par hydrogénation sélective.

Ces fiches sont disponibles à la Société Française de Chimie au prix unitaire de 20 F TTC.

Travaux pratiques pour les élèves de math sup réalisés dans un laboratoire de recherche universitaire : mécanismes réactionnels et cinétique

C. Carré*
R. Tupinon**
D.J. Lougnot*

De nombreux travaux effectués au Laboratoire de photochimie générale de Mulhouse sont consacrés tant à l'étude en temps réel des états excités des composés photosensibles qu'à celle des milieux photopolymérisables. Une connaissance approfondie des mécanismes réactionnels mis en jeu apporte des informations très utiles sur le plan fondamental. Ceci permet de proposer des systèmes chimiques plus performants et débouchant sur des applications développées dans le cadre de contrats industriels.

C'est en 1985 que le CNRS lança l'opération « 1000 classes-1000 chercheurs » pour encourager l'ouverture des laboratoires aux lycéens. Par ailleurs, il est souvent reproché aux classes préparatoires de privilégier la connaissance théorique sur l'expérience [1]. Pourquoi alors, dans l'état d'esprit de l'opération CNRS, ne pas s'adresser aux classes de Sup ou Spé pour leur donner une autre vision de la pratique expérimentale ?

Cet objectif est à l'origine de deux travaux pratiques destinés aux élèves du lycée Schweitzer de Mulhouse et organisés au Laboratoire de photochimie générale. Il s'agit d'illustrer le cours de cinétique chimique de mathématiques supérieures, tout en donnant aux étudiants la possibilité de découvrir le monde de la recherche.

I. Quel est l'objectif pédagogique ?

Le programme de cinétique chimique de mathématiques supérieures doit permettre aux élèves d'acquérir les notions de base sur les mécanismes réactionnels (décomposition en actes élémentaires, approximation de l'état stationnaire, intermédiaires réactionnels...) [2]. Ce cours reste trop souvent abstrait en dépit du fait qu'il est explicitement demandé aux enseignants d'illustrer ces notions par des exemples concrets tirés de la chimie organique.

Un mécanisme réactionnel est généralement décrit comme une succession de processus élémentaires, basés sur des hypothèses permettant de lui associer une vitesse de réaction en accord avec

l'expérience. Cette approche apparaît souvent artificielle, car elle donne l'impression de postuler chaque étape à partir de considérations purement théoriques. Ce n'est pas l'enseignant qui est en cause, car il ne peut que décrire ces manipulations et proposer comme support expérimental des tableaux de résultats tirés d'un manuel de cours. De telles expériences supposent l'emploi de moyens très sophistiqués qu'il est difficilement imaginable de mettre en œuvre dans le cadre des travaux pratiques de lycée ou même des préparations à l'agrégation. D'autre part, la description d'un mécanisme fait intervenir des intermédiaires réactionnels. Ceux-ci apparaissent souvent comme des objets artificiels et parfois « suspects » dont la réalité est un peu mystérieuse dans l'esprit des élèves [3]. Les enseignants n'ont pratiquement rien à leur disposition pour montrer que ces espèces existent réellement.

Une solution à ce problème consiste à se tourner vers les laboratoires de recherche des universités qui ont le matériel nécessaire à la mise en place de manipulations susceptibles d'illustrer le cours de cinétique. Ceci peut sembler à première vue difficile à organiser mais n'est pas impossible puisque, depuis trois ans, une telle expérience fonctionne à Mulhouse. Elle se présente pour les élèves sous forme d'un TP classique de 2 heures. Le texte qui leur est distribué est rédigé en fonction du programme et de leurs connaissances générales. Le but et les bases théoriques de l'expérience sont exposés aux cours d'une séance préliminaire d'une heure. A cette occasion, les étudiants visitent les laboratoires de recherche. Ils effectuent ensuite les manipulations décrites par groupe de quatre, en compagnie d'un chercheur CNRS. Ils préparent eux-mêmes les échantillons, manipulent les dispositifs de spectroscopie et, après avoir trouvé la mise en équation du problème, assurent le traitement des résultats [4].

Le cours de cinétique chimique trouve ainsi un support concret que ne donnent pas les exercices habituels. Ces travaux pratiques permettent aussi de prendre conscience du rôle déterminant que jouent les moyens informatiques dans la gestion des instruments de recherche et les techniques statistiques dans l'exploitation des

(*) École Nationale Supérieure de Chimie, Laboratoire de photochimie générale, 3 rue Alfred-Werner, 68093 Mulhouse Cedex.
(**) Lycée Albert-Schweitzer, 2 boulevard de la Marne, Boîte Postale 1237, 68054 Mulhouse.

résultats expérimentaux. Les élèves sont, à l'école de chimie, en contact direct avec un chercheur et le dialogue s'établit facilement. Ainsi, les étudiants peuvent mieux apprécier ce que sont les métiers de la recherche et envisager leur avenir au-delà des années de préparation au concours d'une manière plus concrète. C'est peut-être aussi l'occasion de leur faire découvrir et de les motiver pour les carrières de la chimie.

II. Principes des expériences

Puisque le Laboratoire de photochimie générale dispose d'un équipement de spectroscopie cinétique rapide par laser [5], le premier TP propose d'effectuer une expérience qui fait intervenir une ou plusieurs étapes observables en temps réel. La réaction considérée, qui met en jeu plusieurs espèces transitoires, est la photoréduction de la benzophénone en présence d'un alcool.

Le second TP est basé sur les techniques d'enregistrement holographique qui permettent de suivre en temps réel une photopolymérisation directement en film.

1. Étude d'une photoréduction par spectroscopie cinétique laser

L'expérience décrite a pour but d'étudier les intermédiaires mis en jeu dans la photoréduction de la benzophénone (BP) par le méthanol (RH) [6].

Les étapes du mécanisme réactionnel sont les suivantes :

- | | |
|--|--|
| (1) BP → BP* | excitation photochimique |
| (2) BP* → BP | désactivation de l'état excité |
| (3) BP* + RH → BPH [•] + R [•] | photoréduction |
| (4) BPH [•] + R [•] → BPH ₂ et R ₂ | désactivation des espèces intermédiaires |

En pratique, l'expérience consiste à visualiser les espèces BP*, BPH[•] et à étudier les étapes (2) et (3) du mécanisme pour en déterminer les constantes de vitesse. En utilisant le fait que les échelles de temps de vie de BP* (submicroseconde) et BPH[•] (milleseconde) sont très différentes, on peut observer de manière indépendante les cinétiques d'évolution de ces deux espèces. Cette expérience utilise une technique de pointe dont sont dotés seulement quelques laboratoires universitaires : la *spectroscopie cinétique par laser*. Elle permet de suivre l'évolution temporelle de la concentration des espèces transitoires par l'intermédiaire de leur absorption propre et, par là, d'étudier leurs cinétiques de désactivation ou de réaction. La présentation détaillée du TP fait l'objet d'une publication qui paraîtra dans l'un des prochains numéros du *Bulletin de l'Union des Physiciens*.

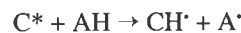
2. Application des techniques d'enregistrement holographique à l'étude d'un système photopolymérisable

La seconde manipulation, basée sur la *spectroscopie holographique*, propose d'étudier une photopolymérisation en film. Le support sensible considéré fait actuellement l'objet d'applications originales dans le domaine de l'holographie et qui sont développées par le laboratoire en collaboration avec les opticiens [7].

2.1. Le système photopolymérisable

Le milieu réactionnel est constitué d'un colorant (C), d'une amine (AH) et d'un monomère (M).

C'est sous l'action de la lumière que le système polymérise. Les photons incidents sont absorbés par le colorant qui passe dans un état excité (C*). C* peut revenir à l'état fondamental ou réagir avec l'amine qui, ici, intervient en tant que donneur d'atome d'hydrogène :



Le radical A[•] peut, ensuite, amorcer la polymérisation du monomère qui est une réaction radicalaire en chaîne. Le schéma réactionnel est le suivant :

- **Création des espèces actives et amorçage :**

- (1) $C \xrightarrow{h\nu} C^*$
- (2) $C^* \rightarrow C$
- (2') $C^* + O_2 \rightarrow C + O_2^*$
 $O_2^* + A \rightarrow \text{peroxydes}$
- (3) $C^* + AH \rightarrow CH^{\bullet} + A^{\bullet}$
- (4) $2 CH^{\bullet} \rightarrow C + CH_2$
- (5) $A^{\bullet} + M \rightarrow AM^{\bullet}$

- **Propagation :**



- **Terminaison :**

- (7) $AM_p^{\bullet} \rightarrow$ piégeage des espèces radicalaires dans les mailles de l'édifice tridimensionnel
- (8) $AM_n^{\bullet} + AM_p^{\bullet} \rightarrow AM_{n+p}A$

2.2 Principe de la méthode optique d'analyse

2.2.1 Interférence de deux ondes planes

Lorsque deux ondes cohérentes et de même fréquence se superposent en un point M, il y a interférence. L'amplitude résultante dépend des caractéristiques respectives des deux ondes incidentes. Si elles sont en phase au point considéré, l'amplitude est maximale. Si elles sont en opposition de phase, l'amplitude est minimale.

Dans le cas particulier où les ondes sont planes, symétriques, de même intensité (I) et que les angles d'incidence par rapport au plan (O,x,y) sont θ et $-\theta$ (figure 1), l'intensité lumineuse en M de coordonnées (x,y,z) est donnée par :

$$I(x,y,z) = 2I \left(1 + \cos \left(\frac{4\pi}{\lambda} x \sin \theta \right) \right)$$

où λ est la longueur d'onde. $I(x,y,z)$ est une fonction sinusoïdale de x, indépendante de y et z. L'interfrange (Λ) est la distance qui sépare deux maximums ou minimums consécutifs :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

2.2.2 Création d'un réseau dans la matrice photopolymérisable

Lorsqu'un échantillon photopolymérisable est placé dans le champ d'interférence, il est soumis à une répartition sinusoïdale en intensité lumineuse ($I(x,y,z)$). Dans les régions correspondant aux franges d'intensité maximale, il y a réaction chimique : les photons incidents induisent localement la polymérisation du support. L'apparition des chaînes polymères se traduit par une

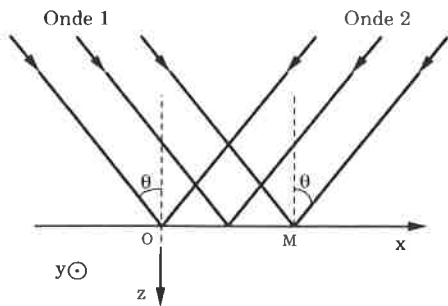


FIGURE 1. - Définition des axes Ox, Oy et Oz et de l'angle d'interférence.

variation d'indice de réfraction (Δn) dans ces zones (monomère et polymère ne sont pas caractérisés par le même indice). En revanche, dans les franges d'intensité faible, il n'y a pas réaction.

Si la réponse du matériau est linéaire (taux de polymérisation inférieure à 10 %), l'indice de réfraction du milieu est alors une fonction sinusoïdale de l'abscisse du point considéré (figure 2). Cette modulation correspond à la formation d'un réseau dans la matrice. Son épaisseur étant très supérieure à celle de l'interfrange ($50 \mu\text{m}$ pour une interfrange de 1 à $2 \mu\text{m}$) : le réseau est épais. Il diffracte la lumière, mais lorsqu'il est traversé par un rayon lumineux, la figure obtenue est différente de celle observée pour les réseaux linéés plans couramment étudiés [8].

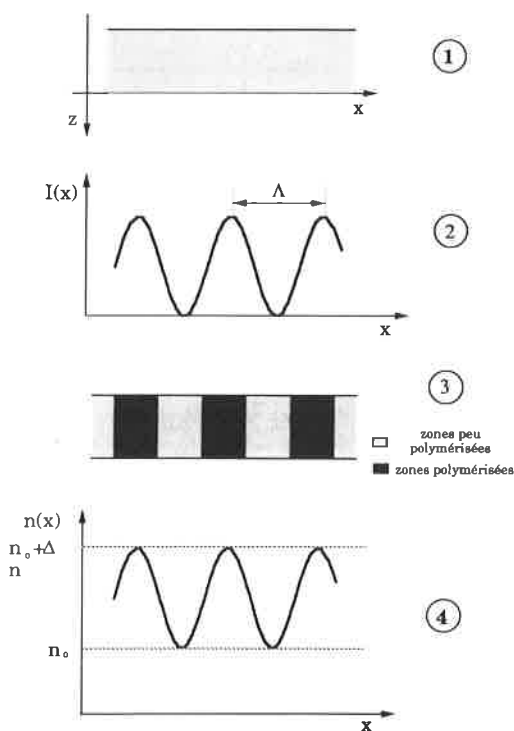


FIGURE 2. - Principe d'enregistrement d'un réseau sinusoïdal dans une matrice photopolymérisable :

- 1 - matrice avant irradiation,
- 2 - figure d'interférence incidente :

$$I(x) = 2I \left(1 + \cos \frac{2\pi x}{\Lambda} \right)$$

- 3 - matrice après irradiation,
- 4 - modulation d'indice de réfraction créée dans le matériau (n_0 = indice de réfraction du monomère).

2.2.3 Lecture du réseau et montage expérimental

Si une onde lumineuse traverse le réseau, les propriétés de l'onde sont modifiées : c'est l'opération de lecture. Il y a diffraction et un nouveau faisceau apparaît dans la direction $-\psi$ par rapport à l'axe Oz, si ψ est l'angle d'incidence du faisceau de lecture (figure 3).

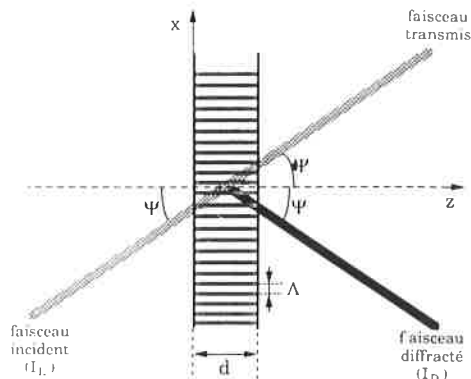


FIGURE 3. - Faisceaux transmis et diffractés par un réseau épais ($d > 10 \Lambda$).

L'intensité du faisceau diffracté est maximale si ψ vérifie la relation:

$$2 \Lambda \sin \psi = \lambda_L$$

où λ_L est la longueur d'onde de lecture. Le rendement de diffraction (η) qui caractérise le réseau est défini par le rapport de l'intensité du faisceau diffracté (I_D) sur celle du faisceau de lecture incident (I_L) [9] :

$$\eta = \frac{I_D}{I_L}$$

Écriture et lecture du réseau peuvent être effectuées simultanément si le faisceau de lecture ne perturbe pas la polymérisation du support (les photons de lecture ne doivent pas être absorbés par le système chimique considéré) (figure 4). Au début de l'expérience, il n'y a pas de faisceau diffracté, car le réseau n'existe pas encore. Au fur et à mesure qu'il se forme dans la matrice, l'intensité du faisceau diffracté augmente et est mesurée par une photodiode reliée à un enregistreur graphique. Ce montage permet de tracer la courbe du rendement de diffraction en fonction du temps et donc de suivre la formation du réseau en temps réel. Son étude permet d'accéder à des données cinétiques caractéristiques des réactions chimiques mises en jeu [8, 10].

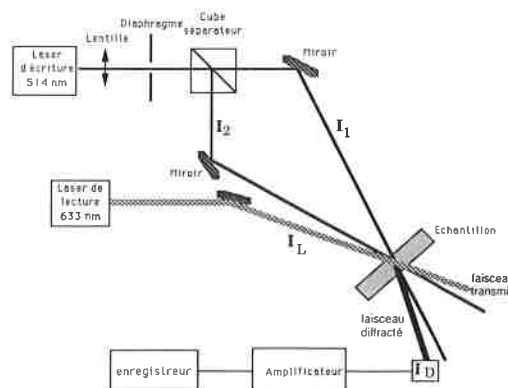


FIGURE 4. - Montage expérimental d'étude en temps réel d'un réseau dans une matrice photopolymérisable.

Le laser utilisé pour créer le réseau est un laser à argon émettant à 514 nm et celui de lecture est un laser He-Ne (633 nm). Le colorant choisi présente une bande d'absorption située entre 450 et 570 nm.

2.3 Étude expérimentale

Nous proposons aux élèves de déterminer, pour différentes compositions chimiques de la formule réactive, la vitesse de formation du réseau. Ils préparent eux-mêmes les films photosensibles obtenus par déposition d'une goutte du mélange réactionnel entre deux lames porte-objet de microscope séparées par une cale en aluminium de 30 µm.

2.3.1 Étude de courbes $\eta = f(t)$

Les courbes caractéristiques de la formation d'un réseau dans la matrice sont enregistrées pour diverses concentrations en amine (figure 5). Elles peuvent être décomposées en trois parties. La première correspond à la période d'inhibition pendant laquelle le rendement de diffraction reste nul (elle est due à la présence d'oxygène dans les échantillons préparés à l'air libre). Dans la seconde partie, le système polymérise et le réseau se construit. Finalement, le rendement de diffraction se stabilise, car le taux maximal de polymérisation est atteint.

L'interprétation qualitative des résultats expérimentaux est effectuée par les élèves à partir du schéma réactionnel proposé. La discussion est ouverte et les phénomènes, tels que la diffusion des espèces limitée ici par la viscosité initiale du milieu, sont évoqués.

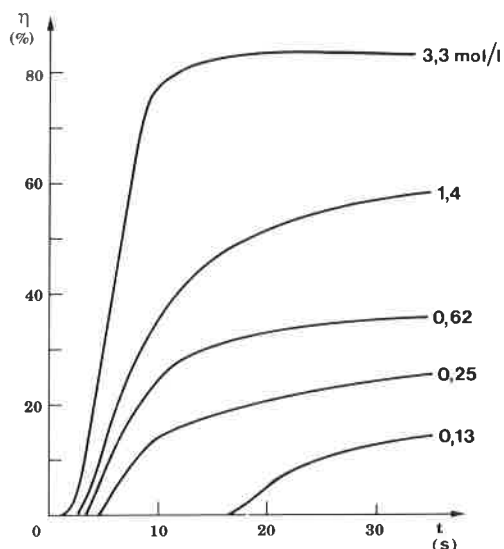


FIGURE 5. - Rendement de diffraction du réseau en fonction du temps d'irradiation pour diverses concentrations en amine dans la matrice photosensible.

2.3.2 Vitesse de formation du réseau

Plus vite se forme le réseau dans la matrice, plus vite augmente son rendement de diffraction.

L'expression théorique du rendement de diffraction d'un réseau sinusoïdal épais est donné par la relation de Kogelnik [11] :

$$\eta = \sin^2 \left[\frac{\pi (\Delta n) d}{\lambda \cos \theta} \right]$$

Tant que η est inférieure à 0,1, plusieurs approximations peuvent être introduites :

- la fonction sin est remplacée par son développement limité au premier ordre [10],
- la différence d'indice de réfraction entre zones polymérisées et celles non polymérisées (Δn) est proportionnelle au taux de polymérisation dans les zones qui ont été éclairées (τ = nombre de moles de monomère ayant réagi par unité de volume divisé par le nombre initial de moles de monomères par unité de volume) [12] :

$$\Delta n = k\tau \quad (k = \text{constante})$$

- η est expérimentalement représenté par une fonction quadratique du temps (figure 6) :

$$\eta = a^2 t^2$$

où a est une constante dépendant de la composition chimique et des conditions d'irradiation [7].

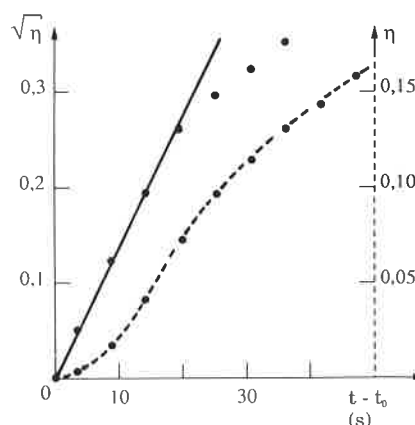


FIGURE 6. - Linéarisation de la courbe du rendement de diffraction en fonction du temps.

Les relations suivantes peuvent alors être écrites :

$$\sqrt{\eta} = a t = \left[\frac{\pi k d}{\lambda \cos \theta} \right] \tau$$

$$\text{avec } \tau = \frac{[M]_{t=0} - [M]_t}{[M]_{t=0}}$$

Soit en dérivant :

$$\frac{d\tau}{dt} = - \frac{1}{[M]_{t=0}} \frac{d[M]_t}{dt} = \left[\frac{\lambda \cos \theta}{\pi k d} \right] a$$

La vitesse de polymérisation ($-d[M]_t/dt$) est donc donnée à une constante près par la pente de la droite $\sqrt{\eta} = f(t)$ (figure 7).

La spectroscopie holographique est une méthode facilement mise en œuvre, à condition de disposer du laser adéquat, pour déterminer une vitesse de polymérisation directement dans les films. C'est à partir de l'étude des courbes de formation des réseaux dans la matrice et de celle de la vitesse de polymérisation en fonction de la concentration en amine que la composition optimale du mélange peut être définie [7]. Les étudiants vérifient, enfin, la validité des conclusions en enregistrant eux-mêmes l'hologramme d'un objet dans le support polymère.

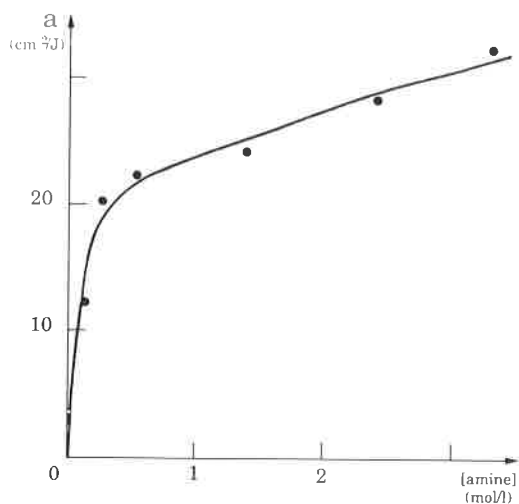


FIGURE 7. - Pente de la droite $\sqrt{\eta} = f(t)$ (déterminée pour $\eta < 0,1$) en fonction de la concentration en amine.

Conclusion

Cette collaboration est tout à fait positive sur le plan pédagogique et pratique tant en ce qui concerne les enseignants que les élèves. Une bonne coopération entre les chercheurs et le professeur de « prépa » est nécessaire car, au départ, les contraintes sont nombreuses. Il faut dans un premier temps définir un point commun entre les domaines de recherches du laboratoire et le programme des Sup ou Spé. L'expérience, une fois mise au point, doit être accompagnée d'un document destiné à guider les étudiants. Ne pas leur apporter de surcharge de travail et les faire pénétrer dans le monde actuel de la recherche tout en manipulant sont des conditions nécessaires pour assurer le succès de l'opération. Les activités habituelles du laboratoire ne sont pas perturbées si le sujet est bien choisi et si tous les emplois du temps sont bien coordonnés.

Il serait intéressant que de telles collaborations soient développées en fonction des rapports de proximité entre lycées, universités et écoles d'ingénieurs. L'investissement personnel important que requiert ce genre d'initiative, ne sera jamais un obstacle insurmontable si les partenaires sont passionnés par l'enseignement. La question qui reste ouverte est celle de savoir si un tel objectif pédagogique peut trouver place parmi les activités du chercheur CNRS.

Assurément oui. Sa mission n'est-elle pas d'abord et avant tout de s'impliquer dans la construction du monde scientifique de demain.

Bibliographie

- [1] Courtois (G.), *Le Monde*, 06.09, **1990**, 11-12 ; Compte rendu du colloque « Formation des ingénieurs chimistes. Quelle stratégie pour la France ? », *L'Actualité Chimique*, **1989**, n° 5.
- [2] *B.O.*, n° 33, 24 septembre **1987**.
- [3] Gaboriaud (R.), Lenormant (D.), *B.U.P.*, **1981**, 635, 1247.
- [4] *Le Journal du CNRS*, **1990**, 9, 24.
- [5] Fouassier (J.P.), Lougnot (D.J.), Payerne (A.), Wieder (F.), *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 135, 30.
- [6] Turro (N.J.), « Modern Molecular Photochemistry », The Benjamin Cummings, **1978**.
- [7] Carré (C.), Lougnot (D.J.), *J. Optics*, **1990**, 21 (3).
- [8] Carré (C.), Lougnot (D.J.), Fouassier (J.P.), *Macromolécules*, **1989**, 22, 791 ; Fouassier (J.P.), Carré (C.), Lougnot (D.J.), SPIE, *Photopolymer Device Physics, Chem. and Appl.*, **1990**, 1213, 201 ; Tomlinson (W.J.), Chandross (E.A.), *Adv. Photochem.*, **1980**, 12, 201.
- [9] Collier (R.), Burckhardt (C.B.), Lin (L.H.), « Optical Holography », Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich Pub., **1971**.
- [10] Braüchle (C.), Burland (D.M.), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1983**, 22, 582.
- [11] Kogelnik (H.), *Microwaves*, **1967**, 6 (11), 68 ; Kogelnik (H.), *Bell. Syst. Tech. J.*, **1969**, 48, 2909.
- [12] Lorimer (J.W.), *Polymer*, **1972**, 13, 46 et 274.



1st International Symposium on Automation, Robotics and Artificial Intelligence applied to Analytical Chemistry

Congress Center, Montreux, Switzerland

February 26-28, 1992

Scientific committee

J. van der GREEF,	TNO and University of Leiden, NL	(Chairman)
G. W. KRAMER,	NIST, Gaithersburg MD, USA	
D. L. MASSART,	Vrije Universiteit Brussel, B	
R. D. Mc DOWALL,	Wellcome Research Lab., Beckenham, UK	
C. MORDINI,	Rhône-Poulenc, Courbevoie / Paris, F	

Secretariat

SCITEC SA, Av. de Provence 20, CH-1000 Lausanne 20, Switzerland	Phone : + 41-21-24 15 33
Dr. A. Donzel	Fax : + 41-21-24 15 49

Topics

This first International Symposium will deal with all areas of Laboratory Automation, Robotics and Artificial Intelligence used mainly in new developments in Instrumentation and Applications to (micro)biological, pharmaceutical, biotechnological and environmental samples. Emphasis will be placed on QA/QC procedures.

Topics on areas such as Expert Systems and Experimental Design will be introduced by plenary and keynote lecturers followed by research presentations and posters.

An Instrument Exhibition will take place in a room adjacent to the conference room. Applications will be displayed by the Instrument Manufacturers and users.

Scientists interested in giving a research lecture or a poster presentation are requested to send an abstract of no more than 200 words to the Chairman no later than September 15, 1991 :

Prof. J. van der Greef, TNO, P.O. Box 360, 3700 AJ Zeist, The Netherlands
Phone : + 31 3404 44144, Fax : + 31 3404 57224

Preliminary Registration to be sent to :

SCITEC SA

Av. de Provence 20
 CH-1000 Lausanne 20
Switzerland

<u>Phone</u> :	+ 41-21-24 15 33
<u>Fax</u> :	+ 41-21-24 15 49

Name and title :

Organization :

Address :

Phone : **Fax :**

- Please send me the second circular (October 1991)
- I plan to attend this 1st Symposium on Automation, Robotics and Artificial Intelligence applied to Analytical Chemistry
- I wish to present a research lecture / poster with the title :

.....

INFORMATIONS GÉNÉRALES

Le Grand Prix SFC/SCI de Chimie Industrielle

Partant de la constatation que la discrétion qui entoure les recherches menées dans l'industrie, constituant généralement un obstacle au choix des chercheurs industriels comme lauréats des différents prix décernés dans le domaine de la recherche chimique, la Société Française de Chimie (SFC) et la Société de Chimie Industrielle (SCI) se sont associées pour créer le Grand Prix SFC/SCI de Chimie Industrielle.

D'un montant de 20 000 FF, il est destiné à récompenser un chercheur de l'industrie qui s'est particulièrement signalé au cours de sa carrière par l'importance de sa contribution au succès des recherches menées dans son entreprise.

Pour faciliter le choix des lauréats, il a été convenu de retenir, chaque année, un domaine particulier de la chimie industrielle.

Pour l'année 1991, le domaine retenu pour le Grand Prix de Chimie Industrielle est à nouveau l'analyse, le prix n'ayant pas été décerné en 1990.

Les dossiers de candidature sont à adresser, avant le 1^{er} juillet 1991, aux secrétariats des deux associations :

- Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

- Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris.

Ces dossiers rapporteront, en quatre pages dactylographiées maximum, les travaux originaux réalisés par les candidats dans le domaine de l'analyse prise dans son sens le plus large (de l'analyse de mélanges complexes au laboratoire à la mise au point d'appareillages d'analyse en ligne dans les installations industrielles). Ils insisteront sur les applications qui en ont été faites et sur les progrès qu'ils ont permis de réaliser.

Vers de nouvelles batteries

Le développement industriel d'un véhicule électrique performant dépend essentiellement de la mise au point d'un générateur électrochimique capable d'emmagasiner des quantités importantes d'électricité. Une solu-

tion au problème de stockage, connue depuis longtemps, est l'accumulateur au plomb découvert par Planté il y a plus de cent ans. D'autres systèmes plus performants tels que les accumulateurs nickel-fer, nickel-zinc, air-aluminium, air-fer ou chlore-zinc ont été étudiés, mais les progrès de la technologie de l'accumulateur au plomb font que ce dernier reste compétitif.

Plus la puissance débitée par ces batteries est importante, plus les pertes énergétiques deviennent élevées : elles se traduisent par un fort échauffement, mal supporté. D'où l'idée d'utiliser des générateurs pouvant fonctionner à haute température.

Cette augmentation de température présente l'avantage d'accélérer fortement les vitesses des réactions électrochimiques et donc d'augmenter le rendement.

Le laboratoire de l'université Paris VI associé au CNRS (URA 430) « propriétés physico-chimiques des électrolytes » étudie les électrolytes susceptibles de fonctionner à hautes températures : ils ne contiennent ni eau, ni d'autres solvants, mais du sel ou des mélanges de sels fondus sous l'action de la chaleur. Outre leur grande stabilité à la température, ces milieux ont l'avantage de présenter une grande conductivité électrique, ce qui les rend particulièrement aptes à assurer le passage des courants intenses nécessaires à l'obtention de fortes puissances.

Le principe de fonctionnement de ces appareils est relativement simple. On utilise l'énergie de la réaction d'un métal avec un oxydant tel que le soufre. Le métal constitue l'anode du générateur. Pendant le fonctionnement, les atomes métalliques sont oxydés en ions chargés positivement en libérant un ou plusieurs électrons collectés sur l'anode qui constitue donc le pôle négatif de la batterie. Sur l'autre borne, une réaction de réduction est utilisée, par exemple celle de la transformation des atomes de soufre en ions sulfures chargés négativement.

On opère à des températures de l'ordre de 350 °C, en utilisant des métaux alcalins très réactifs, sodium ou lithium. Il est alors nécessaire d'éviter certains phénomènes parasites comme la combinaison directe du métal et de l'oxydant. Dans le cas du sodium, on est amené à intercaler entre les compartiments anodique et cathodique une paroi semi-perméable ne permettant que le passage des ions sodium.

Le sodium liquide à la température de fonctionnement est placé dans un tube fermé constitué par une céramique semi-perméable. Ce tube qui forme le pôle négatif est immergé dans un bain de polysulfures de sodium c'est-à-dire un

mélange de sulfure de sodium et de soufre. Le collecteur formant la borne positive est un feutre de graphite placé dans le bain de polysulfures.

Avec ce dispositif on obtient une batterie dont la densité énergétique est environ 180 Wh/kg soit cinq fois celle de la batterie au plomb ; les essais d'endurance indiquent la possibilité d'effectuer de l'ordre de 6 000 cycles de charge-décharge. La puissance spécifique de ce système peut atteindre 130 W/kg.

Des études ont été effectuées en utilisant du lithium, beaucoup plus léger, sous forme d'alliages avec l'aluminium ou le magnésium. L'électrolyte est constitué par un mélange de chlorures de lithium et de potassium. L'électrode positive est du sulfure de fer. Les performances de ce système (120 Wh/kg) sont analogues à celles du système sodium-soufre, avec une moins bonne longévité.

Dans le même domaine d'autres projets sont actuellement à l'étude qui apparaissent comme une variante du système précédent. L'électrolyte peut être un chloroaluminate de sodium fondu ce qui permet d'abaisser la température de fonctionnement à 175 °C. De même, à la place de la cathode traditionnelle au soufre, on envisage d'utiliser les couples fer-chlorure de fer ou nickel - chlorure de nickel, qui présentent une meilleure facilité de mise en œuvre.

Un nouveau matériau de construction résistant, léger et isolant

Un nouveau matériau de construction, l'Innolithe, a été conçu par l'équipe d'Yves Laurent du Laboratoire de chimie du solide et inorganique moléculaire (unité associée CNRS-université Rennes 1) à partir de verre de récupération, broyé et mélangé avec un composé azoté. Depuis 1987, une quinzaine de brevets ont été déposés par les chercheurs. En collaboration avec l'entreprise Kaolins d'Arvor, a été créée près de Lorient la société Innomat, afin de mettre au point des matériaux nouveaux à partir de substances minérales. La production à l'échelle industrielle et la commercialisation sont prévues pour 1992-1993.

C'est en étudiant le comportement à haute température des verres azotés que les chercheurs de Rennes firent une découverte insolite : le verre en fusion libère, vers 1 000 °C, l'azote sous forme gazeuse, faisant mousser celui-ci et donnant, après refroidissement, un véritable matériau expansé (jusqu'à 2 à 3 fois son volume), un peu comme un soufflé. D'où l'idée suivante : plutôt que de partir d'un verre azoté, matériau élaboré en laboratoire et donc coûteux

en temps et en énergie, autant partir de verre récupéré, du verre à bouteilles – vendu aux environs de 350 F la tonne –, broyé et auquel on ajoute un composé azoté, du nitrure d'aluminium.

Ce procédé aboutit à un matériau très résistant au cisaillement, à la traction et à la compression, ininflammable et ne dégageant pas de fumée, très bon isolant thermique et résistant à une gamme de température très large (de -260 °C à 800 °C). Sa densité varie de 0,25 à 0,50, sa porosité est de type fermé et la taille moyenne des alvéoles est de 2 à 3 mm. D'où des applications potentielles dans le domaine du bâtiment, notamment comme porte ou cloison coupe-feu.

Du point de vue de la fabrication, ce matériau est, après refroidissement, débité en blocs, « sur mesure », et le produit fini ressemble beaucoup à la pierre ponce.

Un logiciel pour les études et recherches en chimie de pointe

Cray Research, Inc. présente UniChem, un logiciel intégré, facile à utiliser, qui augmente la productivité et réduit les coûts de développement dans l'industrie chimique. Le logiciel UniChem allie la puissance et les capacités de fonctionnement en réseau des superordinateurs Cray Research avec la commodité et les possibilités de visualisation de la famille des postes de travail Silicon Graphics IRIS/4D. Il permet aux chercheurs d'étudier dans leurs bureaux des systèmes chimiques complexes à un niveau de détail tout à fait nouveau.

Pour développer UniChem, Cray Research a travaillé en étroite collaboration avec des chercheurs de grandes entreprises chimiques et pharmaceutiques, notamment du Pont, Eli Lilly and Company, Exxon Research and Engineering, 3M, Monsanto et ses filiales D. Searle, Nutra Sweet et Monsanto Agriculture. « Le résultat est un logiciel développé et essayé par des chimistes pour être utilisé par des chimistes ».

UniChem permet aux chercheurs de modéliser des systèmes moléculaires complexes, telles que molécules de médicaments, protéines, produits agrochimiques, polymères, catalyseurs, substances de technologie de pointe dans les industries chimie, pétrolière, automobile, électronique et aérospatiale. La première édition d'UniChem est destinée aux calculs de mécanique quantique moléculaire, qui constituent la base de toutes les simulations détaillées des sciences des molécules et des matières.

Le logiciel UniChem comprend deux compo-

santes essentielles :

- une série intégrée de programmes de mécanique quantique moléculaire de haute performance, qui donnent différents niveaux de précision chimique et sont basés sur des méthodes semi-empiriques, des fonctions de densité et des méthodes élémentaires ;
- une interface utilisateur graphique, perfectionnée et à manipulation directe.

UniChem peut fonctionner sur n'importe quel ordinateur Cray Research équipé du système d'exploitation UNICOS, édition 5.1 ou ultérieure. Le système UNICOS est basé sur le système UNIX V d'UNIX System Laboratories, Inc.

Atochem/L'Air Liquide : nouvelle unité de peroxyde d'hydrogène

Atochem et L'Air Liquide ont décidé de construire en Amérique du Nord une deuxième unité de production de peroxyde d'hydrogène. D'une capacité de 20 000 tonnes/an, cette nouvelle unité, dont le démarrage est prévu début 1983, représente un investissement d'environ 70 millions de dollars. Elle sera construite sur un site d'Atochem aux USA, à Portland (Oregon) ou à Tacoma (Washington) où sont situées des unités qui disposent de l'hydrogène nécessaire à la fabrication du peroxyde d'hydrogène.

L'Association Atochem/L'Air Liquide exploite déjà 3 unités : à Jarrie (en Isère) de 100 000 t/an, à Bécancour (au Québec) de 30 000 t/an et au Japon (île de Hokkaido) de 20 000 t/an.

Dow construit une unité pour la production de latex acrylique

Cette nouvelle usine, en construction sur le site de Dow à Rheinmünster (RFA), est destinée à la production de latex acrylique. Le démarrage de la première phase est prévu pour le second semestre 1992. A terme, l'usine aura une capacité de production annuelle de 45 000 tonnes d'une gamme de nouveaux styrènes acryliques, acryliques purs et latex copolymères.

Leader du marché des latex styrène butadiène, Dow dispose de sept usines en Europe et fournit une large gamme d'industries : du papier et du carton, des tapis, des peintures et enduits, des adhésifs, de matériaux de construction et des non-tissés.

Courrier des lecteurs

Suite à l'article de A. Pacault, intitulé « Olympiades et études scientifiques : une curiosité instructive », paru dans le numéro d'octobre-décembre 1990, nous avons reçu de M. Bignon, les remarques suivantes :

A propos des Olympiades nationales de la chimie (1988), je relève dans les réponses de la page 228 plusieurs erreurs qui ne sont pas toutes des coquilles.

Questions II : Comment l'oxydation catalytique des oxydes d'azote peut-elle les ramener à l'état d'azote ? Ces oxydes sont traités que si on emploie un pot à deux effets.

Même question, § d : ne pas confondre « cliquetis » et cognement. En outre, l'addition de plomb permet d'augmenter le taux de compression et d'améliorer ainsi le rendement du moteur.

L'essence sans plomb est plus chère à fabriquer et augmente la consommation. En France, ceci est masqué par l'effet des taxes.

Même question, § e : Il me semble qu'il aurait été plus précis de dire : Le plomb se dépose sur le catalyseur et le désactive. C'est moins médiatique, mais plus exact.

Question III, § a : Au second membre, le premier terme devrait être H₂O, et non H₂S.

Question V, § 3 : Si 7 315 kJ sont dégagés en 1 ms, la puissance est 7,315.10⁶ kW.kg⁻¹, et non 10³. Je pense que c'est la virgule qui est une coquille.

NDLR : Pour la réponse à la question V, c'est bien une coquille, il faut lire 7 315.10³ kW.kg⁻¹ (et non 7,315.10³ kW.kg⁻¹).

Cette rubrique est la vôtre. N'hésitez pas à envoyer à la revue vos remarques ou votre opinion.

LIVRES

Tous les Nobel de chimie

Bruno Wojtkowiak

Ouest Éditions

La liste complète des Nobel de chimie, l'exposé succinct de leurs principaux travaux réalisés dans leurs laboratoires avant ou après qu'ils aient reçu leur prix, semblent être l'approche la plus appropriée pour faire connaître les prix Nobel de chimie, et avec eux l'histoire de la chimie de notre siècle.

Cet ouvrage s'adresse à tous, aux chimistes, aux ingénieurs, aux enseignants, aux étudiants, c'est-à-dire tous ceux qui désirent apprendre dans quelles conditions et par qui ont été établies ou découvertes les règles et les synthèses les plus connues.

Le lecteur y trouvera un rappel de l'œuvre d'Alfred Nobel, son testament, la liste alphabétique et par année des lauréats, la biographie des Nobel de chimie de 1901 à 1989 et un index alpha-thématique indicatif.

Compte rendu de la 22^e Olympiade internationale de la chimie

Cette 22^e Olympiade internationale de la chimie s'est déroulée du 8 au 17 juillet 1990 à Paris. Le comité organisateur vient de faire paraître le compte rendu de cette manifestation où l'on peut trouver, en particulier, la liste des participants, les cérémonies d'ouverture et de fermeture, les sujets et les corrigés, les résultats et les visites qui ont suivies.

Ministère de l'Éducation nationale, 1, rue d'Ulm, 75005 Paris.

Liquid Transport Processes in Polymeric Materials

Modeling and Industrial Applications

J.M. Vergnaud

Prentice Hall

Les polymères occupent une place de plus en plus grande, et très souvent ils sont en contact avec des liquides : aliments, sang, solvants.

Des transferts de matière entre le liquide et le polymère apparaissent, souvent contrôlés par diffusion, et il est d'un intérêt majeur de les connaître. D'autre part, la connaissance de ces transferts de liquide ouvre un débouché à ces polymères pour permettre leur utilisation dans des domaines très divers : médicament à libération contrôlée, agriculture.

L'ouvrage est divisé en 3 parties : dans la première partie, le traitement mathématique de la diffusion des liquides dans les polymères est abordé, en considérant différentes formes : plaques minces, cylindres courts et longs, sphères. Les solutions analytiques existent uniquement dans les cas simples : constante diffusivité, conditions initiales et conditions aux limites simples.

La seconde partie est consacrée à l'analyse numérique et à la modélisation des transferts de liquide lorsque le problème est plus complexe : diffusivité variant avec la concentration, conditions initiales et conditions aux limites très diverses.

Enfin, dans la troisième partie, des résultats originaux ou publiés par l'auteur sont décrits avec différentes applications industrielles. Des polymères sont ainsi utilisés comme matrice pour libérer le médicament dans l'estomac avec une vitesse contrôlée et avec un effet retard. Des résultats identiques sont obtenus en agriculture, et les insecticides libérés très lentement. Les élastomères sont aussi considérés, ainsi que le séchage des peintures. Enfin, la modélisation des transferts de vapeur d'eau avec les matériaux en bois sont abordés. Les problèmes des transferts de plastifiant entre le PVC plastifié et le sang sont modélisés.

Vient de paraître

Atoms in molecules : a quantum theory, par R.F.W. Bader.
Relié, 456 p.
Oxford University Press, 1990.

Bonding and structure. Structural principles in inorganic and organic chemistry, par N.W. Alcock.
Relié, 321 p.
Ellis Horwood, 1990.

Multiple bonds and low coordination in phosphorus chemistry, par M. Regitz, O.J. Scherer.
Relié, 496 p.
Georg Thieme Verlag, 1990.

Thermodynamique des états de la matière, par P. Papon, J. Leblond.
580 p.
Herman Éditeurs des Sciences et des Arts.

Radical ionic systems. Properties in condensed phases, sous la direction de A. Lund, M. Shitani.
Relié, 488 p.
Kluwer Academic Publishers Group, 1991.

Chimie des solutions (collection Infochimie), par M. Roche, J. Desbarres, C. Colin, A. Jardy, D. Bauer.
368 p.
Technique et Documentation, 1990.

Electron crystallography of organic molecules, par J.R. Fryer, D.L. Dorset.
Relié, 392 p.
Kluwer Academic Publishers Group, 1990.

An introduction to peptide chemistry, par P.D. Bailey.
238 p.
Wiley, 1990.

Alkaloids : Chemical and biological perspectives (vol. 7), sous la direction de S.W. Pelletier.
Relié, 625 p.
Springer-Verlag, 1990.

Perspectives in biochemistry (vol. 2), sous la direction de H. Neurath.
Broché, 300 p.
American Chemical Society, 1991.

Selective fluorination in organic and bioorganic chemistry, sous la direction de J.T. Welch.
Relié, 215 p.
American Chemical Society, 1991.

Preparative polar organometallic chemistry (vol. 2), par L. Brandsma.
Broché, 239 p.
Springer-Verlag, 1990.

Essentials of molecular photochemistry, par A. Gilbert, J. Baggott.
Broché, 552 p.
Blackwell Scientific Publications, 1991.

Nucleic acids in chemistry and biology, par G.M. Blackburn, M.J. Gait.
Relié, 460 p.
Oxford University Press, 1990.

Enzymes in biomass conversion, sous la direction de G.F. Leatham, M.E. Himmel. Relié, 536 p. American Chemical Society, 1991.

Interactions of food proteins, sous la direction de N. Parris, R. Barford. Relié, 304 p. American Chemical Society, 1991.

Sweeteners. Discovery, molecular design and chemoreception, sous la direction de D.E. Walters, F.T. Orthoefer, G.E. Dubois. Relié, 352 p. American Chemical Society, 1991.

Biological trace element research. Multidisciplinary perspectives, sous la direction de K.S. Subramanian, G.V. Iyengar, K. Okamoto. Relié, 445 p. American Chemical Society, 1990.

Chromatographic analysis of alkaloids, par M. Popl, J. Fähnrich, V. Tatar. Relié, 664 p. Marcel Dekker, 1990.

Handbook of photon-interaction coefficients in radioisotope-excited X-Ray fluorescence analysis, sous la direction de O.S. Marenkov, N.I. Komyak. 225 p. Nova Science Publishers, 1990.

Modern NMR techniques and their applications in chemistry, sous la direction de A.I. Popov, K. Hallenga. Broché, 680 p. Marcel Dekker, 1991.

Spectroscopic and diffraction techniques in interfacial electrochemistry, sous la direction de C. Gutiérrez, C. Melendres. Relié, 494 p. Kluwer Academic Publishers.

Immunoassays for trace chemical analysis. Monitoring toxic chemicals in humans, food and the environment, sous la direction de M. Vanderlaan, L.H. Shankar, B.E. Watkins, D.W. Roberts. Relié, 354 p. American Chemical Society, 1991.

HPLC in clinical chemistry, par I.N. Papadoyannis. Relié, 504 p. Marcel Dekker, 1990.

Soil Analysis. Modern instrumental techniques, 2^e édition, sous la direction de K.A. Smith. Broché, 672 p. Marcel Dekker, 1991.

Safety and loss prevention in the chemical and oil processing industries, sous la direction de C.B. Ching *et al.* Relié, 668 p. Taylor and Francis, 1990.

Naturally occurring pest bioregulators, sous la direction de P.A. Hedin. Relié, 434 p. American Chemical Society, 1991.

Insect neuropeptides. Chemistry, biology and action, sous la direction de J.J. Menn, T.J. Kelly, E.P. Masler. Relié, 254 p. American Chemical Society, 1991.

Polymer synthesis, par P. Rempp, E.W. Merrill. Relié, 344 p. Hüthig, 1990.

Polymers in solution. Their modelling and structure, par J. des Cloizeaux, G. Jannink. Relié, 944 p. Oxford University Press, 1991.

Polymer characterization. Physical property, spectroscopic and chromatographic methods, sous la direction de T. Provder, C.D. Craver. Relié, 536 p. American Chemical Society, 1990.

Surface reactive peptides and polymers. Discovery and commercialization, sous la direction de C.S. Sikes, A.P. Wheeler. Relié, 416 p. American Chemical Society, 1990.

Les plastiques techniques, par R. Primet. Relié, 80 p. Éditions Nathan Communication.

International Union of Pure and Applied Chemistry: Commission on macromolecular nomenclature, sous la direction de W.V. Metanomski. Broché, 183 p. Blackwell Scientific Publications, 1991.

Metallization of polymers, sous la direction de E. Sacher, J.-J. Pireaux, S.P. Kowalczyk. Relié, 530 p. American Chemical Society, 1990.

Les alumines et leurs applications, par M. Castel. Relié, 80 p. Éditions Nathan Communication, 1990.

Materials for nonlinear optic. Chemical perspectives, sous la direction de S.R. Marder, J.E. Sohn, G.D. Stucky. Relié, 750 p. American Chemical Society, 1991.

Supercomputer and chemistry, sous la direction de U. Harms. Broché, 150 p. Springer-Verlag, 1990.

Organic micropollutants in the aquatic environment, sous la direction de G. Angletti, A. Bjørseth. Relié, 552 p. Kluwer Academic Publishers Group, 1991.

Energirama. Valorisation énergétique des déchets industriels et hospitaliers, par M.-J. Brun. 250 p. Institut Français de l'Énergie, 1990.

Environnement et électricité. Les procédés électriques de traitement des rejets industriels, sous la direction de D. Gardais. Relié, 704 p. DOPEE 85, 1991.

Recent progress in the chemical synthesis of antibiotics, par G. Lukacs, M. Ohno. Relié, 750 p. Springer-Verlag, 1990.

Des propositions pour un usage rationnel des médicaments dans la Communauté européenne de 1993. 199 p. Impact Europe, 1990.

Vade-mecum qualité-sécurité. 800 p. AQS (Association Qualité Sécurité).

Guide international de produits chimiques textiles. Blanchiment, teinture, impression. L'industrie Textile (revue internationale des industries textiles), 1991.

*

Série d'autobiographies de chimistes organiciens (série Profiles, pathways and dreams), American Chemical Society, 1990 et 1991 ; livres reliés :

- **The right place at the right time** (J.D. Roberts), 299 p.

- **From Cologne to Chapel Hill** (E.L. Eliel), 138 p.

- **Explorations with sugars. How sweet it was** (R.U. Lemieux), 185 p.

- **From discovery to design in organic chemistry** (D.J. Cram), 146 p.

- **Steroids made it possible** (C. Djerassi), 185 p.

- **Enjoying organic chemistry, 1927-1987** (E. Havinga), 144 p.

- **A wandering natural products chemist** (K. Nakanishi), 200 p.

*

Kompass professionnel: chimie, plastiques, caoutchouc, produits minéraux. Kompass France, 1991.

Compilation of ASTM standard definitions (7^e édition). Broché, 560 p. ASTM, 1990.



- **Une gamme complète de produits pour caoutchouc.**
- **Une équipe à votre service.**
- **Un partenaire pour votre développement.**

Accélérateurs : ● **Perkacit**
● **Perkacit perls**

Noirs conducteurs : **Ketjenblack**

Agents de protection : ● **Permanax**

Agents de mise en œuvre : **Armeen**
Armid

Peroxydes : ● **Perkadox**
● **Trigonox**
● **Lucidol**

Promoteurs d'adhérence : **Vulcabond**

Agents de couplage : ● **Perkalink**

Produits pour latex : **Vulcastab**

Silices : ● **Perkasil**

Elastomères polyacryliques : **Cyanacryl**

AKZO CHEMICALS

60202 Compiègne Cedex – Tél. : (1) 44.90.30.00
Télex : 140410 – Télécopie : (1) 44.90.30.44

PETITES ANNONCES

Ingénieur ESPCI, spécialisé en chimie analytique, 57 ans, membre de la SFC, du GAMS et du Club EDF "Electrochimie organique", expert auprès de la sous-commission nationale spécialisée techniciens supérieurs physiciens chimistes de l'AFPA, expérience de 32 ans dans un grand groupe chimique français à vocation internationale, connaissant bien les milieux industriels et universitaires, recherche un poste dans les domaines suivants : conseil scientifique, formation professionnelle, assurance-contrôle-qualité.

CV détaillé, sur demande, auprès de la SFC, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

A VENDRE

Un seul lot, état parfait, prix 3 500 F : Org. Synth. Coll. Vol., vol. I à V plus Tables et Reag. for Org. Synth., vol. 1 à 7. Ecrire à : E. Elkik, 88, rue Claude-Bernard, 75005 Paris.

Table des annonceurs

AKZO	155
ATOCHEM	Couv. 2, 114
HELVETICA CHIMICA ACTA	Couv. 3
INSTRUMAT	124, couv. 4
RHONE-POULENC	124
SCITEC	150

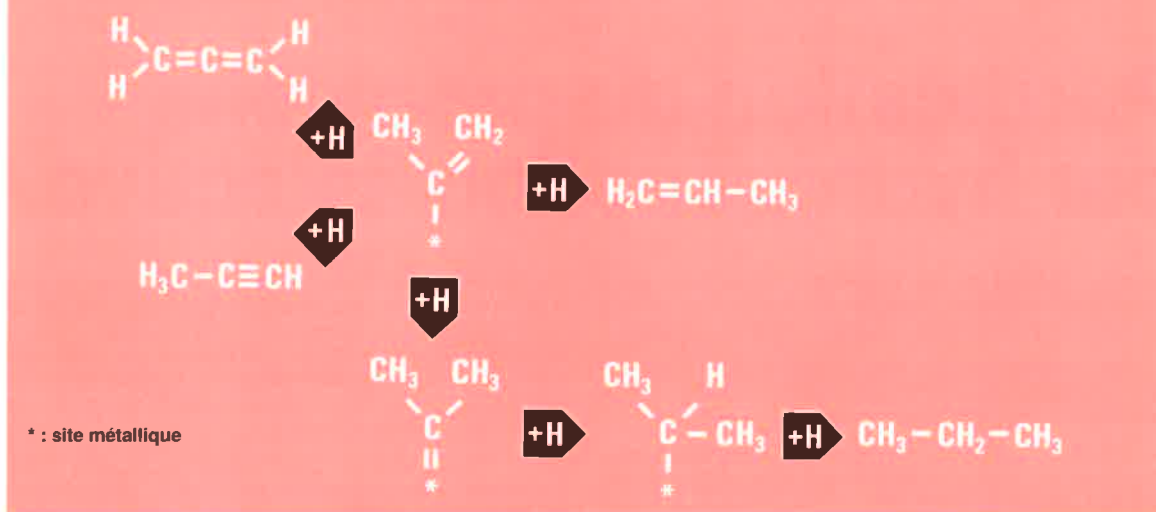
Directeur de la publication : Jean-Baptiste DONNET

© Société Française de Chimie. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans la présente publication, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et, d'autre part, les analyses et courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (Loi du 11 mars 1957, art. 40 et 41 et Code Pénal art. 425). Toutefois, des photocopies peuvent être réalisées avec l'autorisation de l'éditeur. Celle-ci pourra être obtenue auprès du Centre Français du Copyright, 6 bis, rue Gabriel Laumain, 75010 PARIS, auquel la Société Française de Chimie a donné mandat pour le représenter auprès des utilisateurs.

MÉCANISME DE L'HYDROGÉNATION

Il semble actuellement établi que la réaction procède par additions successives d'atomes d'hydrogène, générés par dissociation de H_2 sur le métal. Olivier et Wells (1977) ont démontré

que des espèces intermédiaires contenant des doubles liaisons carbone-métal pouvaient intervenir dans le cycle catalytique :



Naturellement, les catalyseurs doivent présenter une bonne résistance mécanique et thermique. Ils doivent, en effet, pouvoir être régénérés par brûlage du carbone déposé au cours du fonctionnement.

La performance demandée à l'unité d'hydrogénation est importante comme on peut le voir sur le *tableau 3*. Cette conversion élevée (99,98 %) est obtenue avec d'excellents rendements en propylène.

	ENTRÉE	SORTIE
Propane	4,0	5,1
Propylène	91,5	94,5
Propyne	2,7	<10 ppm
Propadiène	1,8	0,4
Oléfines C_6	0	

Tableau 3 - Bilan matière entrée sortie de la section d'hydrogénation

Le procédé

Les procédés modernes travaillent en phase liquide car, d'une part, la vaporisation partielle dans le réacteur permet d'extraire efficacement une partie des calories dégagées par la réaction et, d'autre part, les oligomères qui se forment de façon parallèle à l'hydrogénation sont solubles dans les liquides et continuellement éliminés.

On obtient ainsi des durées de fonctionnement continu du catalyseur (entre régénérations) de plus de deux ans.

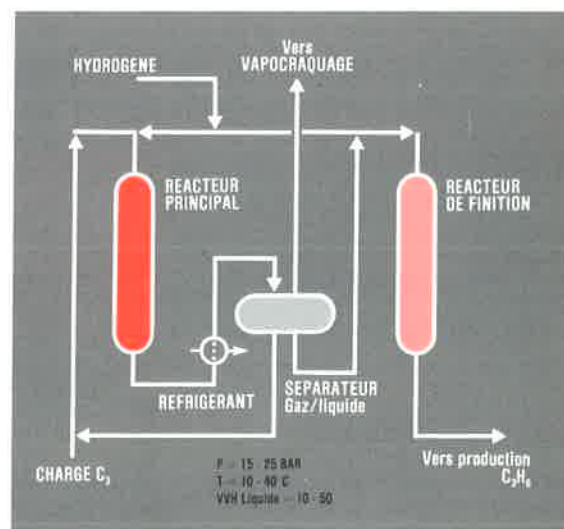
Compte tenu des teneurs relativement importantes en hydrocarbures à hydrogéner, la réaction est réalisée soit dans un seul réacteur échangeur soit

dans deux réactions monotubulaires en série avec refroidissement intermédiaire.

Autour du premier réacteur qui « effectue » la majorité du travail, c'est-à-dire qui dégage le plus de chaleur, on effectue un recyclage du produit hydrogéné froid ce qui permet de diluer la charge fraîche d'entrée et de mieux contrôler les profils thermiques.

Une installation de ce type est schématisée sur la *figure 1*.

L'amélioration des catalyseurs d'hydrogénation est une préoccupation constante du pétrochimiste car chaque gain en rendement obtenu, même faible, signifie beaucoup d'économie, vu les tonnages impliqués.



Pour en savoir plus :

A. Chauvel, G. Lefebvre et C. Raimbault, « *Production d'oléfines et d'aromatiques* », 1980, Éditions Technip.

P. Leprince, A. Chauvel et J.P. Catry, « *Procédés de*

pétrochimie », 1971, Éditions Technip.

J. Cosyns et G. Martino, *Techniques de l'Ingénieur*, 1983, J5500, p1-17



SCHWEIZERISCHE
CHEMISCHE GESELLSCHAFT
Verlag Helvetica Chimica Acta
Postfach, CH-4002 Basel

HELVETICA CHIMICA ACTA

Subscription

Vol. 74, 1991

sFr. 515.- + postage

32.- Europe

sFr. 515.- + postage

50.- Oversea

Still available

Reprinted editions

Vols 1-27 (1918-1944)

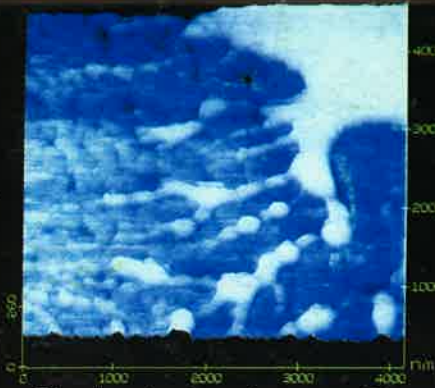
Vol. 28 Out of print

Original editions

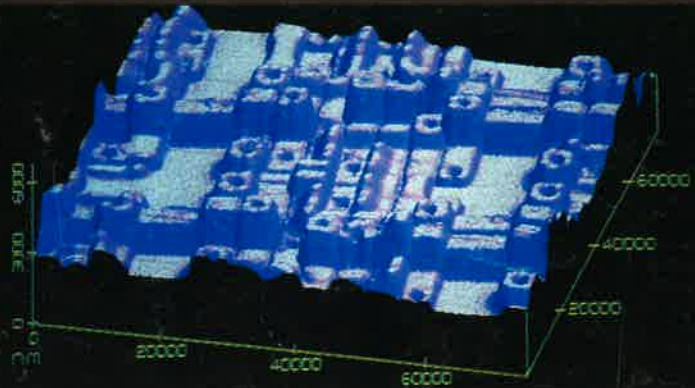
Vols 29-73 (1946-1990)

Please request our
price list

La Technologie du Futur, c'est Maintenant !



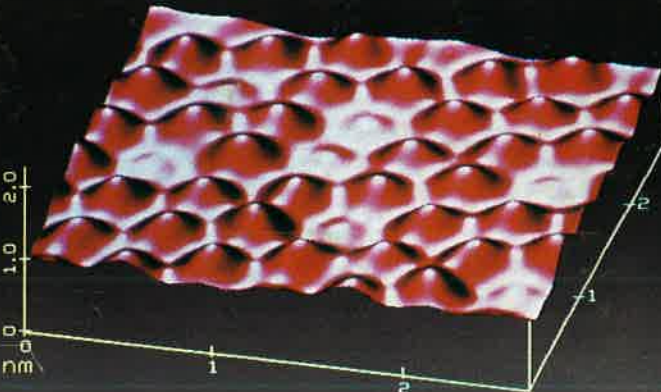
Film de polymères : image en AFM revêtement photopolymérisé sur PMMA



Circuit intégré : image STM en 3 D Balayage 80 μ . Résolution nanométrique.



Globules rouges : image en AFM globules rouges de sang humain sans revêtement conducteur séché sur lame de verre.



BiTeS : image STM, tellurium et sulfure résolution atomique sur cristal clivé.

NOUVEAU !
Balayage
130 x 130 microns

Le NanoScope® II, Microscope à Effet Tunnel et à Force Atomique.

Depuis qu'ils existent les Microscopes à Effet Tunnel et à Force Atomique ne cessent de progresser et leurs applications se développent dans tous les domaines. La preuve : les images ci-dessus qui ont été obtenues avec un NanoScope II.

Plus de la moitié des STM utilisés dans le monde sont des NanoScopes, bientôt cinq cents appareils.

En AFM le NanoScope fait référence en la matière.

Le NanoScope II est constamment amélioré, plus puissant et plus simple à manipuler, il ouvre des domaines nouveaux en Physique, Chimie, Géologie, Biologie, Semi-Conducteurs, Optique et Science des Matériaux.

Le NanoScope II reproduit le profil d'une surface avec une résolution nanométrique, donne les courbes I/V, calcule la rugosité, analyse les fréquences spatiales d'une surface, etc... avec facilité et rapidité.

Le NanoScope II vous permettra d'aller plus loin, plus vite, avec un meilleur support technique. Notre expérience est incomparable et sauf confidentialité des centaines d'applications, dont la vôtre peut-être, vous seront présentées.

Notre laboratoire d'applications, sans doute le mieux équipé en Europe, vous attend, vous et vos problèmes. Cela nous intéresse ! Cela nous fait progresser.

Merci !

INSTRUMAT S.A.

De meilleurs instruments - de meilleurs résultats

4, avenue des Andes, Zone d'Activités de Courtabœuf

B.P. N° 86 - 91943 LES ULIS Cedex - France

Téléphone : (1) 69.28.27.34

Télécopie : (1) 69.28.86.02