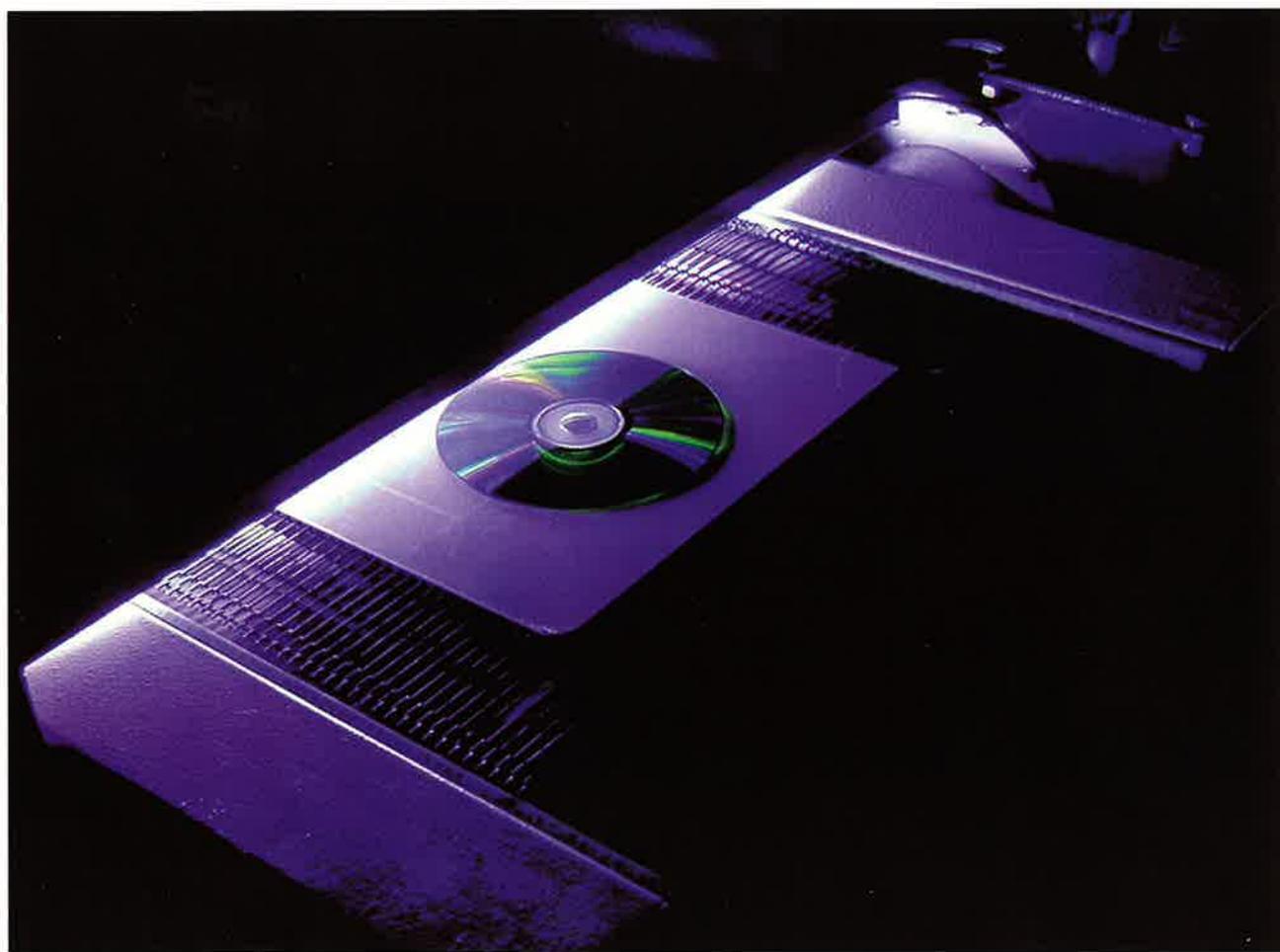


# l'actualité chimique

recherche - industrie - enseignement

Mensuel Février  
2000

n° 2



■ Polymérisation photoinduite

■ Craquage catalytique

■ Génie des procédés

■ Polymères fluorés

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

sfc  
société  
française  
de chimie

SFC 2000

Université de Rennes I  
18-22 septembre



## Besoin de souplesse?

Votre méthode analytique aussi.

Aujourd'hui la CCM instrumentale est

- souple
- économique
- fiable et conforme aux BPL

Demandez à CAMAG de **vous** dire comment.

### **CAMAG**

World Leader in Planar Chromatography

CH-4132 Muttenz (Switzerland)

Fax: +41-61-461 07 02

E-mail: [info@camag.ch](mailto:info@camag.ch)

Distributeur en France:

Merck, Tél. 04 76 56 33 39



# SOMMAIRE



<b>É D I T O R I A L</b>	
• Recherche industrielle et grands chimistes, par B. Sillion .....	2
<b>C O U R R I E R D E S L E C T E U R S</b> .....	3
<b>R E C H E R C H E</b>	
• Applications industrielles de la polymérisation photoinduite. État de l'art et perspectives, par Henri Strub .....	5
• Le craquage catalytique, unité de raffinage, par M. Guisnet, S. Mignard .....	14
• Polymères fluorés : synthèses, propriétés et applications, par B. Ameduri, B. Boutevin .....	23
• Le 7e Congrès français de génie des procédés. Bilan et perspectives scientifiques, par J.-C. Charpentier .....	33
<b>E N S E I G N E M E N T</b>	
• Journée de la Fédération Gay Lussac « Nouveaux talents - nouveaux métiers », Toulouse, 22 octobre 1999. Compte rendu du département social de l'UIC. ....	37
• Association Bernard Gregory : l'a, b, c de l'ABG, par Michelle Delporte .....	39
<b>N O U V E L L E S D E L A F E C S</b>	
• Les grands chimistes des trois derniers siècles. Europe's favourite chemists ? Choosing Europe's top 100 chemists was never going to be easy, in Colin Russell's view, par C. Russell .....	41
<b>N É C R O L O G I E</b>	
• Olivier Kahn (1942-1999), par J.-J. Girerd, M. Verdaguer .....	45
• Aimé Cambon (1937-1999), par S. Gèribaldi .....	46
<b>I N F O R M A T I O N S G É N É R A L E S</b> .....	47
<b>R E V U E S / L I V R E S</b> .....	51
<b>M A N I F E S T A T I O N S</b>	
• La 13 <sup>e</sup> Conférence annuelle de l'ECIS jette l'ancre sur les bords de la Liffey, Dublin, 12-17 septembre 1999, par G. Schorsch .....	53
• Compte rendu du Concoord-Gecom 99. Concertation en Chimie de Coordination/Groupe d'Étude en Chimie Organométallique .....	58
• Calendrier .....	59
<b>A C T I V I T É S D E L A S F C</b> .....	61
<b>B O U R S E D E L ' E M P L O I</b> .....	64

## Rédaction

**Rédacteur en chef :** Bernard Sillion

**Rédacteur en chef adjoint :** Thérèse Chaudron

**Secrétaire de rédaction, coordination, réalisation, mise en page :** Évelyne Girard

**Secrétariat :** Roselyne Messal

**Comité de rédaction :** E. Bordes (div. Cat.), J. Buendia (SCI), J.-L. Butré, P. Caro (Cité des Sciences), M. Carréga (div. Matér. polym.), G. Chambaud (com. interdiv. Enseignement), N. Cheymol (CPGE), J.-B. Donnet (ancien président de la SFC), R.-E. Eastes (ENS), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), J.-F. Gruson (IFP), P.-C. Lacaze (div. Chim. phys.), J.-F. Lambert (div. Cat.), J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem), G. Ourisson (ULP, Strasbourg), A. Proust (div. Chim. coord.), D. Rutledge (div. Chim. anal.), E. Samuel (div. Chim. coord.), J.-M. Schmuck (club de jeunes), G. Schorsch (SFC), P. Vermeulin (CNRS), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel (club Histoire), D. Vivien (div. Chim. solide).

**Publication analysée ou indexée par :** Chemical Abstracts, la base de données PASCAL.

## Édition

Société Française de Chimie.

Directeur de la publication : Marc Julia, ancien président de la Société Française de Chimie.

**Imprimerie :** SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy.

**ISSN 0151 9093**

**Commission paritaire n° 0402 G 75884**

**Publicité :** EDIF, Le Clémenceau, 102, avenue Georges Clémenceau, 94700 Maisons-Alfort.

Tél. : 01.43.53.64.00, Fax : 01.43.53.48.00.

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou de ses ayants droits, ou ayants cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1<sup>er</sup> de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

## Tarifs 2000

L'Actualité Chimique (11 numéros par an)

### • Particuliers/Institutions

France ..... 1 100 FF  
Étranger ..... 1 325 FF

### • Étudiants\*

France ..... 420 FF  
Étranger ..... 660 FF

\* Sur présentation de la carte d'étudiant

• Membres de la SFC : service inclus dans la cotisation.

### Abonnement

Société Française de Chimie, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61.

**Prix de vente au numéro : 120 FF**

© SFC, 2000 - Tous droits réservés - Dépôt légal : février 2000

## Index des annonceurs

Edif ..... p. 56  
Camag ..... Ile de couv.

Merck ..... Ile de couv.  
Wiley ..... IVe de couv.

# Recherche industrielle et grands chimistes

**L'**Actualité Chimique s'oriente vers la publication de numéros thématiques : thèmes pluridisciplinaires montrant, soit l'impact de la chimie sur la société, comme cela fut le cas avec le numéro de novembre, soit les évolutions récentes dans

les différentes disciplines de la chimie. Préparer une revue thématique demande au minimum six à huit mois et nous vivons donc une période de transition jusqu'au mois de septembre.

Pour le sommaire de février, un effort a été fait pour regrouper des articles sur des domaines dont l'importance des développements industriels est connu. La polymérisation photoinduite doit son essor actuel aux problèmes associés à l'environnement et aux économies d'énergie. Le craquage catalytique est un procédé clé de l'industrie du raffinage pour le contrôle de la production de carburants. Le génie chimique est incontournable pour l'industrialisation des résultats, et doit être pris en compte très tôt dans toute recherche finalisée. Enfin, les matériaux organiques fluorés ont conquis une position très forte dans les technologies de pointes (matériaux piézoélectriques, revêtement anti-adhérents pour métaux et textiles...) et sont indispensables dans la vie moderne.

A l'occasion de son compte rendu de la 13<sup>e</sup> Conférence de l'European Colloid and Interface Society qui s'est tenue à Dublin, G. Schorsch montre l'émergence de l'Irlande dans le domaine de l'industrie chimique de pointe. Nous allons sans doute assister dans le cadre européen à un rééquilibrage des sites industriels.

Y a-t'il une relation entre la capacité d'une nation à générer une élite scientifique et sa performance industrielle ?

La Fédération des Sociétés Chimique Européennes publie son enquête sur les 100 chimistes les plus célèbres des trois derniers siècles, et le principal intérêt de cette étude est de montrer l'Angleterre et l'Allemagne en tête des « nominés », bien avant la France qui occupe la troisième place, ce qui, me semble-t-il, est un bon reflet de l'importance industrielle de ces trois pays pendant la période considérée.

Je recommande la lecture du papier de Colin Russel qui décrit à merveille les difficultés de l'exercice de sélection de ce « hit-parade » (il faut vivre avec son temps et même la science n'échappe pas à la mode...).

Presque un quart des sociétés consultées n'a pas répondu, un autre quart n'a cité que ses propres ressortissants, et, par conséquent, seulement vingt sociétés qualifiées de « fair » (dont bien entendu celle de Grande-Bretagne) ont rempli correctement le questionnaire...

Sauf le respect dû à cette élite sortie du sondage, je ne puis pour terminer m'empêcher d'avoir une pensée pour les milliers de plus modestes chimistes de ces trois siècles à qui peut s'appliquer la très belle phrase de Théodore Monod<sup>1</sup> : « *L'homme, cette étincelle entre deux gouffres, trace ici un chemin qui s'effacera après son passage* ».

**Bernard Sillion**  
Rédacteur en chef

<sup>1</sup> Théodore Monod, *Le chercheur d'absolu*, Gallimard, Folio, 1997.

## Tribune Libre : les dioxines

Suite à la publication dans le numéro de décembre dernier, de l'article de Q.T. Pham sur le « Poulet puis le porc belges et l'agent orange au Viêt-nam et sur la toxicité des dioxines et la responsabilité des hommes », Guy Ourisson, président de l'Académie des sciences, nous a envoyé la lettre suivante.

En 1964, allant pour la première fois au Japon par la voie du Sud, je survolais le Viêt-nam par un temps superbe, avec un pincement de cœur en pensant aux amis annamites que je m'étais faits vingt ans plus tôt, alors qu'ils étaient travailleurs forcés dans une usine à Lannemezan, et que j'avais revus, étudiants à Paris cinq ans plus tard. C'était avant que les Américains ne poursuivent notre œuvre commune de destruction d'un grand pays. La phase américaine de la guerre a apporté le napalm, My Lai, les horreurs que nous avons vues, aseptiquement, dans tant de films, et l'agent orange. Ceci devait être dit, avec tout le respect dû à l'un des peuples martyrs du XX<sup>e</sup> siècle, pour que je puisse dire ensuite que la Tribune libre de Quang Tho Pham, dans le numéro de décembre de *L'Actualité Chimique* me semble être un exemple inacceptable de désinformation.

Personne ne doute des inconvénients potentiels à long terme de l'absorption continue, par les Vietnamiens des régions défoliées à l'agent orange, de ce défoliant puissant et rémanent. Personne ne peut non plus douter que la présence de dioxines dans cet herbicide brut (l'agent orange) conduise à des teneurs accrues dans l'organisme de ces personnes. Personne ne peut non plus douter de l'extraordinaire résistance du peuple vietnamien au ressentiment. Personne ne peut trouver d'excuses à avoir soumis des populations nombreuses à des produits qu'aucun d'entre nous ne souhaiterait avoir à consommer de force dans son pain quotidien.

Il n'empêche qu'aucune étude sérieuse n'a encore démontré, à ma connaissance, qu'il y ait une corrélation entre incorporation de dioxines et malformations congénitales. Il est extraordinaire que, successivement, les

militants anti-dioxine l'aient accusée d'être un toxique puissant, d'être un cancérigène, d'être un agent immunodélicéte, et enfin d'être un tératogène... A ma connaissance, aucune étude clinique n'a démontré ni l'une ni les autres de ces actions, dans des conditions comparables à celles que nous subissons, ou même à celles qu'ont subies la population vietnamienne ou celle des environs de Seveso. Personne en tout cas ne peut trouver dans les conséquences financières, heureuses pour des avocats, d'un système judiciaire américain délirant des arguments scientifiques pour prouver quoi que ce soit.

Soyons clair : il n'y a aucune raison pour qu'on ne cherche pas à réduire les teneurs en dioxines dans notre environnement à leur niveau préindustriel, celui qui résultait tout simplement de la combustion de tout corps organique en présence de produits chlorés (qui résultait p. ex. des incendies de forêts). Il est satisfaisant de constater que les teneurs « normales » en dioxines dans nos environnements (hors poulets belges) décroissent depuis que l'on sait les doser et que l'on prend des précautions pour ne pas les produire. Mais, encore une fois, dans des conditions normales, « aucun élément connu ne permet aujourd'hui de considérer que les PCDD/F constituent un risque majeur pour la santé publique » : cette phrase tirée par Quang Tho Pham du rapport de 1994 de la « pauvre Académie des sciences » reste, à ma connaissance, parfaitement exacte<sup>1</sup>.

Il n'en reste pas moins qu'il y a, pour les teneurs acceptables en dioxines dans l'environnement, dans les aliments, dans les fumées d'incinérateurs, des normes strictes qui doivent être respectées. On sait aussi comment les respecter, en particulier dans les incinérateurs, à condition qu'ils soient de grande dimension<sup>2</sup>. Comme le dit Quang Tho Pham, un obstacle majeur tient au coût des analyses, qui empêche leur multiplication. Mais il tient aussi et sans doute surtout au fait que, pour l'instant, il n'existe aucune méthode analytique permettant des contrôles *in situ*, en continu, par exemple en sortie de cheminée d'incinérateur.

Cette controverse serait utile si elle pouvait au moins contribuer au lance-

ment (par le CNRS, par l'ADEME, par l'industrie ?) d'un programme imaginatif, bien orienté, de recherche d'une méthode de contrôle commode permettant le suivi des teneurs locales de ces dioxines dont personne ne veut

G. Ourisson

## Notes

- 1 Un risque « majeur » devrait être quantifiable, ce qui n'est pas le cas, alors que le tabac tue 60 000 Français par an...
- 2 Un problème spécifique à la France est qu'il y a, chez nous, trop d'incinérateurs de petite taille, dont le réglage n'est pas possible (Cf. Rapport de l'Académie des sciences de 1994). C'est encore pire au Japon, où abondent les incinérateurs quasiment individuels, et où l'on voit en bord d'autoroute brûler des emballages tout-venant, papier, carton et plastiques, dans de simples cylindres de tôle de 2 m de haut.

## Une petite PME (Euracli) et la publicité

Je tiens à vous exprimer, un peu tardivement, ma satisfaction et celle de mon personnel pour la réussite publicitaire que nous a apporté votre article du mensuel de février 1999.

Pour une petite PME comme Euracli, à la pointe de la technologie novatrice, il est souvent très difficile de s'exprimer et de se faire connaître du monde des grands.

Seules certaines revues spécialisées, comme la vôtre, peuvent contribuer à aider les PME dans leur développement.

Je vous félicite encore, ainsi que toute votre équipe, pour tous les efforts que vous avez déployés dans la rédaction de cet article.

Y. Frantz

## Publications et information scientifique sur le Web

Votre éditorial dans *L'Actualité Chimique* de décembre m'amène quelques réflexions :

En ce qui concerne les tarifs « Web » de l'ACS, le prix actuel (prix d'appel ?) ne saurait être dissociable des souscriptions à la version papier car que serait son évolution si diminution de ces dernières ? Il faut aussi garder en mémoire que les prix de l'ACS relèvent de ceux d'une société savante qui, même si l'on s'attend à ce qu'elle soit prospère, n'a pas les mêmes objectifs que des éditeurs commerciaux.

Le traitement « tout électronique » des articles d'*Organic Letters* (notons aussi le soin et la qualité attachés au tirage de sa version papier), journal « neuf » bien qu'il soit issu des communications du *J. Org. Chem.*, n'est cependant pas isolé (voir, par exemple, *Internet Journal of Chemistry*), même s'il apparaît novateur en ce domaine. La rapidité (tant dans l'évaluation que dans l'édition) y est un point important, en particulier pour le travail des rapporteurs, mais dans ce dernier, il est des aspects qui peuvent demander du temps (consulter des références, approfondir un contexte, etc.) et qui contribuent tout autant, comme vous soulignez, à la qualité scientifique des articles publiés.

Ces rapporteurs sont d'ailleurs bénévoles et les sociétés d'édition ne devraient pas oublier ce point. A quand un groupement d'achat des bibliothèques françaises ou européennes du même type que ce qui a été mené (SPARC : Scholarly Publishing

& Academic Resources Coalition) par l'Association of Research Libraries américaine ? La question est légitime devant l'évolution du coût des souscriptions (et les suppressions constatées d'abonnements) suite au glissement des sociétés savantes vers l'édition business...

Un dernier point en marge de votre éditorial : pour être inéluctable (et fort utile), la recherche d'infos sur le Web (qui utilise habituellement des moteurs de recherches et des mots-clefs) permet rapidement de trouver des réponses à des questions ciblées. Mais c'est en tournant « à la main » les pages des périodiques, au hasard des lignes, des références ou des schémas où vous portent vos yeux, que l'on trouve... ce que l'on ne cherchait pas.

Ch. Morin

#### Emil Fischer

Dans l'article « Bref historique des polymères » paru dans *L'Actualité*

*Chimique*, n° 12, décembre 1999, s'est glissée une regrettable erreur.

En effet, l'auteur Saâd Moulay cite, à propos des protéines, un chimiste, Emil Fisher, qui n'existait pas. Une faute d'orthographe mais non de typographie s'est glissée dans le nom. Le vrai chimiste s'appelle Emil Fischer (1852-1919), était allemand et prix Nobel de chimie en 1902.

Par ailleurs, Emil Fischer n'a jamais fait de publication en anglais. Les textes cités sont donc des traductions. Il eût mieux valu les donner en français ou les laisser en version originale.

Je soulève cette erreur parce que les étudiants, en particulier en préparation de Capes et d'agrégation de chimie, la font souvent et je trouve cela intolérable. Rendons à César ce qui est à César...

A. Mathis

## Numéro spécial : Chimie et vie quotidienne

Dans le cadre de l'Année internationale de la chimie, le CNRS et la Société Française de Chimie ont publié, en novembre 1999, un numéro spécial commun *L'Actualité Chimique/Lettre des Sciences Chimiques*, sur le thème : chimie et vie quotidienne (santé, transport, environnement, communication, hygiène et soins, alimentation, textiles, revêtements, patrimoine, 50 ans de chimie).

Nous comptons sur nos membres pour faire connaître ce numéro spécial, qui bénéficie d'une large diffusion.

Il est possible de commander des exemplaires de ce numéro au service abonnements de la SFC. Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61. E.mail : [sfc@sfc.fr](mailto:sfc@sfc.fr)

# Applications industrielles de la polymérisation photoinduite

## État de l'art et perspectives

**Henri Strub\*** directeur scientifique de la division Résines de TotalFina

**Summary :** *Industrial applications of photoinduced polymerisation. State of the art and perspectives*

*In the field of coatings, the general trend is to reduce the emissions of volatile organic compounds (VOC) during the drying stage. Among the potential systems used to achieve this target, industrial photocurable coatings are highly considered. A brief review of the technologies used in industrial coatings will enable us to understand the interest shown by the industry in photocurable systems. Furthermore, we will detail the chemical and applicative aspects of the main photocurable coating technologies both commercially available or under development. Finally, we will conclude on the perspectives of this technology..*

**Mots clés :** *Revêtements, photopolymérisation, réticulation radicalaire, réticulation cationique.*

**Key-words :** *Coatings, photopolymerisation, free radical curing, cationic curing.*

La photopolymérisation, ou plus fréquemment, la photoréticulation « *in situ* » nécessite une excitation photonique à proximité immédiate des sites de polymérisation. Aussi, il n'est pas surprenant que ses principales applications industrielles se situent dans le domaine des revêtements au sens large (encres, peintures, vernis, adhésifs). Nous concentrerons essentiellement notre exposé sur ces domaines applicatifs.

Après avoir défini le concept de polymérisation (réticulation) « *in situ* » (in place curing), nous montrerons pourquoi la réticulation « *in situ* » photoinduite est particulièrement attrayante pour les industriels.

Nous examinerons ensuite les chimies mises en œuvre actuellement et celles en développement. Enfin, nous verrons comment ces chimies sont adaptées afin d'élargir le spectre d'application des technologies basées sur la « photoréticulation *in situ* ».

### Les technologies utilisées en revêtement

Dans cette première partie, nous passerons brièvement en revue les différentes technologies utilisables pour revêtir un substrat d'un film pigmenté (peinture ou encre) ou non pigmenté (vernis). Nous nous focaliserons sur le couple liant/diluant pour ne pas compli-

quer l'exposé, mais il est clair que les formulations de revêtements sont beaucoup plus complexes et peuvent comporter, outre les pigments, une ou deux dizaines d'additifs aux fonctions variées (dispersant, mouillant, agent de contrôle de la rhéologie, promoteur d'adhésion, biocide, agent antifongique, stabilisant, agent « anti-peau », agents de contrôle de la cinétique de séchage...).

### Les revêtements en solvant

Dans cette technologie, on dissout des polymères inertes dans une quantité

suffisante de solvants volatils pour obtenir une formulation de faible viscosité. Cette fluidité élevée est essentielle pour permettre d'étaler facilement la formulation liquide sur le substrat (figure 1). Le film se forme alors par évaporation du solvant mais, pour obtenir des films possédant des propriétés applicatives intéressantes (compromis dureté/flexibilité, résistance à la rayure, à l'abrasion, inertie chimique...), il faut utiliser des polymères de haute masse moléculaire. Ces derniers doivent être dissous dans des quantités importantes de solvant afin d'obtenir la fluidité

\* TotalFina, Division Résines, Cray Valley, Centre de recherche de l'Oise, BP 22, 60550 Verneuil-en-Halatte. Tél. : 06.07.16.26.51. Fax : 03.44.55.67.43.

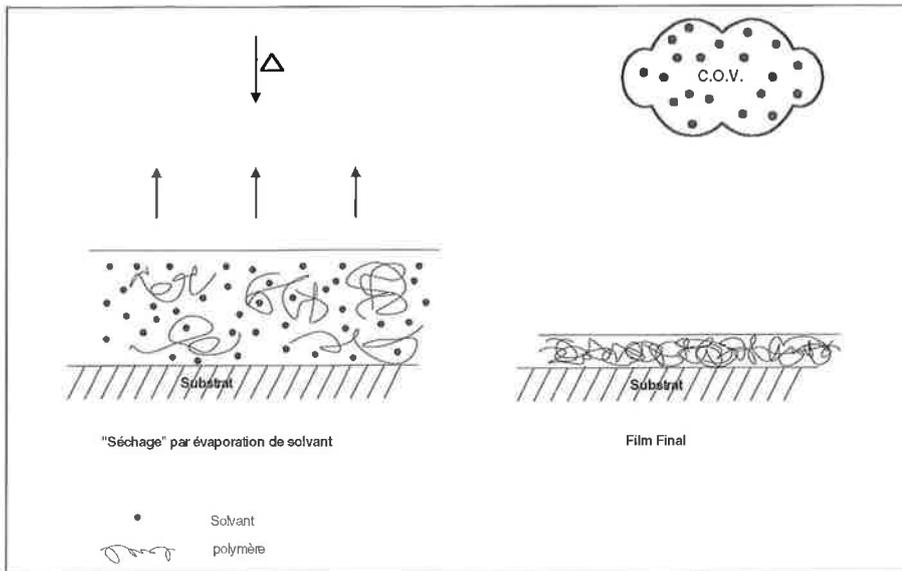


Figure 1 - Revêtement : polymères de haute masse moléculaire en solvant.

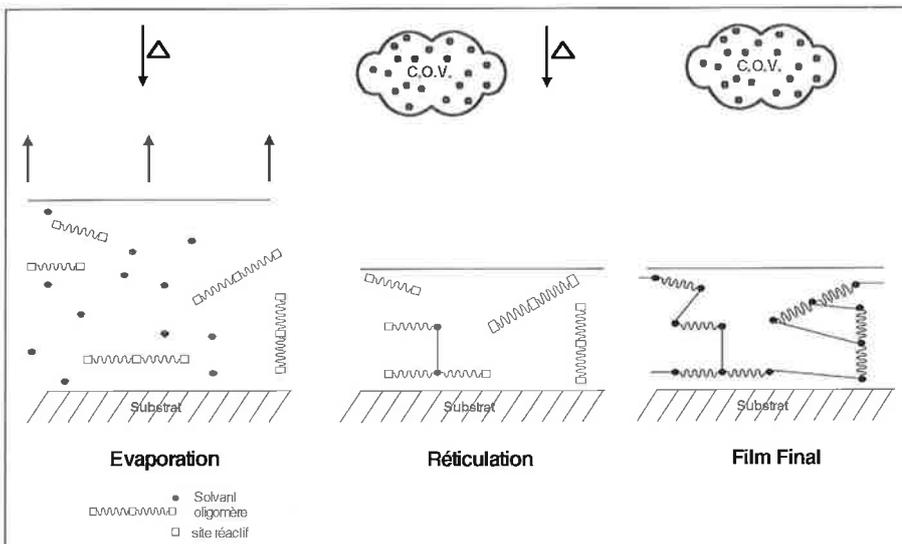


Figure 2 - Revêtement : oligomères en solvant réticulant « in situ ».

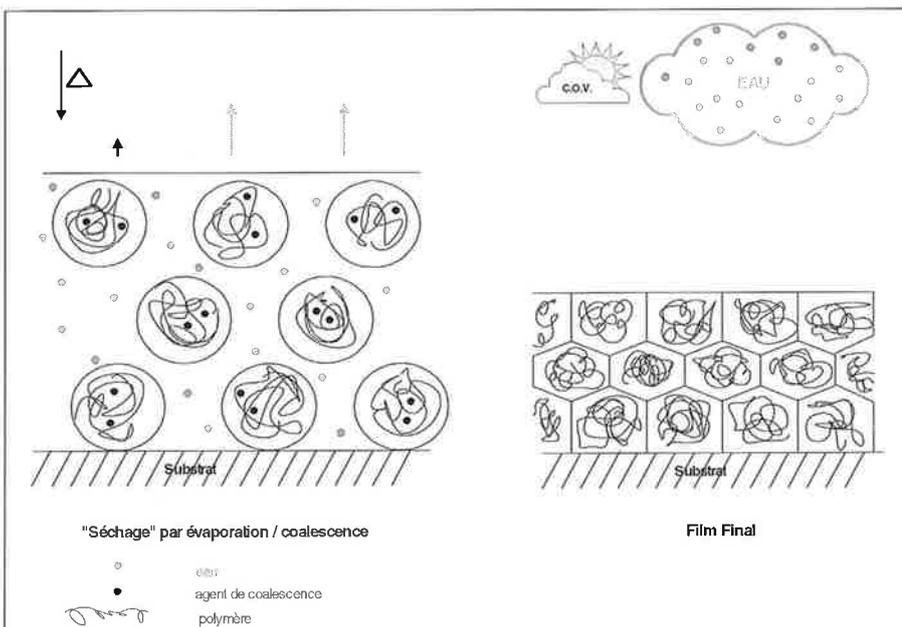


Figure 3 - Revêtement : dispersion aqueuse.

requis pour l'application. Les peintures pliolithes et les peintures celluloseuses sont, par exemple, basées sur ce principe.

On peut aussi formuler des solutions de faible viscosité comportant moins de solvant en remplaçant les polymères inertes de haute masse par des « prépolymères » de faible masse ou « oligomères réactifs » (figure 2). Dans ce cas, les propriétés applicatives finales du film sont obtenues par une réaction de réticulation qui continue après l'évaporation totale du solvant. Les chimies mises en œuvre dans ce type de réticulation « in situ » sont :

- soit de type radicalaire : alkydes monocomposant pour peintures dites « à l'huile », dont la réticulation est induite par l'oxygène de l'air (siccation) ;

- soit de type polyaddition, par exemple des systèmes bicomposant dits « polyuréthanes » (di ou tri isocyanate + polyols) ou « époxy » (di ou tri époxy + polyacides ou anhydrides carboxyliques ou di ou tri époxy + polyamines) ;

- soit de type polycondensation : mélamine + formaldéhyde + prépolymère polyhydroxylé.

### Les revêtements aqueux

Il s'agit :

- soit de dispersions de polymères de haute masse moléculaire souvent élaborées par un processus de polymérisation en émulsion (figure 3). Les systèmes de première génération comportent quelques pour cent de « cosolvants » lourds appelés agents de coalescence qui plastifient le polymère et facilitent ainsi la filmification pendant la phase d'évaporation de l'eau à température ambiante. Ces « agents de coalescence » s'évaporent ensuite en quelques jours conduisant à des films de bonnes propriétés mécaniques et à transition vitreuse supérieure à l'ambiante. Les progrès réalisés dans le domaine des dispersions de polymère permettent aujourd'hui de formuler des peintures qui filmifient sans l'aide d'agent de coalescence ;

- soit de dispersions ou d'émulsions d'oligomères réactifs tels que des alkydes ou des systèmes bicomposants polyuréthanes ou époxy tels que décrits ci-dessus.

Dans tous les cas, ces émulsions ou dispersions sont stabilisées par des tensioactifs, qui peuvent être libres ou greffés, et ces tensioactifs, qui restent présents dans les films après « séchage », confèrent souvent à ces films une hydrophilie préjudiciable à leur tenue à l'eau.

Enfin, tous ces systèmes aqueux contiennent au moins 50 % d'eau dont la chaleur latente de vaporisation est élevée. Il faut donc mettre en œuvre beaucoup d'énergie pour sécher ces revêtements.

### Les revêtements poudres

Le liant est constitué de polymère solide déposé sous forme pulvérulente sur le substrat.

Les premières générations sont constituées de polymères thermoplastiques de haute masse que l'on chauffe au-delà de leur température de transition vitreuse ou de leur point de fusion afin d'obtenir une masse « liquide » qui filmifie. On obtient ainsi, après refroidissement, un film continu de thermoplastique (par exemple PVC ou polyamide).

Une seconde génération est constituée d'oligomères réactifs que l'on chauffe également au-delà de leur température de transition vitreuse ou de fusion afin d'obtenir un film liquide (figure 4). Les oligomères réagissent ensuite entre eux pour former un réseau tridimensionnel conférant ainsi de bonnes propriétés applicatives au film de revêtement. Là encore, le fait de substituer des oligomères réactifs à des polymères inertes de plus haute masse, permet d'obtenir des films de meilleure qualité à plus basse température (car à une température de filmification donnée, les oligomères, bien plus fluides que les polymères, s'étalent mieux).

Cette technologie est bien adaptée aux substrats non thermosensibles, tels que les métaux. Notons que pour les poudres à base d'oligomères réactifs, les réactions de réticulation démarrent souvent avant la fin de la filmification. On rencontre donc quelquefois des problèmes de « tendu » sur les films obtenus.

Les chimies mises en œuvre pour les réactions de réticulation des oligomères dans les revêtements poudres actuels

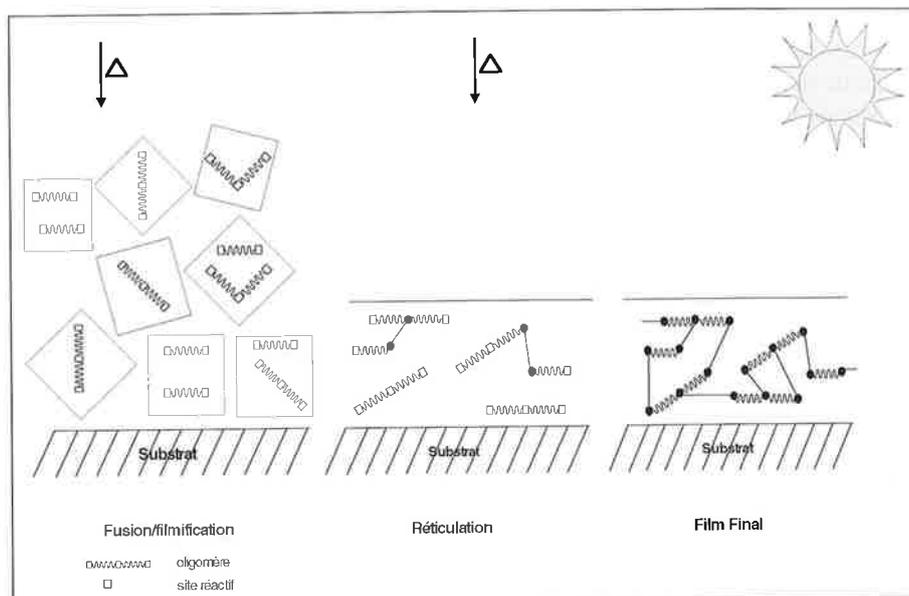


Figure 4 - Revêtement : poudres.

sont essentiellement des polyadditions de type époxy/acide carboxylique ou isocyanate, « débloqués » thermiquement/alcool.

### Les technologies de photoréticulation « in situ »

Dans ces systèmes, liquides, la fluidité nécessaire à l'application des revêtements n'est pas obtenue en diluant les oligomères réactifs avec des solvants inertes (qui s'évaporeraient au cours de la filmification comme décrit précédemment) mais par des « diluants réactifs », généralement multifonctionnels, qui copolymérisent ou coréticulent avec

les oligomères réactifs (figure 5). Ces systèmes, à l'instar des revêtements poudres et des revêtements aqueux sans agent de coalescence, ne dégagent pas de vapeur de composés organiques volatils (COV) lors de la mise en œuvre.

Ces systèmes comportent également un ou plusieurs photoamorceurs dont le type et la concentration dépendent de la nature du revêtement, de la vitesse de réticulation souhaitée, etc. Un photoamorceur est une substance qui, après absorption d'un photon, se décompose en générant une espèce active susceptible de déclencher une réaction rapide de copolymérisation des oligomères

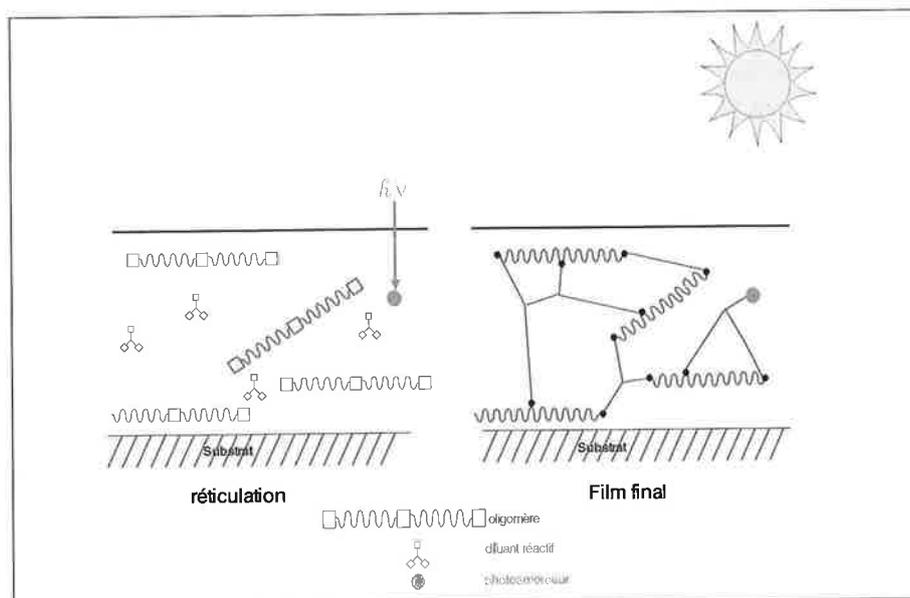


Figure 5 - Revêtement : photoréticulation « in situ ».

avec les diluants réactifs. Les photons proviennent généralement de lampes à vapeur de mercure à forte puissance émettant dans l'UV et dans le bleu.

Remarquons qu'en bombardant une formulation avec un faisceau d'électrons (technologie EB pour Electron Beam), on peut générer des radicaux libres sur toutes les molécules organiques soumises à ce bombardement. On peut donc, par ce mode d'irradiation, initier des réactions de réticulation radicalaires en absence de photoamorceur.

A ce point, il est important de noter que le marché des revêtements se compose de 2 segments :

- les **revêtements architecturaux ou décoratifs** : ce sont les revêtements que le public ou les peintres professionnels appliquent dans le domaine du bâtiment (intérieur et extérieur) et des ouvrages d'art ;

- le segment **revêtements industriels** : ce sont tous les revêtements appliqués en usine. Le domaine d'application, très large, va des peintures pour tous types de véhicules (carrosserie et accessoires) aux peintures pour mobilier en passant par les revêtements pour l'électroménager et les panneaux de bardage.

La technologie UV nécessitant, à l'heure actuelle, un contrôle rigoureux du spectre lumineux et des doses d'irradiation, elle ne peut être mise en œuvre que dans le domaine des revêtements industriels (on imagine mal comment on pourrait réticuler de manière homogène et fiable, une peinture UV sur un mur compte tenu des différences d'exposition, des zones d'ombres, etc.).

Nous allons donc comparer les différentes technologies de revêtements entre elles en nous limitant aux peintures et vernis industriels, tout en sachant que ces conclusions se généralisent aux encres et aux adhésifs sensibles à la pression (PSA).

Le *tableau I* permet de comparer les avantages et les inconvénients des différentes technologies.

Notons que lors de l'application de revêtements industriels, les composés organiques volatils (COV) émis ne sont pas rejetés dans l'atmosphère mais captés et recyclés ou éliminés par combustion. Cette émission de COV ne conduit donc pas à une pollution atmosphé-

**Tableau I** - Comparaison de ces différentes technologies de revêtements industriels.

Type de revêtement	Solvantés	Aqueux	Poudres	UV/EB
Commodité d'emploi	-- souvent bicomposant	+	- température maximale de stockage (mottage)	+ stockage à l'abri de la lumière
Émission de COV	--	+ à ++	++	++
Énergie thermique nécessaire à former le film	évaporation - à --	évaporation ---	fusion --	++
Énergie de réticulation	--	++	--	-
Durée de cycle (filmification + séchage)	--- minutes	--- minutes	-- minutes	++ secondes
Taille des équipements	--	--	--	+
Investissement équipement	--	--	--	+
Tenue eau/solvant	eau* ++ solvant* +	eau - solvant -	eau* ++ solvant* +	eau* ++ solvant* +
Revêtement de substrats thermosensibles	+ à -	+ à -	--	++
% marché européen des revêtements industriels en 1998 [1]	71,2 %	18,1 %	8,3 %	2,4 %

\* dépend essentiellement de la densité de la réticulation.

rique, mais le captage et le traitement correspondent à un surcoût en investissement et en fonctionnement ! (la combustion de COV captés contribuera, par contre, à l'effet de serre).

**En conclusion**, les atouts des technologies de photoréticulation par rapport aux technologies classiques résident dans le fait que ces technologies « sans » solvant se mettent en œuvre avec des équipements plus petits représentant des investissements inférieurs aux fours à « séchage » thermique (jusqu'à moitié prix) et qui occupent au sol des surfaces qui peuvent être jusqu'à 10 fois inférieures ! De plus, le prix des matières premières, quelquefois plus élevé, est largement compensé par un coût d'énergie plus faible et surtout une productivité bien supérieure liée aux cadences de « séchage » qui vont de quelques dizaines de mètres/minute pour le revêtement du bois à quelques centaines de mètres/minute pour de l'impression ou le revêtement de fibres optiques. Dans certains cas, on atteint même 1 000 mètres/minutes !

Il en résulte que l'industriel, qui peut satisfaire la demande avec une ligne de revêtements à séchage thermique existant dans son usine n'aura *a priori* aucun intérêt à passer à la technologie

UV. Mais si la demande augmente au-delà de sa capacité, il aura un intérêt à investir dans une ligne à « séchage » UV moins chère, occupant moins de surface au sol, moins gourmande en énergie et significativement plus productive.

C'est pourquoi, alors que le marché mondial des revêtements industriels croît annuellement de 2 à 2,5 %, celui des revêtements UV, lui, croît de 9 à 10 % et représentait en 1998 137 000 t de peintures, vernis, encres et adhésifs formulés à partir de 110 000 t de résine [2].

## Les chimies

### La réticulation radicalaire : la plus largement répandue

Il s'agit généralement de polymérisations de doubles liaisons vinyliques déclenchées par un radical libre, lui-même généré photochimiquement (*figure 6*). Comme les oligomères, et le plus souvent, les diluants réactifs, portent plus d'une double liaison par molécule, cette « polymérisation » conduit à un réseau tridimensionnel réticulé. La distance entre nœuds de réticulation peut être contrôlée par un choix judicieux des oligomères et des diluants réactifs.

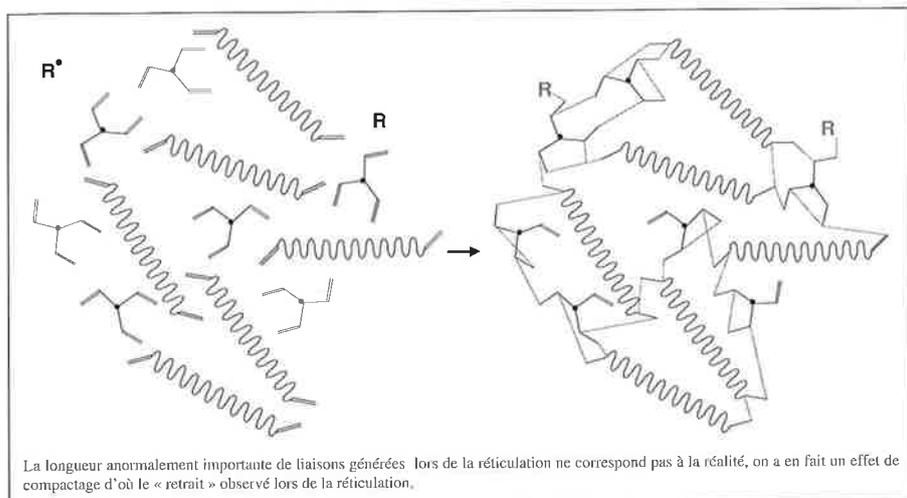


Figure 6 - Formation d'un réseau tridimensionnel par réticulation radicalaire d'un oligomère insaturé difonctionnel dilué dans un diluant réactif insaturé trifonctionnel.

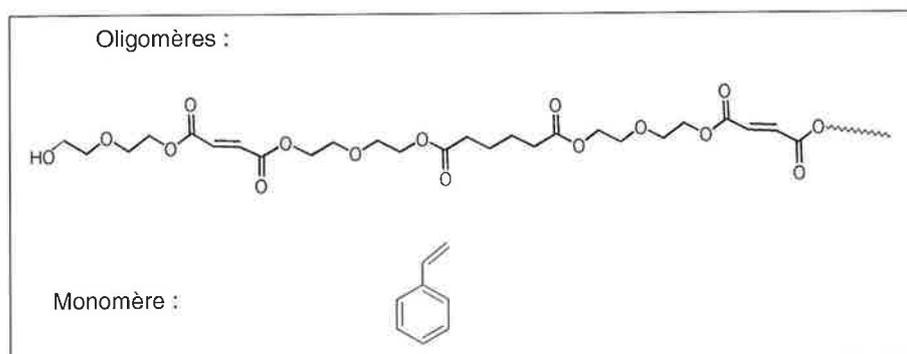


Figure 7 - Chimie radicalaire polyesters insaturés.

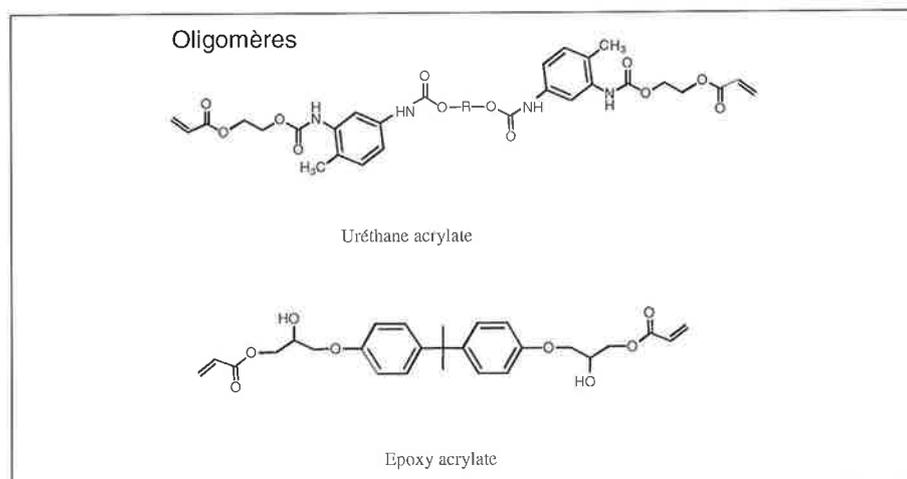


Figure 8 - Chimie radicalaire : acryliques.

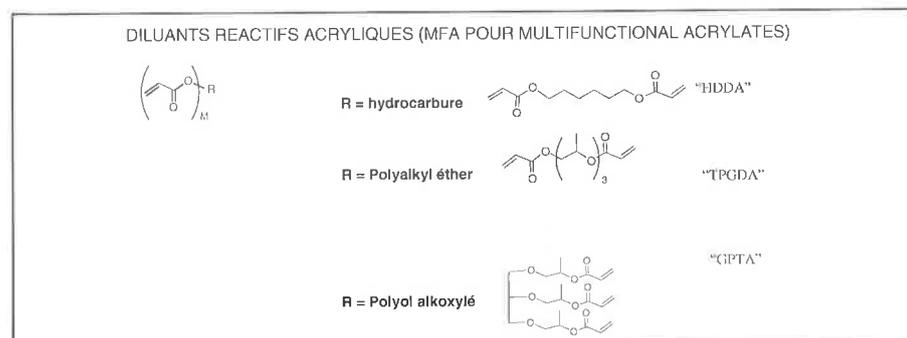


Figure 9 - Chimie radicalaire : acryliques.

La réticulation radicalaire est un phénomène très rapide, insensible à l'humidité, mais qui présente l'inconvénient d'être inhibée superficiellement (sur quelques  $\mu\text{m}$ ) par l'oxygène atmosphérique qui diffuse dans le film pendant la réticulation. Ce phénomène sera plus ou moins marqué selon le type de doubles liaisons présentes. Nous verrons, ci-après, quelques artifices pouvant être mis en œuvre pour contrer cette inhibition qui conduit à des films poisseux (sous-réticulés) en surface.

Enfin, il faut noter que la réticulation radicalaire, à l'instar de la polymérisation radicalaire, conduit à une contraction de volume, ou « retrait », directement proportionnel au nombre de doubles liaisons présentes par unité de volume de formulation.

### Polyesters insaturés (26 % du marché UV) (figure 7)

**Oligomère :** polyaléate/fumarate de divers diols.

**Diluant réactif :** styrène.

La tension de vapeur élevée du styrène est à l'origine de quelques émissions de COV.

Ces systèmes sont très sensibles à l'inhibition superficielle par l'oxygène atmosphérique, deux parades sont utilisées pour bloquer cette inhibition :

- l'introduction, dans la formulation, de cires qui viennent migrer en surface, isolant ainsi la résine de l'atmosphère,
- l'introduction, dans la structure de la résine de motifs allyliques qui, par un mécanisme de siccation induit par l'oxygène va redémarrer superficiellement la polymérisation radicalaire.

**Application :** ces systèmes relativement lents et bon marché sont surtout utilisés en Europe pour le revêtement du bois.

### Systèmes acryliques (72 % du marché UV)

**Oligomères :** polyesters acrylates, uréthanes acrylates, époxy acrylates, huiles végétales acrylées, polydiméthyl siloxanes acrylés... (figure 8).

**Monomères :** esters acryliques de mono- et polyols ou de polyols alkoxylés (figure 9).

Il existe plus de 300 composés différents offrant de très larges possibilités

de formulations spécifiques à de nombreuses applications. En jouant sur la nature chimique et la fonctionnalité des oligomères et des diluants réactifs, on peut régler la température de transition vitreuse et la densité de réseaux (la distance entre nœuds de réticulation) dont dépendent : le compromis flexibilité/dureté, la résistance chimique, la résistance aux solvants des films... On peut aussi régler la viscosité de la formulation, la tenue aux intempéries du film final, l'adhérence du film sur des substrats aussi divers que le bois, le papier mais aussi des substrats sur lesquels l'adhésion est beaucoup plus difficile tels que le métal et les matières plastiques. Enfin, on peut rajouter à ces formulations des additifs classiques dans le domaine des revêtements comme des pigments, des agents de matage, des additifs permettant d'obtenir un bon « rendu » de surface, etc.

Les systèmes acryliques sont également inhibés superficiellement par l'oxygène de l'air mais il existe un certain nombre d'artifices pour contourner ce problème :

- addition de cire à la formulation (voir ci-dessus),

- utilisation de cocktails de photoamorceurs, d'amines tertiaires, d'époxy acrylates, d'oligomères ou de diluants réactifs comportant des motifs polyoxyde d'éthylène,

- réticulation sous atmosphère d'azote.

Enfin, la technologie acrylique a longtemps souffert d'une réputation de technologie pouvant provoquer des irritations cutanées. Ce problème est désormais réglé :

- les produits mis sur le marché actuellement sont d'une pureté supérieure à ceux utilisés par les pionniers il y a 30 ans.

- certains diluants réactifs de petite masse moléculaire, tels que les diacrylates de néopentyl glycol ou d'hexanediol, intrinsèquement irritants, sont remplacés par des homologues supérieurs obtenus par alkoxylation des diols avant acrylation.

## Applications

Cette technologie, la plus ancienne et la plus répandue sur le marché de la réticulation sous rayonnement (UV,

visible, EB), a trouvé à ce jour de nombreuses applications dans :

- Les arts graphiques : encres (lithographie, flexographie, sérigraphie, jet d'encre), vernis de surimpression ;

- Les revêtements industriels : bois (panneau de particules, mobilier, parquets), plastiques (sols PVC, casques, optiques de phares, pièces de décoration intérieure de véhicules, disques compacts), métal (essentiellement décoration du métal).

- Divers autres domaines :

- . Électronique : circuits imprimés (gravure et protection), gainage de fibres optiques,

- . Adhésifs, dont adhésifs sensibles à la pression (PSA) (développement),

- . Et stéréolithographie, résines dentaires, renforcement de bouteilles en verre (développement), lentilles pour lunetterie (développement), revêtements anti-adhérents.

La référence [3] comporte quelques exemples de formulations adaptées à certaines de ces applications.

### Les complexes par transfert de charge de type donneur/accepteur (figure 10)

**Oligomères** : polyesters insaturés de type polymaléates/fumarates de polyols (accepteur).

**Diluants réactifs** : vinyl éthers multifonctionnels (donneur).

La stœchiométrie entre les doubles liaisons appauvries en électrons (maléate/fumarate) et les doubles liaisons enrichies en électrons (vinyl éthers) doit être respectée. En fait, ce n'est pas l'oléfine mais le couple constitué d'une double liaison riche et d'une double liaison pauvre qui constitue l'espèce réactive. Ces systèmes sont

moins sensibles à l'inhibition superficielle à l'oxygène que les deux précédemment décrits.

Cette technologie émergente est actuellement développée pour le revêtement du bois, soit dans des formulations liquides, soit sous forme de revêtement poudre réticulant sous rayonnement UV. Elle nécessite des photoamorceurs mais elle est limitée par une palette encore étroite de vinyl éthers disponibles.

Une variante de cette technologie dans laquelle les maléates/fumarates sont remplacés par des maléimides conduit à des complexes accepteurs/donneurs qui par absorption d'un photon conduisent à un diradical capable d'autoinitier la polymérisation. Ce système ne nécessite donc plus de photoamorceurs !

### Le système thiol/ène (figure 11)

Ce système n'est pas basé sur une polymérisation radicalaire par propagation de chaîne, mais sur une addition radicalaire d'une liaison S-H sur une oléfine. La réaction se poursuit ensuite par transfert. Cette chimie a été très décrite dans les années 70, les oléfines étaient alors soit des acrylates, soit des groupements allyliques. Elle a également été proposée pour réticuler des élastomères type polybutadiène ou caoutchouc naturel.

Plus récemment, cette technologie est réapparue dans le domaine des adhésifs avec des oléfines de type norbornènes substitués. Elle n'est pas sensible à l'inhibition par l'oxygène, mais son développement semble compromis par des problèmes d'odeur et de stabilité au stockage du mélange oléfine/thiol.

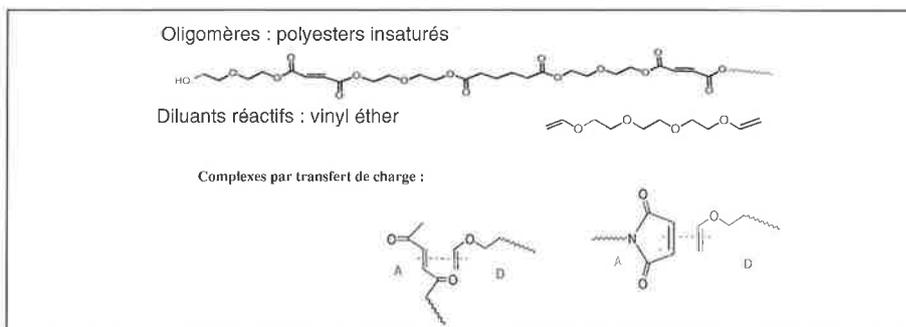


Figure 10 - Chimie radicalaire : complexe par transfert de charge.

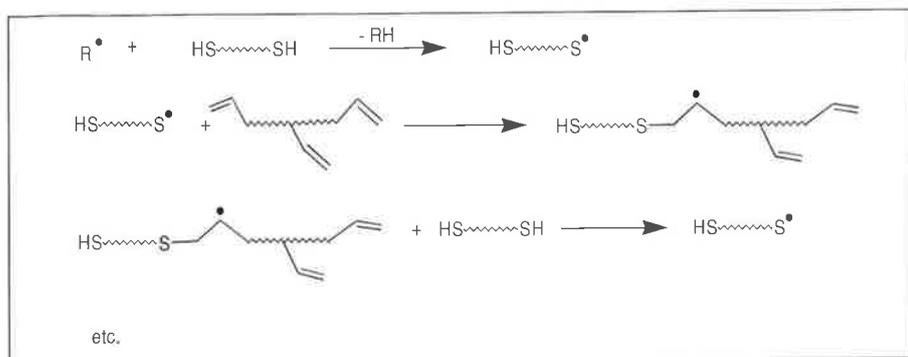


Figure 11 - Chimie radicalaire : thiol/ène.

### Les photoamorceurs radicalaires

Ils sont de deux types :

- les photoamorceurs de type «  $\alpha$  clivage ». Leur irradiation conduit à une coupure homolytique avec formation de deux radicaux dont un au moins est capable d'initier la réticulation (figure 12) ;
- les photoamorceurs opérant par abstraction radicalaire d'un hydrogène mobile dont le plus fréquemment utilisé est la benzophénone (figure 13).

### La réticulation cationique-technologie émergente (moins de 2 % du marché) [4]

La photoréticulation cationique est née à la fin des années 70 lorsqu'on a montré que certains sels de sulfonium

étaient capables de générer photochimiquement des acides de Brønsted avec de bons rendements quantiques.

Deux familles de résines polymérisent aisément lorsqu'on les irradie en présence de photoamorceurs cationiques :

- les oléfines enrichies en électrons, par un mécanisme classique de polymérisation cationique d'oléfine,
- les hétérocycles tendus comportant un atome d'oxygène (époxy, oxétanes) qui polymérisent par ouverture du cycle. Tous les époxy, quel que soit leur environnement dans la molécule (éther de glycidyl, huiles végétales époxydées, époxy cycloaliphatique, terpènes époxydés...) peuvent polymériser cationiquement mais, dans la pratique, on préfère les époxy cycloaliphatiques car ce sont les plus rapides.

### Système « oléfines enrichies en électron » (figure 14)

En présence d'un cation, les vinyl éthers multifonctionnels réticulent très rapidement mais cette technologie émergente est peu utilisée à ce jour ; peut-être à cause du peu de latitude de formulation liée à une gamme commerciale de vinyl éthers étroite. De plus, il a été observé qu'en présence de quantités catalytiques d'acide, les vinyl éthers s'hydrolysent en générant de l'acétaldéhyde.

La *N*-vinyl pyrrolidone polymérise également cationiquement.

Notons enfin que le retrait observé lors de la polymérisation cationique des oléfines enrichies en électrons est du même ordre que celui qu'on observe lors de la polymérisation radicalaire des oléfines.

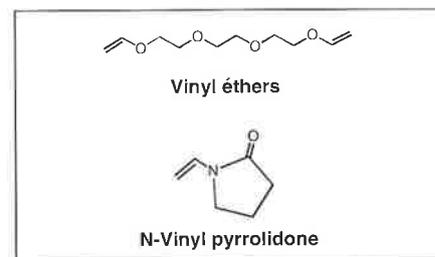


Figure 14 - Chimie cationique : oléfines enrichies en électron.

### Système époxy cycloaliphatique (figures 15 et 16)

Les systèmes époxy cycloaliphatiques réticulent en présence d'un cation à une vitesse bien plus faible que tous les systèmes radicalaires et cationiques cités ci-dessus mais, cette réticulation a lieu avec un retrait bien plus faible que celui observé lors des réticulations radicalaires ou cationiques d'oléfines.

De ce fait, cette technologie, qui conduit à une excellente adhésion sur métaux, trouve à ce jour des applications dans la décoration du métal (boîtes de boissons...).

Il existe aujourd'hui deux freins au développement de la photoréticulation cationique des époxy cycloaliphatiques :

- l'inhibition de la polymérisation par l'humidité ou des substances basiques (provenant, par exemple des pigments, du substrat),
- les monomères « époxy cycloaliphatiques » disponibles se comptent sur les doigts d'une main.

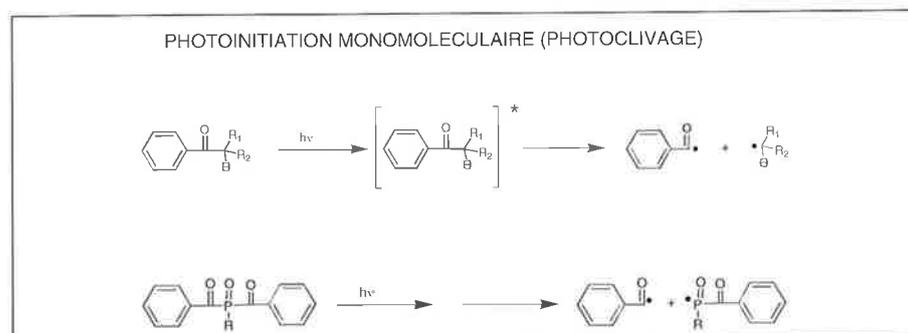


Figure 12 - Chimie radicalaire photoamorceurs.

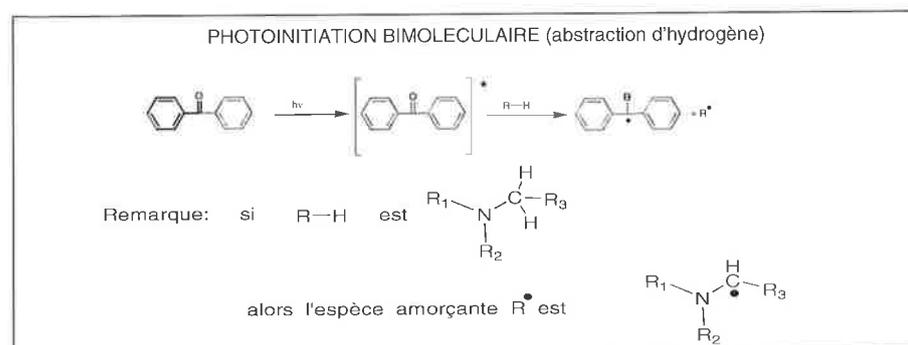


Figure 13 - Chimie radicalaire photoamorceurs.

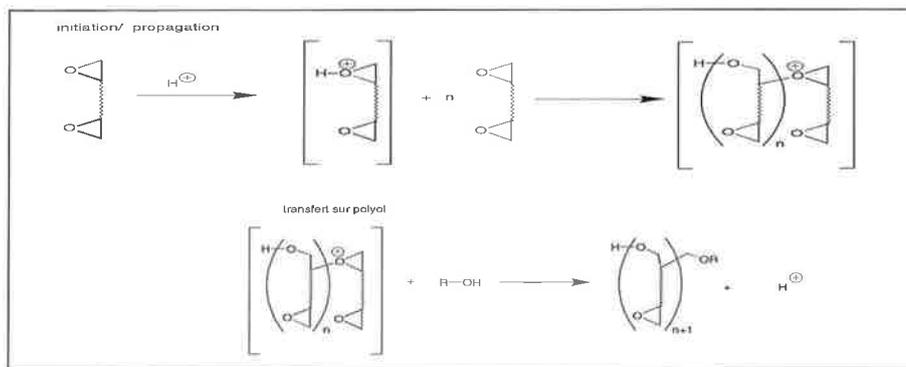


Figure 15 - Chimie cationique époxy : mécanisme.

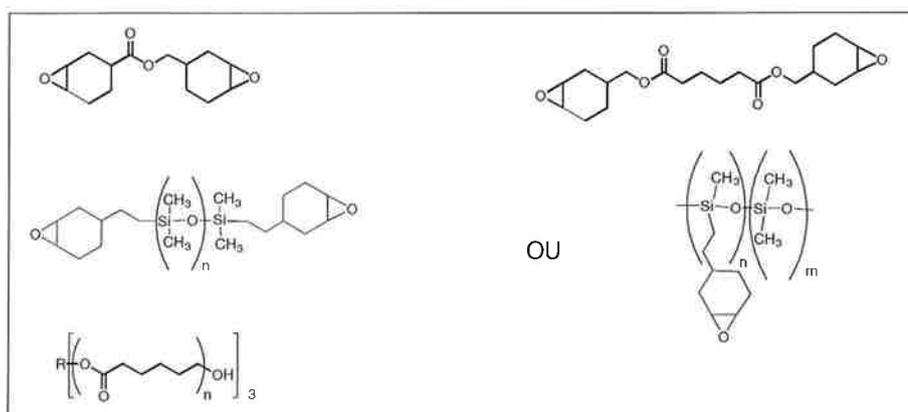


Figure 16 - Chimie cationique époxy : structures.

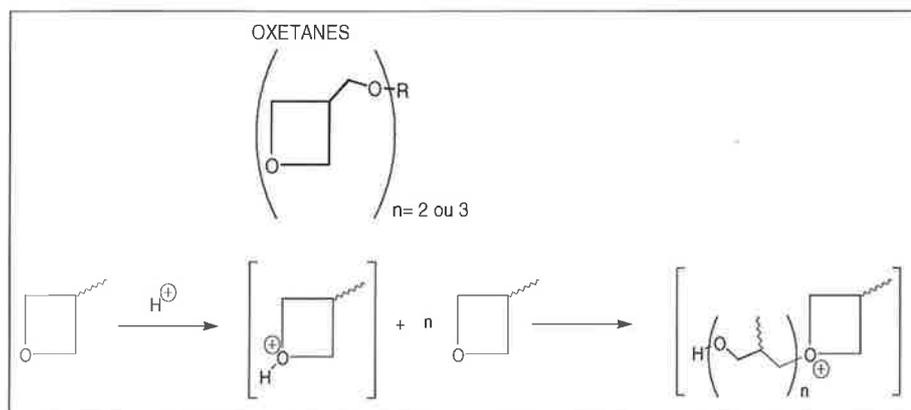


Figure 17 - Chimie cationique : oxétanes.

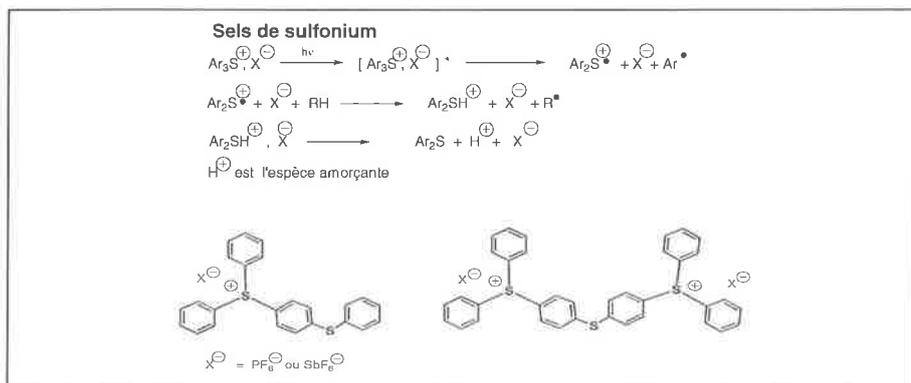


Figure 18 - Chimie cationique photoamorceurs.

Notons qu'il existe également des polydiméthyl siloxanes fonctionnalisés par des époxy cycloaliphatiques qui servent, comme leurs homologues acrylés, à produire des revêtements anti adhérents (release coatings).

### Les oxétanes (figure 17)

Ils polymérisent également cationiquement par un mécanisme d'ouverture de cycle analogue à celui des époxy, mais la cinétique de réticulation est plus lente que celle des époxy, et les oxétanes sont plus difficiles à synthétiser.

### Les photoamorceurs cationiques

Bien que de nombreux systèmes soient décrits dans la littérature, deux familles seulement sont utilisées industriellement :

- les sels de sulfonium (figure 18),
- les sels d'iodonium (figure 19), qui fonctionnent selon le même mécanisme mais qui permettent de réticuler des systèmes pigmentés car on peut les sensibiliser avec des photosensibilisateurs absorbant dans le visible.

Si la réticulation radicalaire se termine quasi instantanément lorsqu'on arrête l'irradiation, la réticulation cationique peut se poursuivre thermiquement pendant plusieurs jours !

### Les systèmes « hybrides »

Si les systèmes acryliques souffrent d'un problème d'inhibition par l'oxygène et d'un retrait important, les systèmes cationiques souffrent d'un problème d'inhibition par les bases et l'humidité. De plus, la lenteur de réticulation des époxy est pénalisante.

L'idée de combiner ces deux systèmes dans l'espoir de cumuler les avantages des deux a conduit à quelques succès.

## Les sources lumineuses/ les équipements d'irradiation

Une formulation UV réticule aisément, quoique lentement, lorsqu'elle est exposée au soleil mais, pour optimiser les performances d'un système UV, il convient de bien contrôler l'intensité de l'irradiation et les doses reçues. C'est pourquoi il serait trop aléatoire de faire appel à la lumière du jour.

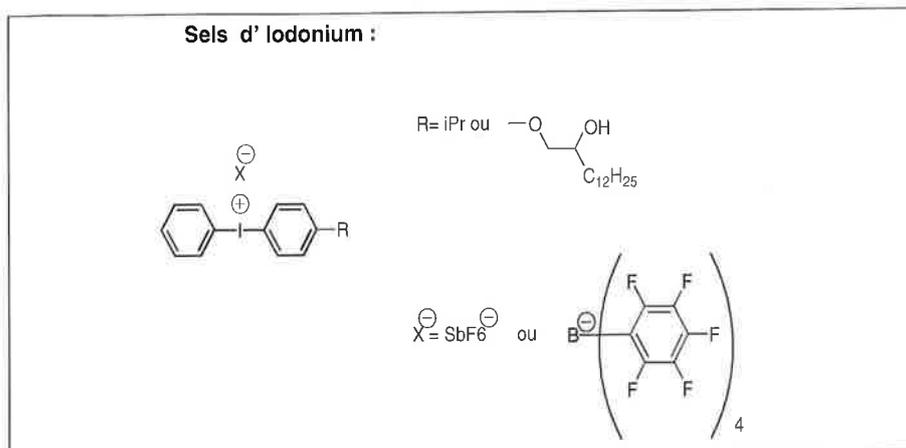


Figure 19 - Chimie cationique photoamorceurs.

Les lampes utilisées sont généralement des lampes à vapeur de mercure qui émettent dans l'UV et dans le bleu. Ces lampes peuvent être dopées par d'autres éléments, ce qui a pour effet de modifier leur spectre d'émission.

Pour les vernis (les revêtements non pigmentés), il faut que la lampe émette significativement dans le domaine de longueur d'onde où se trouve la bande d'absorption photoactive du photoamorceur.

Pour les peintures (revêtements pigmentés épais), les plages de longueur d'onde dans lesquelles le photoamorceur peut être irradié par la lampe doivent se trouver dans des « fenêtres de transmission » des pigments (donc à des longueurs d'onde auxquelles les pigments n'absorbent pas le rayonnement). Cela complique les choses et explique pourquoi seuls 6 % des revêtements UV sont pigmentés à ce jour.

Ce problème peut se résoudre :

- côté photoamorceur, en jouant sur le type de photoamorceur ou en ajoutant des photosensibilisateurs à la formulation ;
- côté lampe, en décalant le spectre d'émission par l'adjonction d'éléments dopants.

L'utilisation de l'irradiation par faisceau d'électrons (EB) permet de s'affranchir de cet effet de « fenêtre de pigment » et même, pour les systèmes radicalaires, de se passer de photoamorceurs mais l'investissement et le coût de fonctionnement, plus important que pour

des lampes UV/visibles, en ont vraisemblablement limité le développement.

Nous avons vu qu'il est important de bien contrôler le flux d'irradiation reçu par le revêtement, ce qui est aisé lorsque le substrat revêtu est plat. Ce qui explique le succès de la technologie UV dans l'imprimerie, dans le revêtement de lames de parquets, de panneaux en bois ou en plastique plans, mais pour les pièces tridimensionnelles, il convient, pour chaque pièce, d'étudier spécifiquement la disposition des lampes et le mouvement des pièces pendant l'irradiation. On en arrive ainsi à des bancs d'irradiation robotisés !

### Les défis à relever pour poursuivre la progression de cette technologie

Prenons juste un exemple :

- si à ce jour, certains accessoires automobiles sont revêtus par des technologies UV, le fait d'utiliser ces technologies pour revêtir les carrosseries ferait exploser le marché des revêtements UV !

Pour relever ce défi, il faudrait :

- améliorer la tenue des revêtements UV aux intempéries (surtout à la lumière),
- réduire le retrait lors de la réticulation (amélioration de l'aspect et de l'adhésion),
- réduire la viscosité des systèmes

UV actuels,

- mettre au point un système parfaitement insensible à l'oxygène et à l'humidité,

- mettre au point un système pigmenté qui réticule quelle que soit la couleur du revêtement,

- baisser le prix des formulations,
- réticuler rapidement des grandes pièces tridimensionnelles.

Un certain nombre d'éléments de réponse existe déjà dans les laboratoires :

- formulation de systèmes hybrides à polymérisation radicalaire et cationique (problème d'inhibition) ;

- formulation de systèmes réticulant sous UV et thermiquement (problèmes de non-homogénéité du flux arrivant sur les différentes parties de la pièce à revêtir) ;

- utilisation de systèmes UV/aqueux (problème de viscosité à l'application) ;

- élargissement de la gamme de matières premières, surtout dans les technologies émergentes (cationique).

Mais tout est encore ouvert, et outre l'enrichissement des gammes de produits utilisables dans les technologies citées dans ce document, il est permis d'imaginer toute nouvelle technologie permettant d'améliorer les points mentionnés ci-dessus.

**En conclusion**, parmi les technologies susceptibles d'apporter à terme une réponse satisfaisante aux problèmes posés par l'émission de composés organiques volatils lors du « séchage » des revêtements, la réticulation photo-induite apparaît comme une des plus prometteuses et devrait continuer à se développer sur la base du rythme soutenu connu jusqu'à présent.

### Références

- [1] Source IRFAB.
- [2] Source I.A.L. Consultants.
- [3] Zwanenburg R., *actes du Congrès Eurocoat*, 97, p. 229 ; Zwanenburg R., *RADnews*, 1998, 24, p. 11.
- [4] Crivello J.V., *Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry*, 1996, 34, p. 3227.

# Le craquage catalytique, unité clé d'une raffinerie

Michel Guisnet\* professeur, Samuel Mignard\*\* ingénieur de recherches

**Summary :** *Fluid catalytic cracking : process, catalyst and chemistry*

The catalytic cracking units and the operating of these autothermic reactor-regenerator systems are described. The role played by the various catalyst components : FAU zeolite, matrix, etc. is specified. The main reactions : C-C bond scission, hydrogen transfer, formation of the coke responsible for catalyst deactivation as well as their mechanism are presented.

**Mots clés :** *Craquage catalytique, procédé, catalyseur, mécanismes, coupure de liaisons C-C, transfert d'hydrogène, formation de coke.*

**Key-words :** *Fluid catalytic cracking (FCC), process, catalyst, mechanisms, C-C scission, hydrogen transfer, coke formation.*

Les besoins du marché en produits pétroliers ne peuvent être satisfaits sans transformation des distillats sous vide en fractions plus légères [1-7] (figure 1). Deux procédés catalytiques sont utilisés pour cette transformation :

- l'hydrocraquage dont l'objectif est d'obtenir des distillats moyens (kérosène + gasoil) fonctionne sous pression élevée d'hydrogène avec un catalyseur bifonctionnel (ex. : sulfures mixtes de NiMo, hydrodéshydrogénants, sur une zéolithe acide HFAU). Ceci permet d'obtenir des molécules de rapport H/C élevé satisfaisant les caractéristiques de combustion demandées.

- Le craquage encore appelé FCC (fluid catalytic cracking), qui vise à obtenir des produits légers ( $C_3$ - $C_4$  et essence) de rapport H/C faible, utilise comme catalyseur une zéolithe acide du type FAU.

La plupart des raffineries sont équipées d'unités de craquage et cherchent à maximiser le rendement en essence (dont la demande reste aujourd'hui prépondérante) ou en oléfines légères. Les unités FCC, il en existe plus de 350 dans le monde, sont capables de traiter des quantités de charge très importantes, dépassant 6 millions de tonnes par an pour certaines d'entre elles [2]. D'une grande flexibilité, ces unités permettent la transformation de charges lourdes de qualités très diverses, choisies sur des critères économiques, en essence de bon indice d'octane ou en oléfines légères ( $C_3$ - $C_4$ ).

On peut en effet changer aisément de catalyseur et donc choisir parmi le grand nombre de catalyseurs proposés par les fabricants (plus de 700), le mieux adapté à la charge à transformer et aux produits souhaités. Une des particularités de ce procédé est la production importante de « coke » qui reste bloqué sur le catalyseur : 5 à 6 % de la charge sont convertis en ces composés polyaromatiques lourds. Ce coke

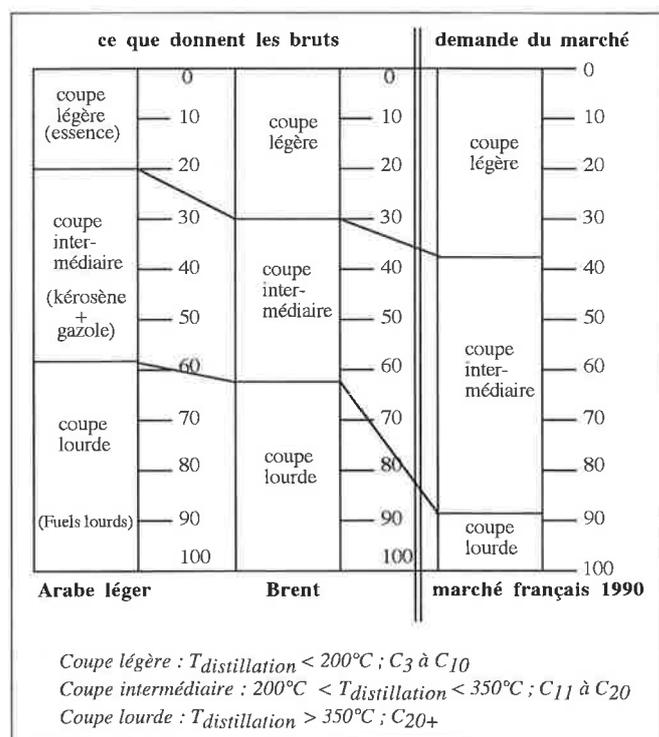


Figure 1 - Composition des pétroles et demande du marché en coupes pétrolières [1].

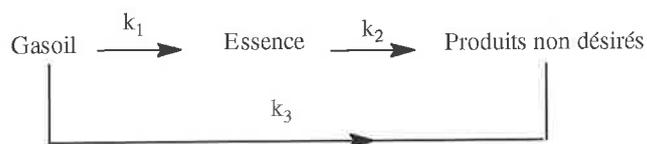
provoque une désactivation rapide du catalyseur, ce qui impose sa circulation en continu du réacteur au régénérateur et vice et versa. La régénération du catalyseur se fait par élimination du coke sous traitement oxydant à température élevée, les calories libérées par la combustion du coke permettant notamment d'apporter les calories nécessaires à la réaction endothermique de craquage : **l'unité de craquage est autothermique**. La régénération n'est pas totale, l'eau formée étant responsable d'une dégradation relativement importante de la charpente zéolithique. Un apport régulier de catalyseur frais doit donc être réalisé (1 400 tonnes par jour pour les 350 unités), ce qui fait du craquage catalytique le marché le plus important en catalyseur [2-7].

\* Laboratoire de catalyse en chimie organique, UMR CNRS 6503, Faculté des sciences, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex. Tél. 05.49.45.39.05. Fax : 05.49.45.37.79. E-mail : michel.guisnet@campus.univ-poitiers.fr

\*\* Institut Français du Pétrole, 1-4, avenue de Bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex. Tél. : 01.47.52.63.11. Fax : 01.47.52.60.55. E-mail : samuel.mignard@ifp.fr

Depuis le lancement des unités FCC (1942), les catalyseurs ont connu une évolution considérable qui s'est traduite par une diminution très importante du rendement en coke, par une augmentation considérable de leur activité craquante, avec pour conséquence des modifications dans la conception des unités, en particulier le passage de réacteurs à lit fluidisé à des réacteurs à lit entraîné (riser ou élévateur). Pour être facilement transporté, le catalyseur se présente sous la forme de microsphères d'environ 60  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ses principaux composants sont une zéolithe acide de type faujasite (FAU) (5-40 %) associée à une matrice souvent active catalytiquement et à un liant. Une série d'additifs ont été développés servant à orienter la sélectivité du catalyseur (par exemple vers les oléfines légères), à limiter sa désactivation, à réduire les émissions polluantes, etc.

Le craquage catalytique des hydrocarbures se produit par un mécanisme acide avec participation d'intermédiaires carbocations. Comme on le verra plus loin, la chimie du craquage est très complexe faisant intervenir un très grand nombre de réactions. Le craquage catalytique peut cependant être présenté sous la forme du schéma cinétique simple développé par le groupe de Weekman [8, 9] où la charge (gasoil), l'essence le produit désiré et les produits non désirés (notamment les légers résultant d'un surcraquage) sont considérés comme s'ils étaient de simples composés.



### L'unité de craquage catalytique (FCC) : un système autothermique, complexe mais flexible

Le diagramme simplifié d'une unité de craquage est montré dans la figure 2.

#### Le réacteur

Les réactions chimiques ont lieu essentiellement dans le riser (réacteur à flux ascendant). Bien que le mode d'écoulement du gaz et du catalyseur dans le riser soit complexe, on peut généralement assimiler le riser à un réacteur en écoulement piston [5]. Ce type d'écoulement est le mieux adapté à l'obtention d'une sélectivité élevée en essence (le produit intermédiaire dans le schéma de Weekman). Dans le bas du riser, la charge préchauffée à 200-300 °C est mélangée au catalyseur chaud (650-750 °C) provenant du régénérateur, ce qui donne une température de 560-600 °C. La vaporisation et le craquage de la charge provoquent une augmentation importante du volume ( $\times 3$ ) qui, associée à l'introduction de vapeur d'eau, provoque une migration rapide du mélange catalyseur-hydrocarbures dans le riser (temps de contact de 1 à 4 s). La pression dans le riser est faible (2 à 3 bar absolus) et la température est comprise entre 560-600 °C à l'entrée et 490-540 °C en sortie par suite de l'endothermicité du craquage.

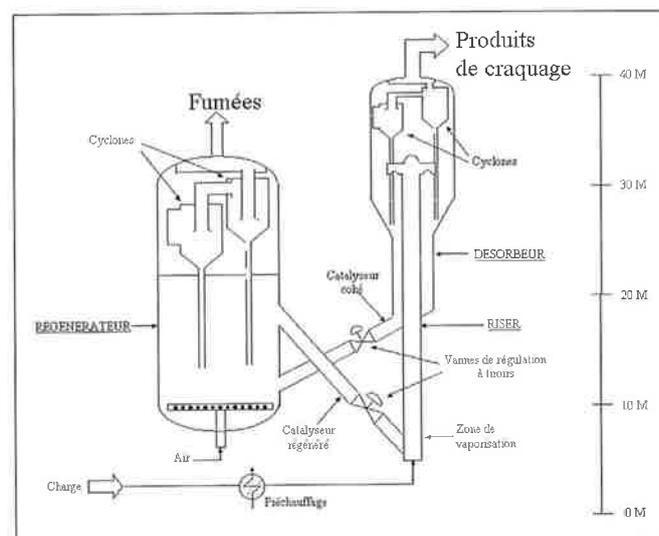
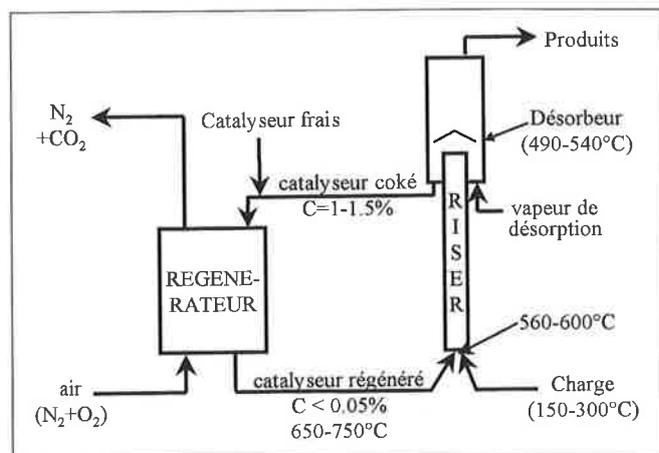


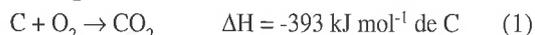
Figure 2 - Schéma d'une unité de FCC. A : version simplifiée - B : Exemple d'unité industrielle [1].

#### La séparation des produits

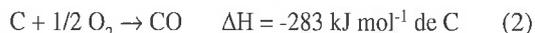
A la sortie du riser, sont installés des cyclones permettant la séparation du catalyseur et des gaz constitués des produits de craquage, des réactifs non transformés et de vapeur d'eau. Le catalyseur tombe dans le fond d'un désorbeur (stripper), d'où il est soutiré en continu pour être acheminé vers le régénérateur. Il existe donc en permanence un certain volume de catalyseur dont le niveau supérieur est maintenu constant à l'aide d'une vanne à tiroir située sur la ligne de transfert entre le réacteur et le régénérateur. Cette régulation de niveau est un des points clés du pilotage de l'unité de FCC. A la base du lit de catalyseur se trouve une rampe circulaire d'injection de vapeur d'eau. Cette vapeur d'eau (2 à 4 % poids de la charge) est destinée à désorber la plus grande quantité possible des hydrocarbures fixés sur le catalyseur. Cette étape de désorption est très importante car elle détermine la teneur en coke, élément essentiel de l'équilibre thermique de l'unité de craquage. Le temps de résidence du catalyseur, donc le temps de contact catalyseur-produits étant relativement long (90 à 200 s) et la température élevée (490-540 °C), les produits subissent une évolution non négligeable : diminution de la teneur en alcènes notamment, formation d'un coke plus polyaromatique, etc.

## La régénération

Le catalyseur acheminé du désorbeur au régénérateur par simple gravité a une teneur en coke d'environ 1 %, celui-ci ayant un rapport atomique H/C  $\leq$  0,4. La combustion du coke réalisée sous air débute par les atomes d'hydrogène avec production d'eau, le carbone pouvant quant à lui être transformé en CO<sub>2</sub> :



ou en CO



Une quantité importante de chaleur est donc perdue lorsque la combustion du coke n'est pas complète (participation de la réaction 2). Dans le cas des charges classiques, une combustion complète est recherchée car elle permet une maîtrise parfaite de l'énergie libérée. Ce n'est toutefois plus le cas lorsque des résidus sous vide sont inclus dans la charge car le rendement en coke est alors très élevé. Pour maintenir une flexibilité suffisante dans la conduite des unités, diverses solutions ont été trouvées : régénération en deux étapes ou introduction de réfrigérants dans le régénérateur [2, 3]. Les conditions classiques de fonctionnement d'un régénérateur sont : température comprise entre 680 et 760 °C, temps de séjour du catalyseur de 5 à 10 minutes.

## L'équilibre thermique du FCC, base de son fonctionnement

L'autonomie thermique est un des principes de base du fonctionnement des unités FCC. La chaleur libérée par combustion du coke doit donc permettre non seulement de compenser les calories consommées par craquage, mais aussi les pertes thermiques du réacteur et du régénérateur, la vaporisation de l'alimentation (chaleur transportée par le catalyseur du régénérateur au riser), la production de la vapeur nécessaire à la dispersion de la charge, à la désorption, etc. [3]. La teneur en coke du catalyseur en entrée de régénération est donc déterminante pour l'équilibre thermique de l'unité. Cette teneur est maintenue à la valeur souhaitée (1-1,5 % poids) par un ajustement du rapport catalyseur/charge à l'entrée du riser. Par exemple, si l'énergie de combustion du coke est insuffisante, la température du catalyseur régénéré sera trop basse avec pour conséquence une diminution de la température du mélange catalyseur-charge dans le riser donc de la conversion. La quantité de coke formée va décroître, accélérant la chute de température du catalyseur régénéré, etc., ce qui pourrait aller jusqu'à l'arrêt total de l'unité. La parade consiste à augmenter le débit du catalyseur donc l'énergie apportée au riser et le rapport catalyseur/charge. Ceci a pour effet d'augmenter la conversion (et l'énergie consommée par le craquage) mais aussi la teneur en coke du catalyseur avec pour conséquence une augmentation de température du catalyseur régénéré. Si celle-ci devient trop élevée, il faudra cette fois diminuer le débit de catalyseur. Ainsi, de proche en proche, on arrivera à un équilibre entre énergie consommée et énergie produite.

Il faut toutefois noter que l'augmentation du rapport catalyseur/charge modifie la sélectivité du craquage (augmentation du rendement en gaz, etc.) et bute rapidement sur les contraintes industrielles. L'un des deux goulots d'étranglement

les plus importants des unités de FCC est en effet la capacité du compresseur des gaz craqués, l'autre étant celle du compresseur d'air (appelée soufflante d'air) alimentant le régénérateur. Le premier sert à comprimer les produits gazeux issus du désorbeur et à les liquéfier pour permettre leur distillation, le second à alimenter le régénérateur par l'air nécessaire à la combustion du coke. Ces machines tournantes de capacité élevée étant très coûteuses, elles sont toujours utilisées au voisinage de leur capacité nominale ; il y a donc très peu de souplesse de fonctionnement.

## Soutirage et ajout de catalyseur

Les conditions sévères de réaction et surtout de régénération provoquent un vieillissement rapide du catalyseur de FCC. Par ailleurs, les chocs entre grains et contre les parois du riser, du désorbeur ou du régénérateur provoquent une dégradation mécanique du catalyseur, les « fines » formées étant éliminées avec les produits de réaction ou les fumées du régénérateur. Pour maintenir le niveau de conversion constant, du catalyseur frais est introduit régulièrement en amont du régénérateur (1 à 10 tonnes par jour et par unité, ce qui correspond à 2-3 % du catalyseur dans l'unité), une fraction du catalyseur étant soutirée en sortie du régénérateur. L'introduction en amont du régénérateur fait que le catalyseur frais subit, avant de participer au craquage, un traitement hydrothermal sévère qui « calme » son activité. On notera par ailleurs que l'ajout continu de catalyseur frais permet le changement de catalyseur (en 30-40 jours) donc son choix en fonction de la charge traitée et des produits souhaités.

## Influence de la nature de la charge sur les produits formés

Le tableau I permet de comparer la conversion et les distributions de produits obtenus par craquage de trois charges

**Tableau I** - Influence de la nature de la charge sur la conversion et la distribution des produits [31].

		Paraffinique	Naphthénique	Aromatique
<b>Caractéristiques de la charge</b>				
Densité		0,855	0,893	0,934
Soufre (% poids)		0,13	0,4	0,9
Azote (% poids)		0,04	0,10	0,35
Fraction distillée	10 %	353°C	304°C	360°C
	50 %	443°C	432°C	440°C
	90 %	538°C	540°C	510°C
<b>Rendements</b>				
Conversion		93,0	85,0	70,0
H <sub>2</sub> S (% poids)		0,1	0,2	0,4
Gaz secs (% poids)		2,5	2,8	3,0
LPG (% volume)		34,5	27,5	24,3
Essence (% volume)		73,0	70,0	54,2
Gazole (% volume)		5,0	10,0	20,0
Résidu (% volume)		2,0	5,0	10,0
Coke (% poids)		4,8	5,4	6,3

Gaz secs : (H<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>) ; LPG : gas liquéfiés (propane, butane).

différentes respectivement paraffinique (P), naphtéinique (N) et aromatique (A). La différence de nature de ces charges est notamment démontrée par la différence de leur densité ; leurs teneurs en soufre et azote sont également très différentes. En revanche, les courbes de distillation sont assez proches. Le rendement en coke (conversion de la charge en coke) passe de 4,8 % (P) à 5,4 % (N) et 6,3 % (A) et comme la conduite d'une unité FCC est déterminée par la teneur en coke du catalyseur, la conversion sera d'autant moins poussée que le rendement en coke est plus élevé : 93 % (P), 85 % (N) et 70 % (A). Avec les charges paraffinique et naphtéinique, le rendement en essence est beaucoup plus élevé qu'avec la charge aromatique qui donne une fraction importante de lourds (LCO et résidu).

### Les catalyseurs de FCC : des formulations en évolution permanente

Les catalyseurs de craquage se présentent sous la forme de microsphères de 60 µm de diamètre contenant une zéolithe de type FAU (faujasite) encore appelée zéolithe Y, enrobée dans une matrice constituée d'une fraction non zéolithique catalytiquement active, d'un diluant de type kaolinite et d'un liant pour maintenir la cohésion des divers éléments.

Les fabricants de catalyseurs ont par ailleurs développé une série d'« additifs » permettant d'augmenter l'indice d'octane de l'essence et la formation d'oléfines légères (zéolithe MFI ou ZSM5), de craquer sélectivement les lourds, de passiver les poisons métalliques, nickel et vanadium, présents dans les charges, d'obtenir une combustion totale du coke (en CO<sub>2</sub>), de réduire les émissions de SO<sub>2</sub>. Ces « additifs » sont introduits dans le catalyseur lors de la préparation ou disponibles séparément sous la forme de microsphères compatibles avec le catalyseur [2, 3].

#### Zéolithe FAU

La forme acide de la zéolithe Y utilisée en craquage résulte du traitement de la zéolithe sodique obtenue par synthèse hydrothermale (formule de maille Na<sub>58</sub>Al<sub>58</sub>Si<sub>134</sub>O<sub>384</sub>·240 H<sub>2</sub>O) : les cations sodium sont échangés par des cations de terres rares (RE<sup>3+</sup>), par des protons (via des cations NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ou par les deux ; des atomes d'aluminium sont extraits de la charpente et remplacés par des atomes de silicium.

La structure poreuse de la zéolithe FAU comprend des supercages (cages α) de 13 Å de diamètre connectées à quatre autres supercages par des fenêtres circulaires d'environ 7,4 Å de diamètre. Au contraire des cages sodalites (cages β) et des prismes hexagonaux (figure 3), d'ouverture étroite, ces supercages sont donc accessibles à de nombreuses molécules organiques. La surface externe des cristallites de zéolithe est négligeable par rapport à la surface des pores (< 2 %), ce qui fait que l'essentiel des réactions se produisent sur les sites acides des supercages. Ces supercages peuvent donc être considérées comme de véritables **microréacteurs**. Notons cependant que les sites externes peuvent, avec ceux de la matrice, jouer un rôle important dans la conversion des molécules les plus lourdes de la charge, celles-ci ne pouvant accéder aux sites internes.

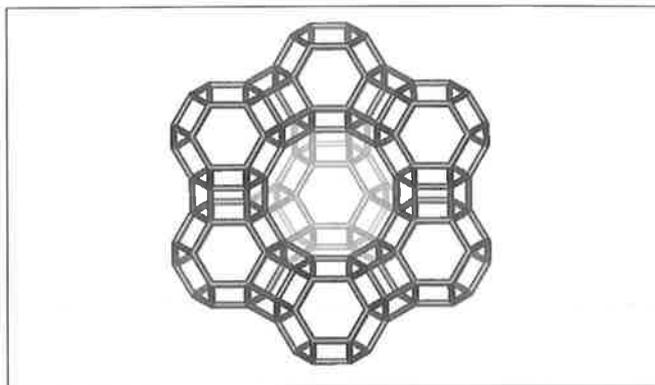
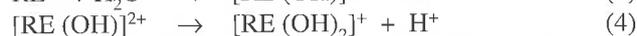


Figure 3 - Structure poreuse de la Faujasite (Y).

Le nombre total de sites acides protoniques (qui sont considérés comme les sites actifs) est dans le cas des zéolithes protoniques égal au nombre d'atomes d'aluminium de la charpente zéolithique (remarquons qu'une partie d'entre eux, situés dans les cages sodalites, ne sont pas accessibles aux molécules de réactifs). Plus le rapport Si/Al de charpente est élevé, plus la densité des sites acides sera faible. Toutefois, la force acide augmente avec Si/Al, devenant maximale lorsque les sites protoniques sont isolés [12, 13]. Les espèces aluminiques extra-réseau très diverses formées dans les pores des zéolithes au cours de la désaluminisation de la charpente (généralement réalisée par traitement à la vapeur d'eau) peuvent affecter notablement l'acidité protonique accessible : les espèces cationiques prennent la place des protons, diminuant leur densité ; l'interaction d'espèces non polymériques avec les sites protoniques de charpente exalte leur force acide ; les espèces polymériques peuvent bloquer l'accès des molécules de réactifs aux centres protoniques [10].

Les zéolithes échangées aux terres rares (REY) présentent également des sites protoniques [14]. Ces sites, responsables de leur activité craquante, résultent de l'hydrolyse partielle des cations trivalents de terres rares dont la charge est imparfaitement neutralisée.



Le rapport Si/Al de charpente et la présence de terres rares ont une influence déterminante sur le rendement en essence et sur son indice d'octane [2, 3]. Plus Si/Al est élevé, ou encore comme cela est utilisé industriellement, plus le paramètre a<sub>0</sub> de la maille élémentaire cubique est petit, plus le rendement en essence sera faible (craquage en oléfines légères favorisé) mais son indice d'octane recherche élevé (augmentation de l'oléfinicité) et la formation de coke limitée. L'augmentation de la teneur en terres rares a un effet exactement inverse sur le rendement en essence et l'indice d'octane. C'est pourquoi les zéolithes aux terres rares utilisées pendant de nombreuses années afin de favoriser la production d'essence sont maintenant remplacées par des zéolithes désaluminées, l'accent étant mis sur l'indice d'octane. Ces deux types de zéolithe possédant une bonne stabilité hydrothermale résisteront bien au traitement sévère qui leur est imposé lors de la régénération.

La régénération est en effet réalisée à température très élevée et la combustion du coke amène le dégagement de

vapeur d'eau. Ces conditions provoquent une élimination d'aluminium de la charpente avec formation de nids hydroxyles et d'espèces aluminiques extra-réseau. Par la suite, deux phénomènes peuvent se produire : effondrement de la charpente au niveau de nids hydroxyles voisins et insertion de silicium avec par conséquent cicatrisation de la charpente (figure 4). Ces réactions qui se produisent de façon contrôlée lors de la désaluminisation provoquée des zéolithes par traitement hydrothermal (steaming) diminuent de façon très importante l'activité des catalyseurs et modifient leur sélectivité. Plus la température et la concentration en eau sont élevées, plus ces effets sont prononcés [10].

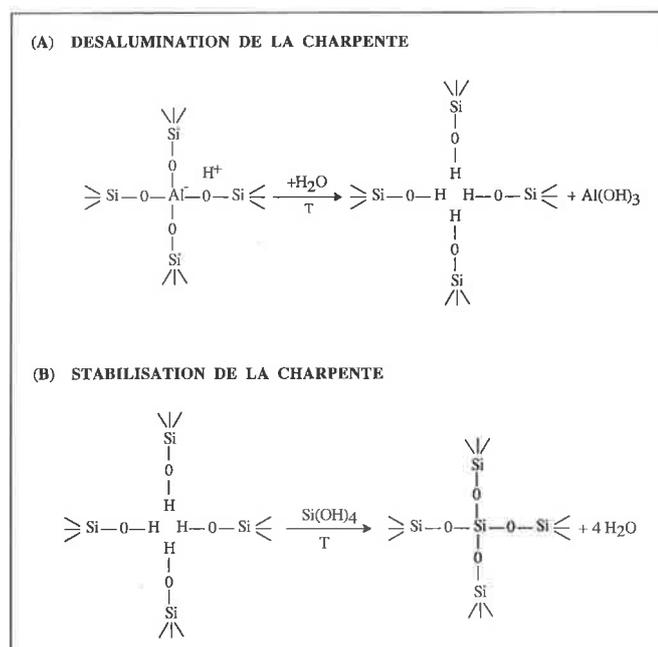


Figure 4 - Mécanisme de désaluminisation et stabilisation par traitement hydrothermal de la charpente de la zéolithe Y protonique.

## Matrice

Si la matrice peut jouer un rôle catalytique important, elle doit tout d'abord remplir diverses fonctions physiques :

- i) elle permet de diluer les particules de zéolithe dans des particules de taille et de forme convenables pour la fluidisation ;
- ii) elle apporte la résistance à l'attrition nécessaire ;
- iii) elle agit comme transporteur de chaleur entre régénérateur et réacteur ;
- iv) elle permet (ou interdit) la diffusion des molécules de réactif vers les pores des zéolithes.

Certains éléments introduits dans la matrice peuvent en outre donner au catalyseur une tolérance aux poisons métalliques sodium, nickel et vanadium. Dans le cas du nickel, une alumine ou une silice alumine à larges pores (> 30 nm de diamètre) est introduite ; la dispersion du nickel sur cette matrice est très faible donc son activité déshydrogénante limitée. Dans le cas du vanadium, des ajouts de composés basiques tels que les oxydes de terres rares forment des vanadates stables, limitant la destruction de la zéolithe catalysée par le vanadium [2, 3].

La fraction catalytiquement active de la matrice est généralement constituée d'alumine ou de silice alumine mésoporeuses (> 10 nm de diamètre) présentant une acidité faible. Ces mésopores permettent la circulation des molécules les plus lourdes non asphalténiques et leur craquage sur les sites acides. La teneur en composants actifs doit être très soigneusement choisie, une teneur trop élevée pouvant conduire à une augmentation de la production de coke et de gaz.

## Les additifs. Vers plus d'octane et moins de rejets polluants

### Amélioration de l'indice d'octane

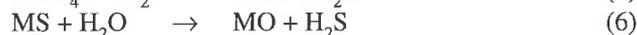
Le concept de base est d'utiliser la propriété qu'ont les zéolithes de taille de pore intermédiaire, telles que la zéolithe MFI (ZSM5), de ne laisser accéder à leurs sites acides internes que des molécules peu encombrées (sélectivité de forme par exclusion de réactifs) [15] : ainsi l'introduction de zéolithe MFI dans le catalyseur de craquage ou son ajout provoquent un craquage préférentiel des molécules de n-alcanes et n-alcènes de faible indice d'octane donc l'amélioration de l'indice d'octane de l'essence résiduelle. Par exemple, l'introduction de 3 % de zéolithe ZSM5 dans un catalyseur de FCC peut à isoconversion de la charge (ex. 70 %) provoquer une augmentation importante des indices d'octane recherche (de 96 à 100) et moteur (de 82,5 à 86) [3]. Le rendement en essence est évidemment diminué et ceci au profit du propène et des butènes qui peuvent être utilisés pour la production d'alkylats ou d'éthers.

### Oxydation totale de CO

La combustion de CO est catalysée par des métaux nobles utilisés à raison de 1 ppm poids du catalyseur de FCC. L'intérêt de ces promoteurs est d'éliminer les émissions de CO, d'augmenter la production de chaleur et ainsi d'améliorer l'équilibre thermique.

### Réduction des émissions de SO<sub>x</sub>

Jusqu'à 50 % du soufre de la charge peut se retrouver dans le coke du catalyseur à l'entrée du régénérateur. La sévèrisation des règles de protection de l'environnement exige de réduire les émissions de SO<sub>x</sub> du régénérateur. De nombreux oxydes métalliques permettent cette réduction, le plus efficace étant actuellement un spinelle aluminium magnésium. Dans le régénérateur, SO<sub>2</sub> transformé en SO<sub>3</sub> forme un sulfate avec l'oxyde métallique ; ce sulfate subit par la suite une réduction par l'hydrogène puis une hydrolyse dans le désorbeur avec régénération de l'oxyde métallique [2, 3] :



### Passivation du nickel et du vanadium

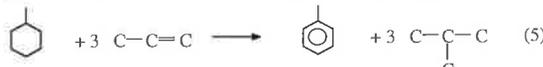
Ces métaux présents dans les charges lourdes se déposent sur le catalyseur provoquant de graves problèmes [2, 3]. Le nickel catalyse des réactions de déshydrogénation augmentant les rendements en coke et en gaz aux dépens de la pro-

duction d'essence. Le vanadium provoque une dégradation de la charpente zéolithique donc une diminution de l'activité catalytique. La méthode la plus courante de passivation du nickel est d'introduire dans l'alimentation des composés à base d'antimoine (solubles dans les hydrocarbures) qui forment un complexe superficiel avec le nickel amenant sa désactivation. Des composés à base de bismuth moins toxiques que l'antimoine ont été récemment développés. De la même manière, des composés à base d'étain ajoutés à la charge permettent de réduire mais de façon limitée (30 % environ) l'effet nocif du vanadium. Ces méthodes de passivation viennent en complément de celles basées sur l'introduction de divers composés dans la matrice du catalyseur de FCC (cf. paragraphe Matrice).

### La chimie du craquage catalytique : un nombre incalculable d'étapes interconnectées

Les réactions de craquage (coupure de liaisons C-C) sont endothermiques, donc thermodynamiquement favorisées à température élevée. Ces réactions de craquage sont accompagnées de diverses autres réactions (tableau II), notamment le **transfert d'hydrogène** qui joue un rôle essentiel dans la distribution des produits de craquage et dans la formation de coke responsable de la désactivation. Le principal constituant des catalyseurs de craquage étant une faujasite acide, ces réactions se produisent par l'intermédiaire de carbocations. Notons toutefois qu'un mécanisme radicalaire peut jouer un rôle dans la formation de certains produits (ex. méthane) et que les métaux (Ni notamment) déposés sur les catalyseurs de craquage peuvent catalyser diverses réactions (déshydrogénation, hydrogénolyse, etc.) avec pour conséquence une production plus importante de gaz (H<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>) et de coke.

Tableau II - Principales réactions du craquage catalytique.

Craquage*	
- Alcanes	→ alcènes + alcanes
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	→ C <sub>m</sub> H <sub>2m</sub> + C <sub>p</sub> H <sub>2p+2</sub> n = m + p    (1)
- Alcènes	→ 2 alcènes
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	→ C <sub>m</sub> H <sub>2m</sub> + C <sub>p</sub> H <sub>2p</sub> n = m + p    (2)
- Naphthènes	→ [diènes] → 2 alcènes non observé
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	→ C <sub>m</sub> H <sub>2m</sub> + C <sub>p</sub> H <sub>2p</sub> n = m + p    (3)
- Alkylaromatiques	→ aromatiques + alcènes
A <sub>z</sub> C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	→ A <sub>z</sub> H + C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> (4)
Autres réactions	
• Transfert d'hydrogène	
naphthène + 3 alcènes	→ aromatique + 3 alcanes
ex. :	 (5)
précurseur de coke + alcène	→ coke + alcanes    (6)
• Formation de « coke » via des étapes de condensation (inverses de 2, 4), de cyclisation, de transfert d'hydrogène (6).	

\* Le craquage peut se faire en diverses positions, les produits formés peuvent à leur tour se craquer.

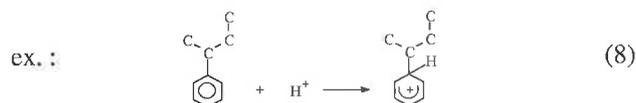
Nous nous limiterons ici à une description succincte des mécanismes de réaction, en essayant de montrer comment les caractéristiques des catalyseurs de craquage (acidité, porosité) déterminent leur activité, stabilité et sélectivité. Les nombreuses revues publiées sur le sujet [5, 6, 16-18] pourront être consultées pour une compréhension plus complète du domaine.

### Formation des carbocations

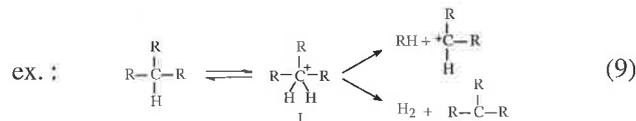
La formation de carbocations est la première étape d'une réaction de craquage. Les réactifs basiques du type alcène et aromatique s'adsorbent sur les sites protoniques sous la forme d'ions carbénium :



ou d'ions arénium :



Pour les alcanes et naphthènes saturés, la protonation est plus difficile. Haag et Dessau [19] ont toutefois montré que celle-ci était possible sur les zéolithes acides :



En craquage d'alcanes purs, ce mécanisme monomoléculaire via des ions carbonium (carbocations pentacoordinés tels que I) est favorisé à température élevée, faible pression d'alcane et faible conversion. Il joue un rôle beaucoup plus important sur HZSM5 que sur HFAU ou sur silice alumine amorphe. Ce mécanisme ne joue souvent qu'un rôle secondaire dans le FCC, les alcanes étant activés par transfert d'ion hydruure à des ions carbénium existant dans le milieu R<sup>+</sup> (provenant par exemple des réactions 7 et 8) :



Le craquage se produirait donc par un mécanisme en chaîne par l'intermédiaire d'ions carbénium (figure 5). Il faut toutefois remarquer que le transfert d'hydruure fait intervenir un état de transition bimoléculaire qui ne pourra se former aisément que dans des pores suffisamment larges. Ceci explique pourquoi le mécanisme monomoléculaire par ions carbonium est prédominant dans le cas de la zéolithe HZSM5 (taille des intersections de canaux d'environ 8,5 Å de diamètre) alors que c'est le mécanisme en chaîne dans le cas de la zéolithe HFAU (supercages de 13 Å de diamètre) [19].

### Coupage des liaisons C-C

En dehors de la désalkylation des aromatiques, on peut admettre que les coupures de liaison C-C intervenant sur la faujasite au cours du FCC se font uniquement par β scission

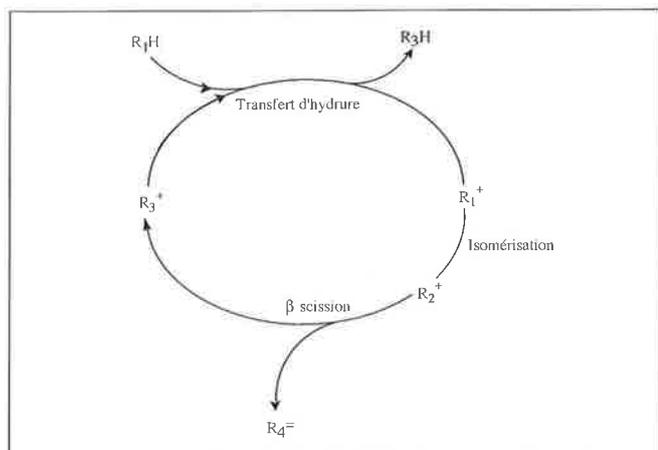
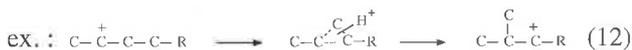


Figure 5 - Craquage d'alcane par un mécanisme en chaîne par ions carbénium.  $R_1H, R_3H$  alcanes ;  $R_4$  alcène ;  $R_1^+, R_2^+, R_3^+$  : ions carbénium.

d'ions carbénium. Ces coupures sont d'autant plus rapides que les ions carbénium impliqués sont plus stables [16]. Ainsi, à 200 °C [20], le craquage de type A qui implique deux ions carbénium tertiaires :



est 50 fois plus rapide que le craquage de type B (un ion carbénium tertiaire et un secondaire) et 10 000 fois plus rapide que le craquage de type C (deux ions carbénium secondaires). Enfin, les coupures faisant intervenir des ions carbénium primaires, très instables, ne sont pas observées. Cette différence de vitesse très marquée entre les divers types de craquage (notons qu'elle est plus limitée à la température du FCC) explique pourquoi le réarrangement des ions carbénium joue un rôle très important. Les ions carbénium peuvent se réarranger par sauts d'hydrure (très rapides), par sauts d'alkyle (isomérisation de squelette de type A) ou par l'intermédiaire de cyclopropanes protonés avec formation d'un nouveau branchement (type B).

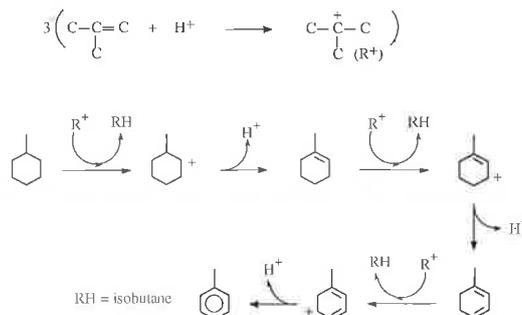


A 200 °C, les isomérisations de type A et B sont plus lentes (respectivement 4 et 20 fois) que le craquage de type A mais plus rapides que les autres types de craquage [20]. Le rôle important du réarrangement des ions carbénium permet d'expliquer le niveau élevé de branchement des produits de craquage.

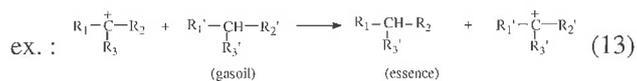
### Transfert d'hydrogène

Les réactions de craquage devraient théoriquement conduire à des quantités importantes d'alcènes (une ou deux molécules pour chacune des réactions 1 à 4 du tableau II), ce qui n'est pas le cas. Le déficit en alcènes, plus marqué pour les catalyseurs zéolithiques que pour les anciens catalyseurs à base de silice alumine est dû à un transfert d'hydrogène rapide des naphthènes ou des précurseurs de coke aux alcènes (réactions 5 et 6, tableau II). Le mécanisme du transfert d'hydrogène est très simple. Par exemple,

la réaction 5, tableau II, fait intervenir les étapes suivantes de protonation-déprotonation d'alcènes et de transfert d'hydrure.



Le transfert d'hydrogène joue un rôle essentiel, non seulement dans la nature des produits formés - diminution des teneurs en alcènes et en naphthènes au profit des teneurs en alcanes et aromatiques - mais aussi dans leur distribution en taille. Cette distribution est en effet contrôlée par la transformation des oléfines ou des ions carbénium en alcanes avant qu'ils ne se craquent en produits légers [5].



Plus le rapport des vitesses de transfert d'hydrogène et de craquage (TH/C) sera grand, plus le rendement en essence sera élevé et plus cette essence contiendra d'aromatiques et d'alcènes. C'est ce qui a été observé lorsque les silices aluminées amorphes ont été remplacées par des zéolithes FAU dans les catalyseurs de craquage (figure 6). Notons que si ce remplacement a eu un effet positif marqué : diminution de la quantité de catalyseur utilisé (les zéolithes étant beaucoup plus actives que les silices aluminées), augmentation de la production d'essence, il s'est aussi traduit par une diminution importante de l'indice d'octane recherche [3, 5].

La valeur beaucoup plus élevée de TH/C trouvée pour les zéolithes peut être liée :  
- à une plus grande proximité de leurs sites acides protoniques ; l'importance du transfert d'hydrogène, réaction qui

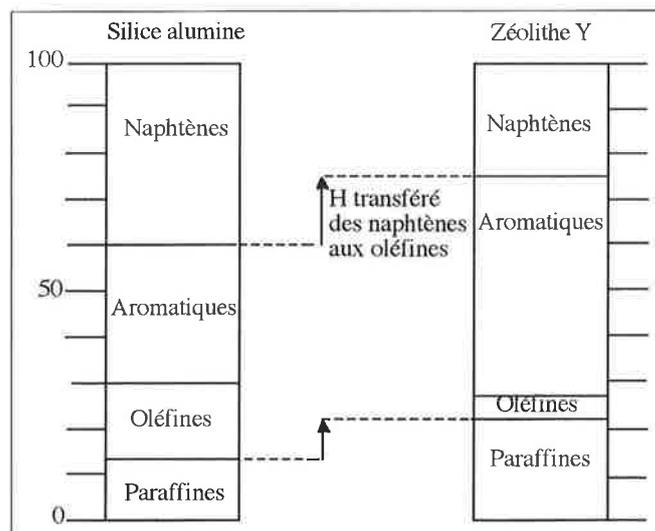


Figure 6 - Comparaison des distributions des produits de craquage d'un gasoil sur silice alumine et sur zéolithe Y [21].

demanderait deux sites acides pour sa catalyse [22, 23], augmente fortement avec la densité des centres acides de zéolithes HFAU [3, 10, 22-26] ;

- à une plus grande concentration des réactifs dans les supercages de la zéolithe FAU (effet de concentration [5, 27]). Cette concentration plus élevée a un effet positif plus marqué sur la vitesse de la réaction bimoléculaire de transfert d'hydrogène que sur la vitesse de la réaction monomoléculaire de  $\beta$  scission.

La sévèrisation des règles concernant l'environnement : interdiction d'ajouts plombés à l'essence pour augmenter l'indice d'octane, diminution de la teneur en aromatiques, etc., a amené les raffineurs à utiliser des catalyseurs de craquage (et des conditions opératoires) conduisant à des essences d'indice d'octane élevé et à des oléfines légères  $C_3$ - $C_4$ , elles-mêmes aisément transformables par alkylation ou éthérification en coupes essence d'indice d'octane élevé [2-4]. Pour obtenir de meilleurs indices d'octane, les catalyseurs de craquage comportent :

i) des zéolithes FAU de rapport Si/Al élevé pour lesquelles le rapport des vitesses de transfert et de craquage (TH/C) est faible ;

ii) des additifs à base de zéolithe MFI (ZSM5) qui craquent préférentiellement les n-alcane et n-alcènes de faible indice d'octane (cf. paragraphe Amélioration de l'indice d'octane).

## Formation de coke

Le dépôt de coke sur le catalyseur provoque sa désactivation nécessitant des régénérations fréquentes. Toutefois, comme nous l'avons souligné au début, cette formation de coke est un élément clé du fonctionnement des unités FCC : la chaleur libérée par sa combustion permet de compenser l'endothermicité du craquage. 4 types de coke sont associés au craquage catalytique [2] :

- le carbone Conradson provenant directement du dépôt sur le catalyseur de constituants très lourds de la charge (typiquement moins de 5 % du coke total),

- le coke de contamination produit par les métaux (Ni en particulier) déposé sur le catalyseur pendant le craquage,

- les produits non éliminés du catalyseur au cours du traitement de désorption ; les améliorations apportées au procédé et au catalyseur (porosité) ont permis de réduire considérablement ce type de coke,

- le coke catalytique (majoritaire), formé au cours du craquage, qu'il est évidemment très important de minimiser.

Le remplacement dans les catalyseurs de FCC des silices alumines par des zéolithes s'est traduit par une diminution notable de la sélectivité en coke. Ainsi, pour une conversion globale de 35,6 % d'une charge légère, un rendement en coke de 1,4-2,2 % est trouvé pour des catalyseurs zéolithiques contre 4,3 % pour des catalyseurs silice alumine. La différence est un peu moins marquée pour des charges lourdes [5].

Des progrès importants ont été accomplis au cours des dernières années dans la connaissance des modes de formation du coke et de désactivation des catalyseurs zéolithiques. Notons toutefois que la grande majorité des études sont réali-

sées en transformation d'hydrocarbures purs, et non de charges complexes, sur des zéolithes, et non pas sur des catalyseurs de craquage. Les conclusions générales suivantes [28-30] s'appliquent cependant aux catalyseurs de FCC :

1. La formation de coke nécessite des étapes chimiques mais aussi la rétention des précurseurs sur le catalyseur. C'est pourquoi le coke catalytique se forme essentiellement dans les pores des zéolithes (rétention plus facile dans les supercages de FAU que sur la surface externe), même si au cours de leur croissance, les molécules de coke peuvent déborder sur la surface externe des cristallites de zéolithe.

2. Les molécules de coke résultent : i) d'une série d'étapes successives d'alkylation, cyclisation, transfert d'hydrogène etc. ou/et ii) du couplage déshydrogénant de molécules (poly)aromatiques situées dans des supercages adjacents. La coexistence de ces deux modes de croissance des molécules de coke permet d'expliquer que les principaux précurseurs de coke sont les alcènes, impliqués dans le premier mode et les polyaromatiques (hydrocarbonés, azotés, etc.), impliqués dans le second.

3. Les réactions impliquées dans la formation de coke sont catalysées par les sites acides de Brønsted. Plus ces sites sont forts et leur concentration élevée, plus la formation de coke est rapide et importante.

4. La plupart des réactions impliquées dans la formation des molécules de coke étant bimoléculaires, la concentration élevée des réactifs dans les pores étroits des zéolithes favorise la formation de coke. Toutefois, cet effet de la structure poreuse est heureusement largement compensé par les limitations stériques qu'exercent les parois des pores sur la formation des molécules encombrées. Ces limitations stériques permettent d'expliquer pourquoi la sélectivité en coke des catalyseurs zéolithiques est plus faible que celle des catalyseurs à base de silice alumine.

5. Les molécules de coke provoquent tout d'abord une désactivation des sites acides des supercages dans lesquelles elles sont localisées, cette désactivation étant due à l'empoisonnement des sites ou au blocage de leur accès par les réactifs. Toutefois, quand la teneur en coke augmente, un blocage de l'accès des réactifs à des sites acides localisés dans des supercages ne contenant pas de molécules de coke peut se produire.

## Conclusion

Cette brève présentation du craquage catalytique démontre que ce domaine est, depuis le lancement des premières unités en 1942, en évolution constante. Si le remplacement des catalyseurs silice alumine par des catalyseurs zéolithiques s'est traduit par un véritable bouleversement, les nombreuses améliorations apportées aux formulations catalytiques (zéolithe, matrice, additifs) qui ont suivi, ont amené des progrès importants :

- Flexibilité plus grande : possibilité de traiter des charges très diverses y compris avec des résidus sous vide et d'orienter le craquage vers des essences d'indice d'octane élevé et vers des oléfines légères.

- Rejets polluants ( $CO$ ,  $SO_x$ , etc.) plus limités.

Cette évolution constante des catalyseurs et du procédé ne devrait pas s'interrompre, des progrès significatifs pouvant encore être espérés dans la stabilité des catalyseurs, leur meilleure adaptation à la charge traitée et aux produits souhaités, la limitation des rejets polluants, la régénération des catalyseurs etc.

## Remerciements

Jean-Luc Duplan (IFP, Solaize) est vivement remercié pour les informations techniques communiquées aux auteurs au cours de diverses discussions.

## Références

- [1] Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison.
- [2] Von Ballmoos R., Harris D.H., Magee J.S., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, édité par G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley C.H., **1997**, 4, p. 1955.
- [3] Biswas J., Maxwell J.E., *Appl. Catal.*, **1990**, 63, p. 197.
- [4] Maxwell J.E., Stork W.H., *Introduction to zeolite science and practice*, édité par H. van Bekkum R., E.M. Flanigen, J.C. Jansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, **1991**, 58, p. 571.
- [5] Gates B.C., Katzer J.R., Schuit G.C.A., *Chemistry of Catalytic Processes*, Mc Graw-Hill, New York, **1979**, Ch. 1, p. 1.
- [6] Magee J.S., Mitchell M.M., *Fluid Catalytic Cracking : Science and Technology*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76, Elsevier, Amsterdam, **1993** (605 p.).
- [7] Decroocq D., *Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fractions*, Technip, Paris, **1984** (157 p.).
- [8] Weekman V.W., Jr., *Ind. Eng. Chem. Process. Res. Dev.*, **1968**, 7, p. 90.
- [9] Voltz, S.E., Nace, D.M., Weekman V.W., Jr., *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Rev.*, **1971**, 10, p. 538.
- [10] Scherzer J., *Octane-Enhancing Zeolitic FCC Catalysts*, *Chemical Industries* 42, M. Dekker Inc., New-York and Basel, **1990** (249 p.).
- [11] Sztostak R., *Introduction to zeolite science and practice*, édité par H. van Bekkum R., E.M. Flanigen, J.C. Jansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, **1991**, 58, p. 153.
- [12] Rabo J.A., Gajda G.J., *Guidelines for mastering the properties of molecular sieves*, édité par D. Barthomeuf, E.G. Derouane et W. Hölderich, *NATO ASI Series B : Physics* Plenum Press, New York and London, **1989**, 221, p. 273.
- [13] Barthomeuf D., *Mat. Chem. Phys.*, **1987**, 39, p. 92.
- [14] Ward J.W., *Zeolite Chemistry and Catalysis*, édité par J.A. Rabo, *ACS Monograph*, American Chemical Society, Washington, D.C., **1976**, 171, p. 118.
- [15] Chen N.Y., Garwood W.E., Dwyer F.G., *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*, *Chemical Industries* 36, M. Dekker Inc., New York and Basel, **1989**, (303 p.).
- [16] Jacobs P.A. and Martens J.A., *Introduction to zeolite science and practice*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, édité par H. van Bekkum R., E.M. Flanigen, J.C. Jansen, Elsevier, Amsterdam, **1991**, 58, p. 445.
- [17] Poutsma M.L., *Zeolite Chemistry and Catalysis*, édité par J.A. Rabo, *ACS Monograph*, American Chemical Society, Washington, D.C., **1976**, 171, p. 437.
- [18] Wojciechowski B.W., Corma A., *Catalytic cracking catalysts, chemistry and kinetics*, *Chemical Industries* 25, M. Dekker Inc., New York and Basel, **1986** (353 p.).
- [19] Haag W.O. and Dessau R.M., *Proceed. 8<sup>th</sup> Int. Cong. Catalysis*, Berlin, **1984**, 2, p. 305.
- [20] Alvarez F., Ribeiro F.R., Pérot G., Thomazeau C., Guisnet M., *J. Catal.*, **1996**, 162, p. 179.
- [21] Weisz P.B., *Chemtech*, **1973**, p. 498.
- [22] Pine L.A., Maker P.J., Watcher W.A., *J. Catal.*, **1984**, 85, p. 466.
- [23] Giannetto G., Sansare S., Guisnet M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, p. 1302.
- [24] Guisnet M., *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, p. 392.
- [25] Corma A., *Zeolites : Facts, Figures, Future*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, **1989**, 49A, p. 49.
- [26] Jacquinet E., Raatz F., Macedo A., Marcilly C., *Zeolites as catalysts, sorbents and detergent builders*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, **1989**, 46, p. 115.
- [27] Breck D.W., *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974** (771 p.).
- [28] Guisnet M., Magnoux P., *Catalysis Today*, **1997**, 36, p. 477.
- [29] Guisnet M., Magnoux P., Martin D., *Catalyst Deactivation*, **1997**, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, 111, p. 1.
- [30] Guisnet M., Magnoux P., Moljord K., *Deactivation and testing of hydrocarbon processing catalysts*, *ACS Symposium Series*, American Chemical Society, Washington D.C., **1996**, 634, p. 77.
- [31] Letzsch W.S. et Ashton A.G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, **1993**, 76, p.441.

# Polymères fluorés : synthèses, propriétés et applications

Bruno Ameduri\*, Bernard Boutevin\*

**Summary :** *Fluorinated polymers : syntheses, properties and application*

*Fluorinated polymers, high value added materials, exhibit outstanding properties enabling them to be involved in numerous fields of high technology. They can be synthesized either via direct fluorination of hydrogenated polymers or by polymerization (especially from radical initiation) of fluorinated monomers. A brief historical presentation is proposed on the evolution of fluorinated polymers and also shows that the nowadays tendencies are directed towards the preparation of copolymers from fluoromonomers or from fluoroalkenes /non-fluorinated olefins (these latter bringing complementar properties) or towards polycondensates. The properties of these compounds depend on the position of the fluorinated chains : located on the backbone, they bring chemical inertness, resistance to oxidation and to heat ; while when appearing as side-groups, they allow an improvement of surface properties. Several examples of syntheses, properties and applications of fluorinated oligomers, telomers, polymers and copolymers are supplied in this review.*

**Mots clés :** *Fluor, oligomères, télomères, polymères, copolymères, synthèse, propriétés, applications.*

**Key-words :** *Fluorine, oligomers, telomers, polymers, copolymers, synthesis, properties, applications.*

Contrairement à la chimie organique ou minérale du fluor (remontant à 1670), la chimie des polymères fluorés est relativement récente : les premières découvertes furent réalisées en 1934 pour le poly(chlorotrifluoroéthylène), puis en 1938 par Plunkett (chez Du Pont de Nemours) qui synthétisa anodiquement le poly(tétrafluoroéthylène) appelé Teflon® [1-5]. Par la suite, les divers homopolymères ont été obtenus, puis une autre génération de copolymères à base de motifs constitutifs (per)fluorés a été préparée (tableau I). Plus récemment, des polymères fonctionnels apportant de nouvelles propriétés ont trouvé leur place dans un marché en pleine expansion [6].

Les polymères fluorés présentent une combinaison unique de propriétés remarquables (liées à la faible polarisabilité et à la très forte électronégativité de l'atome de fluor) telles qu'une thermostabilité élevée, une très bonne inertie chimique (aux acides, bases, solvants, huiles et carburants), de faibles constantes diélectriques, de faibles indices de réfraction, facteurs de dissipation et inflammabilité, d'excellentes résistances au vieillissement, aux intempéries et à l'oxydation, et, des propriétés de surface très intéressantes.

Ainsi, ces polymères de spécialité ont trouvé de nombreuses applications : bâtiment (revêtements résistant aux UV et peintures antigraffiti), espace et aéronautique (élastomères pour joints d'étanchéité utilisés à hautes et à basses

Tableau I - Historique des polymères fluorés.

1 <sup>re</sup> Génération : homopolymères fluorés	
1934-1938	PCTFE (C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl), PTFE (C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> )
1950	PVDF (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ), PVF (C <sub>2</sub> FH <sub>3</sub> ), PTrFE (C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> H)
2 <sup>e</sup> Génération : copolymères fluorés	
1950-1960	VDF-CTFE (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> - C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl) VDF-HFP (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> - C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> ) FEP (C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> - C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> ) PFA (C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> - CF <sub>2</sub> =CF-OC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> )
1980	ETFE (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ) E-CTFE (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl) Elastomères (voir tableau III) Copolymères d'acrylates fluorés
1989	Copolymères amorphes transparents : Cytop® et Teflon® AF (voir tableau V)
3 <sup>e</sup> Génération : polymères fonctionnels fluorés	
1980	Membranes échangeuses d'ions Peintures réticulables à température ambiante
1995	Résines et élastomères réticulables

températures pour les réservoirs d'hydrogène liquide dans les navettes spatiales, ou résines hautes performances), ingénierie (membranes), optique (cœurs et gaines de fibres optiques), traitement du textile, de la pierre (monuments anciens), microélectronique [1-5]. Malgré leur prix élevé, ces polymères trouvent de nombreux développements dans les technologies modernes.

Un bref historique de l'évolution des polymères fluorés permettant de comprendre le développement extraordinaire,

\* Laboratoire de chimie macromoléculaire, UMR (CNRS) 5076, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 5. Tél. : 04.67.14.43.68. Fax : 04.67.14.72.20. E-mail : ameduri@cit.enscm.fr

sur le plan de la synthèse, réalisé ces 65 dernières années est présenté dans le *tableau I*. Ce développement est lié à la synthèse de nouveaux monomères fluorés fonctionnels, et à la maîtrise de leurs polymérisations ou copolymérisations.

Le champ d'applications (*tableau II*) s'élargit de plus en plus, bien que les besoins de ces polymères très spécifiques soient souvent faibles ou très faibles. Ce *tableau* présente aussi les grandes familles de polymères fluorés qui montrent le vaste potentiel applicatif de ces composés.

Cette revue donne un survol des oligomères, télomères, polymères et copolymères fluorés dont quelques synthèses, propriétés et applications sont présentées ci-après.

**Tableau II** - Les grandes familles de composés fluorés et leurs applications.

<b>1</b>	<b>Oligomères et télomères</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Silicones fluorées (Dow Corning) : joints d'étanchéité pour l'aéronautique</li> <li>- Polyéthers perfluorés, Krytox® (Du Pont), Fomblin® (Ausimont), Demnum® (Daikin) : fluides pour l'électronique</li> <li>- Télomères chlorofluorés, Huiles KEL-F® (3M) : huiles thermostables</li> <li>- Cotélomères diblocs : tensioactifs, A3F</li> </ul>
<b>2</b>	<b>Élastomères</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Copolymères de monomères fluorés : joints toriques thermostables et inertes chimiquement pour l'aérospatiale et l'automobile</li> <li>- Silicones fluorées : joints d'étanchéité résistants aux huiles</li> <li>- Polyphosphazènes : joints inertes chimiquement et aux hydrocarbures</li> <li>- Polyéthers fluorés fonctionnels : couches minces en microélectronique, joints cryogéniques</li> <li>- Autres : gommes nitroso, polyfluorure de thiocarbonyle, polytriazine : thermostables</li> </ul>
<b>3</b>	<b>Polymères</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Homopolymères de monomères fluorés : revêtements protecteurs (de métaux, de réacteurs)</li> <li>- Copolymères de monomères fluorés : membranes, isolants de câbles énergie à basse constante diélectrique</li> <li>- Copolymères de monomères fluorés et non fluorés : revêtements haute résistance, peintures anti-graffiti, anti-fouling</li> <li>- Polyacrylates <math>\alpha</math>-substitués ou non : protection du textile, du cuir, de la pierre, fibres optiques</li> <li>- Polycondensats : revêtements, thermostables</li> <li>- Résines aromatiques, époxydes : polymères thermostables</li> </ul>

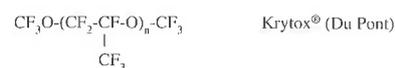
## Les oligomères et télomères fluorés

### Les fluides fluorocarbonés et leur utilisation dans l'industrie électronique

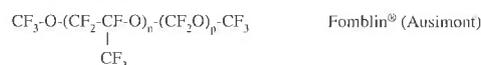
Trois grands types de fluides sont généralement produits [7] : il s'agit des Flutec®, Fluoroinert® et Galden®.

Les deux premières séries sont des molécules organiques obtenues par fluoration. Par contre, la troisième série est

constituée d'oligomères non fonctionnels de l'oxyde de perfluoropropène :

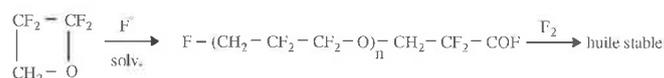


Une voie de préparation alternative consiste en la photooxydation du perfluoropropène (à 25 °C et 7 bar) qui conduit à un polyépoxyde  $(\text{C}_3\text{F}_6-\text{O})_n-(\text{C}_3\text{F}_6-\text{OO})_p$  qui est ensuite chauffé à plus de 250 °C en présence de fluor, pour détruire les liaisons peroxydes, avec formation de polyéthers fluorés suivants [8] :



Ces fluides présentent des points d'ébullition assez élevés (de 200 à 270 °C), ce qui leur ouvre de nombreuses applications.

La dernière série de polyéther « Demnum Fluid® » produite par la société Daikin est obtenue selon le schéma réactionnel suivant :



### Les huiles thermostables

#### Les télomères chlorofluorés

L'inflammation des fluides hydrauliques des avions ont poussé les recherches vers des oligomères perchlorofluorés. Les premiers travaux de la société Kellogg [9] puis de 3M ont consisté à télomériser [10] le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) avec divers télogènes conduisant à des télomères appelés huiles Kel F® :

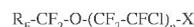


Par ailleurs, la Société Produits Chimiques UGINE Khulman a préparé des homologues par dépolymérisation du PCTFE suivie de modifications des extrémités de chaîne.

Plus récemment, à partir des travaux de notre équipe, la société Hooker [11] a utilisé les télomères du chlorotrifluoroéthylène avec  $\text{CCl}_4$  dont les extrémités de chaînes sont fluorées :



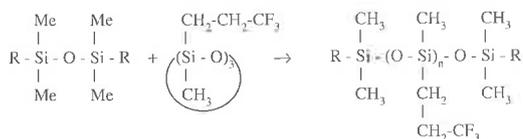
Ces travaux se poursuivent actuellement par l'utilisation de nouveaux agents télogènes  $\text{R}_F-\text{CF}_2-\text{OX}$  ( $\text{X} = \text{F}$  ou  $\text{Cl}$ ) qui conduisent à des produits d'addition originaux [12].



Une mise au point particulièrement intéressante sur les relations structures (position et nombre d'atomes de chlore dans la chaîne)-propriétés (tenue thermique en présence de métaux) a été réalisée par Snyder et coll. [13].

#### Les silicones fluorées

La société Dow Corning produit des huiles de silicones fluorées par polymérisation de tricyclosiloxanes fluorés en présence d'un agent de terminaison de chaîne comme suit :



avec R = CH<sub>3</sub> ou CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>

### Polyéthers fluorés

Les huiles Galden<sup>®</sup> ou des homologues de Fomblin<sup>®</sup> sont également utilisées, mais la synthèse, réalisée aussi par photooxydation (voir ci-dessus), nécessite l'emploi du tétrafluoroéthylène (TFE) conduisant à la structure suivante : CF<sub>3</sub>-O-(CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-(CF<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>-CF<sub>3</sub> [8].

### Tensioactifs

A côté des tensioactifs (TA) moléculaires fluorés classiques, de formule C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>-Q-G (où Q et G désignent respectivement un bras espaceur et un groupement hydrophile), on trouve toute une série de composés diblocs dont un bloc C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub> est obtenu par oligomérisation du TFE tandis que l'autre bloc est hydrophile. Deux cas sont intéressants :

- Les TA non ioniques : le bloc hydrophile est à base de polyéthylène glycol [14], d'acrylamide [15] ou de N-vinylpyrrolidone ;

- Les TA ioniques : à base d'acide acrylique ou d'acrylates quaternisés.

Les performances de ces produits (tensions superficielles) sont exceptionnellement bonnes, ce qui leur ouvre les applications spécifiques telles que les mousses extinctrices de feux d'hydrocarbures.

## Les élastomères fluorés

Il existe de nombreuses familles résumées ci-après.

### Les copolymères de monomères éthyléniques fluorés

Les homopolymères fluorés sont préparés par polymérisation radicalaire d'oléfines fluorées et présentent une structure cristalline. L'obtention d'élastomères passe donc par l'utilisation de mélange de monomères pour introduire le désordre dans les chaînes. Le tableau III donne la liste, les noms commerciaux et les fournisseurs des principaux élastomères fluorés [16-18].

Les deux monomères de base sont le fluorure de vinylidène (VDF) et le TFE pour lesquels leur sont associés d'autres monomères. Exceptés les produits Aflas<sup>®</sup> et CMX<sup>®</sup> (commercialisés respectivement par les sociétés Asahi et Allied) qui présentent des structures alternées (respectivement TFE/P et VDF/hexafluoroisobutylène), tous les copolymères sont statistiques (ou à arrangement aléatoire). Les recherches ont démarré tôt et sont intenses, même actuellement. Cet exceptionnel développement est lié au vaste domaine d'utilisation de ces élastomères (stabilité variant d'environ -30 à +300 °C) [17].

Les propriétés principales recherchées sont la stabilité thermique, la résistance chimique et, bien sûr, les bonnes propriétés mécaniques (traction et compression).

Tableau III - Principaux élastomères fluorés commerciaux.

	HFP	PMVE	CTFE	P	HPFP
VDF	Daiel <sup>®</sup> 801 (Daikin) Fluorel <sup>®</sup> (3M/Dyneon) Tecnoflon <sup>®</sup> (Ausimont) SKF <sup>®</sup> -26 (Russia) Viton <sup>®</sup> A (DuPont)	-	Kel P <sup>®</sup> (3M/Dyneon) SKF <sup>®</sup> -32 (Russia) Vultalef <sup>®</sup> (Elf Atochem)	-	Tecnoflon <sup>®</sup> SL (Ausimont)
TFE	-	Kalrez <sup>®</sup> (DuPont)	-	Aflas <sup>®</sup> (Asahi Glass)	-
VDF + TFE	Daiel <sup>®</sup> 901 (Daikin) Fluorel <sup>®</sup> (3M/Dyneon) Tecnoflon <sup>®</sup> (Ausimont) Viton <sup>®</sup> B (DuPont) + ethylene : Tecnoflon <sup>®</sup> (Ausimont) + X : Viton <sup>®</sup> GH(DuPont)	Viton <sup>®</sup> GLT (DuPont)	-	-	Tecnoflon <sup>®</sup> T (Ausimont)

CTFE Chlorotrifluoroéthylène

HFP Hexafluoropropène

HPFP 1-hydro-pentafluoropropène

P propène

PMVE perfluorométhyl vinyl éther

TFE tétrafluoroéthylène

VDF fluorure de vinylidène (ou 1,1-difluoroéthylène)

X monomère réticulable (CSM)

F<sub>2</sub>C = CFCl

F<sub>2</sub>C = CFCF<sub>3</sub>

FHC = CF - CF<sub>3</sub>

H<sub>2</sub>C = CHCH<sub>3</sub>

F<sub>2</sub>C = CFCF<sub>3</sub>

F<sub>2</sub>C = CF<sub>2</sub>

F<sub>2</sub>C = CH<sub>2</sub>

F<sub>2</sub>C = CF-R-G

Ainsi, à 150 °C les propriétés d'allongement sont conservées là où tout autre élastomère perd rapidement ses performances. Des tests à 205 °C et même 265 °C permettent de sélectionner ces différents produits. De la même façon, la résistance à la contrainte est améliorée par rapport aux élastomères classiques (50 % de la valeur initiale pendant un an à 201 °C). Cette caractéristique est étudiée en particulier pour l'étanchéité en milieux agressifs (joints toriques, par exemple).

Concernant la résistance chimique, on recherche souvent des élastomères résistant au gonflement. L'introduction d'atomes de fluor conduit à des produits très résistants aux solvants non polaires, bien sûr mais, dans une moindre mesure, également aux polaires. Si vis-à-vis des acides, le comportement est tout à fait acceptable, seuls les copolymères TFE/F<sub>2</sub>C = CFOR<sub>F</sub> sont très stables en milieu basique.

Enfin, les élastomères fluorocarbonés présentent une extrême résistance aux tests de compression (« compression set » dans l'industrie de joints toriques, en particulier pour l'automobile [19]). Les références [17] et [18] donnent de nombreux détails sur les applications, la mise en œuvre et, bien sûr, la formulation de ces composés. Sur le plan chimique, des études portant sur la réticulation ont conduit aux travaux les plus importants [17].

En général, la réticulation est réalisée par les peroxydes ou par le carbonate d'hexaméthylène diamine. Dans ce dernier cas, l'attaque nucléophile de l'amine est mise à profit

sur les motifs constitutifs VDF qui créent des insaturations et la réaction de Michael sur l'insaturation permet la réticulation [17].

D'autres systèmes de réticulation sont basés sur l'utilisation de triallylisocyanurate en présence de peroxydes et sur l'action d'un rayonnement (bombardement électronique par exemple [20, 21]).

L'avènement d'élastomères sans atome d'hydrogène et le besoin d'augmenter la résistance chimique (les amines résiduelles et ponts amines sont des points faibles) et la stabilité au vieillissement ont demandé un nouvel effort de synthèse pour obtenir des monomères porteurs de sites de réticulation [CSM (cure site monomer)]. Par exemple, l'introduction de monomères tel que  $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_4-\text{CN}$  conduit à des cycles triazines par l'intermédiaire de catalyseur tétraphénylétain tandis que les copolymères contenant du bromotrifluoroéthylène réticulent par les peroxydes [22].

Le point crucial à améliorer dans ces copolymères est leur comportement à basse température comme le montre le tableau IV [17].

**Tableau IV** - Température de service, proportion massique de fluor et d'hydrogène dans les élastomères.

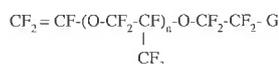
Type <sup>1</sup>	Température de service (°C) <sup>2</sup>	F (%)	H (%)
<i>Elastomères fluorocarbonés</i>			
VDF/HFP	de -18 à 210	66	1,9
VDF/HFP/TFE	de -12 à 230	66,5-69,5	1,1 - 1,9
VDF/PMVE/TFE	de -27 à 230	64 - 66,5	1,1 - 1,7
TFE/propène	de 0 à 200	54	4,3
TFE/PMVE	de 0 à 280	73	0
TFE/PMVE/Ethylène	de -15 à 230	66	1,1
<i>Fluorosilicone</i>	- 65 à 175	37	4,5
<i>Fluorophosphazènes</i>	- 65 à 175	55	1,4

<sup>1</sup> VDF = fluorure de vinylidène, HFP = hexafluoropropylène, TFE = tétrafluoroéthylène, PMVE = perfluorométhyl vinyl éther.

<sup>2</sup> Domaine de température en service continu.

Le développement des éthers trifluorovinyls a permis, du fait de la mobilité de la liaison C-O-C, d'abaisser la valeur de la  $T_g$ , mais celle-ci n'est pas assez basse par comparaison avec celles des silicones fluorés et surtout avec celles des silicones hydrogénés [ $T_g = -123$  °C pour le PDMS (polydiméthylsiloxane)].

Chez les sociétés Asahi Glass [23, 24] ou Du Pont [17, 18], les efforts se concentrent sur l'introduction de monomères à longue chaîne latérale perfluoroéther fonctionnalisés (G désignant un groupement carboxylique, phosphonique ou fluorure de sulfonyle) :



La synthèse se rapproche de celle des éthers vinyliques utilisés dans la réticulation des élastomères.

Ainsi, dans le cas de terpolymères TFE/ $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$  et des monomères ci-dessus, la diminution de la  $T_g$  est fortement liée au pourcentage d'éther vinylique [16-18].

Enfin, il faut signaler les travaux de la société Daikin sur la synthèse de copolymères à blocs sous le nom de Daiel®

dont la structure générale probable est poly(VDF/HFP)-b-VDF, obtenus par polymérisation radicalaire pseudo vivante en présence de composés iodés [25]. Leurs masses molaires moyennes en nombre n'excèdent pas 30 000, mais leurs polymolécularités restent étroites (1,2 à 1,4). Il s'agit d'un des seuls polymères industriels synthétisés par cette voie.

## Copolymères de monomères fluorés et de monomères non fluorés

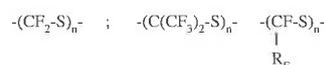
La seconde grande catégorie d'élastomères qui a également suscité de nombreux travaux est réalisée par copolymérisation d'un monomère fluoré avec un ou plusieurs monomères non fluorés [26].

Le plus bel exemple, qui a conduit à une réalisation industrielle, est bien sûr l'Aflas® produit par Asahi Glass. Il s'agit du copolymère propène-TFE dont la structure est pratiquement alternée (les rapports de réactivité sont :  $r_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0,10$  et  $r_{\text{C}_2\text{F}_4} = 0,01$  [27]) et dont la valeur de la  $T_g$  est de - 2 °C. Ce copolymère est réticulable par de nombreuses méthodes et ses propriétés mécaniques sont excellentes ; cependant, sa tenue thermique est légèrement inférieure à celles des copolymères de monomères fluorés, ce qui est très logique.

## Copolymères contenant des hétéroatomes dans la chaîne

### Polyfluorure de thiocarbonyle [28]

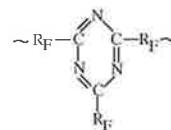
La liaison C = S est polymérisable par voie anionique à basse température pour conduire à des polymères à très basses  $T_g$ . Des exemples de structures sont donnés ci-dessous :



Ces polymères présentent une bonne inertie chimique.

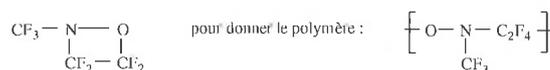
### Polytriazines [29]

La polymérisation des nitriles à chaîne fluorée conduit à des polymères thermostables de structure :



### Gommes nitroso

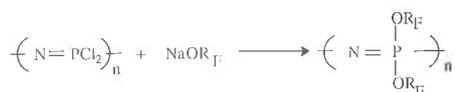
La réaction spontanée de copolymérisation alternée du  $\text{CF}_3\text{NO}$  avec le TFE conduit à l'oxazétidine intermédiaire :



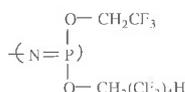
La  $T_g$  est basse (- 50 °C) et de nombreuses recherches ont été réalisées dans ce domaine (plus de 60 polymères ont été recensés [30]).

## Les phosphazènes fluorés

Comme pour les phosphazènes classiques, les homologues fluorés sont obtenus par modification chimique du poly(dichlorophosphazène) avec des alcools fluorés :



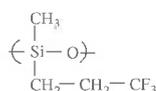
L'un des plus courants, commercialisé par Firestone, est composé de motifs constitutifs suivants :



La masse molaire est élevée ( $\overline{Mn} > 10^6$ ), sa  $T_g$  est de  $-68\text{ }^\circ\text{C}$  [31] et ses propriétés sont bonnes jusqu'à  $175\text{ }^\circ\text{C}$ . De plus, ses propriétés de résistance chimique sont excellentes. Cependant, la synthèse du polymère est malaisée (corrosion) et le précurseur trimère difficile à purifier.

## Silicones fluorées

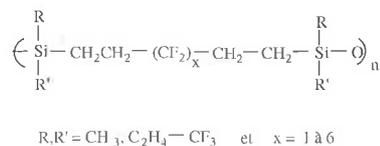
Le polysiloxane fluoré le plus courant, et commercialisé notamment par la société Dow Corning, est préparé à partir du cyclosiloxane  $D_3$  :



La  $T_g$  de ce polymère est de  $-68\text{ }^\circ\text{C}$  et il est possible de le réticuler par les divers procédés classiques de la chimie des silicones telles que les peroxydes ou les systèmes SiH/Si-vinyl.

Les fluorosilicones sont employées pour leur résistance au gonflement en milieu non polaire (Skydrol Fluid®) même à  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , mais ils sont surtout utilisés en remplacement des copolymères de monomères fluorés lorsqu'une tenue à basse température est exigée.

Cependant, la dépolymérisation thermique limite leur tenue à haute température, ce qui a conduit à des recherches sur les silicones « hybrides » [32] de structure :



Plus récemment, notre laboratoire s'est intéressé à la synthèse de silicones fluorées « hybrides » à partir de télomères hautement fluorés contenant des motifs VDF, TFE et HFP. Les valeurs des  $T_g$  sont acceptables (variant de  $-50$  à  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ) tandis que leur thermostabilité est nettement supérieure (d'environ  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) à celle des silicones fluorées commerciales [33].

## Les polymères fluorés

À côté des polymérisations classiques de monomères fluorés (oléfines, essentiellement par amorçage radicalaire ou téléchéliques par les méthodes de polycondensation) pour l'obtention de polymères (décrits ci-après), une méthode originale mais encore difficile à extrapoler à l'échelle industrielle, concerne la fluoration directe des polymères. De nombreux travaux ont été réalisés par l'équipe texane de Lagow [34] qui utilise le fluor  $F_2$  pour l'obtention de nombreux polyéthers.

On peut schématiquement classer les polymères fluorés en trois grands groupes :

- les polymères (homopolymère ou copolymères) obtenus à partir de monomères porteurs d'atomes de fluor sur la double liaison ;
- les polymères obtenus à partir de monomères porteurs de groupements latéraux fluorés (les acrylates par exemple) ;
- les polycondensats.

Ces trois catégories de polymères diffèrent non seulement dans leur mode de synthèse mais aussi dans leurs propriétés.

## Les polymères obtenus à partir de monomères porteurs d'atomes de fluor sur la double liaison

### Les résines fluorées

Nous classons ici l'exemple des polymères thermoplastiques fluorés utilisés comme résines à mouler ou à injecter, pour protéger divers matériaux (par exemple la câblerie, le frottement des tubes métalliques, les joints à haute résistance) mais aussi le textile Goretex® (PTPE), etc.

Le tableau V donne plusieurs exemples avec quelques dates d'apparition des produits et les principaux manufacturiers.

Tableau V - Thermoplastiques fluorés.

I - Homopolymères			
$\left[ \text{CF}_2\text{CF}_2 \right]_n$	$\left[ \text{CF}_2\text{CFCl} \right]_n$	$\left[ \text{CH}_2\text{CF}_2 \right]_n$	$\left[ \text{CH}_2\text{CHF} \right]_n$
PTFE	PCTFE depuis 1934	PVDF 1950	PVF 1960
II - Copolymères entre fluoromonomères			
$\left[ \text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\   \\ \text{CF}_3 \end{array} \right]_n$	$\left[ (\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{CF}_2\text{CF} \begin{array}{c}   \\ \text{CF}_3 \end{array} \right]_n$	$\left[ (\text{CF}_2\text{CF}_2)_y\text{CF}_2\text{CF} \begin{array}{c}   \\ \text{OR}_F \end{array} \right]_n$	
CMX® (Allied) 1975	FFP® (Du Pont)	PFA (R <sub>F</sub> = n C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) Kalrez® (R <sub>F</sub> : CF <sub>3</sub> )	
$\left[ \text{CF}_2-\text{CF} \begin{array}{c} (\text{CF}_2)_y \\   \\ \text{O}-(\text{CF}_2)_x \end{array} \right]_n$	(CYTOP® Asahi Glass : 1989)	$\left[ \text{CF}_2\text{CF}_2-(\text{CF}-\text{CF}) \begin{array}{c}   \\ \text{O} \\   \\ \text{F}_3\text{C} \quad \text{CF}_3 \end{array} \right]_n$	
$\left( \begin{array}{l} x=1, y=1, z=0 \\ x=2, y=0, z=1 \end{array} \right)$		Teflon® AF (Du Pont 1989)	
III - Copolymères de monomères fluorés et non fluorés			
$\left[ \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_n$	$\left[ \text{CF}_2-\text{CFCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$		
EIIFE TEFZEL® (Du Pont)	E-C <sub>2</sub> TFE HAI.AR® (Ausimont)		

On notera l'application particulière des sociétés pour trouver, en copolymérisation, les comonomères spécifiques pour gommer les défauts des grands homopolymères. Par exemple, l'addition d'un éther perfluorovinyle au TFE pour rendre le copolymère thermoplastique sans perdre les propriétés thermiques. Il en est de même pour les « derniers nés », le Cytop® (Asahi Glass) [35] et le Teflon AF® (Du Pont) [36] qui, en plus, sont amorphes, ce qui leur donne de nouveaux marchés dans les matériaux pour l'optique. Mais leurs prix sont extrêmement élevés et cela explique l'intérêt de copolymères TFE-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, plus conventionnels, qui conservent un niveau de propriété excellent et à des prix plus raisonnables.

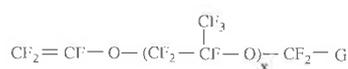
Le tableau VI, le plus intéressant sur le plan des comparaisons des propriétés, est extrait du cours de Tournut [37] et des articles de Brady [2], Feiring [3] ou Pozzoli et coll. [38] dans lesquels les propriétés mécaniques, chimiques, thermiques des principaux thermoplastiques fluorés sont données.

### Membranes fluorées et piles à combustible [39, 40]

Le développement des recherches dans ce domaine est, plus que partout ailleurs, lié à l'exceptionnelle stabilité chimique et thermique des polymères fluorés. En effet, l'électrolyse « chlore-soude » nécessite une tenue à 90 °C dans la soude concentrée.

Les membranes les plus efficaces sont des copolymères du TFE avec des éthers perfluorovinyles fonctionnels : une couche comportant des groupes carboxyliques (la plus mince) et une couche porteuse de groupes sulfoniques. La synthèse de ces deux types de monomères a donné lieu à un nombre important de brevets dans le but, bien sûr, d'obtenir un bon rendement et d'éviter les réactions de cyclisation.

Les monomères principaux présentent la structure générale suivante :



avec  $x < 2$  et G : SO<sub>3</sub>H (Du Pont) [17], CO<sub>2</sub>H (Asahi Glass) [23] ou P(O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [24] (Asahi Glass).

### Les peintures fluorées

Outre les propriétés thermiques et chimiques des polymères fluorés, une autre caractéristique est utilisée dans le domaine des revêtements : la résistance au rayonnement UV. Les films de polyfluorure de vinyle (PVF) ou films Tedlar® (Du Pont), sont un exemple. Associés aux autres propriétés, cela leur confère une résistance aux intempéries et au vieillissement qui les distingue depuis longtemps malgré leur prix très élevé.

Ainsi, il existe des peintures au four de type PTFE, ou copolymères éthylène-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> ou PVDF, utilisées depuis longtemps. Ces peintures sont difficiles d'emploi du fait de leur faible solubilité dans les solvants organiques et de leurs points de fusion très élevés. Enfin, leur réticulation est malaisée comme citée précédemment.

Une première avancée réalisée en ce qui concerne la réticulation est l'introduction de monomère porteur d'une fonction époxyde (tel que le vinylglycidyl éther) dans les copolymères C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Plus récemment, nous avons préparé une nouvelle génération de terpolymère [41] à base de TFE et de propène en y introduisant des comonomères trifluorovinyles hydroxylés de structure F<sub>2</sub>C=CF(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH (n = 1 ou 3) améliorant ainsi la réticulation de cet élastomère.

Depuis les années 80, la compagnie Asahi Glass propose de nouveaux copolymères alternés de structure [42] :



dans laquelle R représente un groupement solubilisant (cyclohexyl) ou réticulant (alcool, époxyde) ou susceptible d'améliorer l'adhésion sur les supports (acides). Ces peintures, dites « Lumiflon® », ont une garantie de 20 ans en milieu extérieur.

Sur ce modèle-là, d'autres sociétés ont proposé de nouvelles structures chimiques concurrentes. Ainsi, des terpolymères (ou tétrapolymères) sont apparus :

- ceux d'Ausimont et de Central Glass [43] : Fluorobase® à base de TFE-acétate de vinyle-éthers allyliques (ou éthers vinyliques) fonctionnels ;

- ceux d'Atochem [44] : DX 2000®, TFE-CTFE-VDF-éthers allyliques fonctionnels ;

**Tableau VI** - Comparaison des propriétés thermiques [T<sub>g</sub>, T<sub>m</sub>, T<sub>dec</sub> (température de décomposition), T<sub>Me</sub> (température de mise en œuvre) ; T<sub>SC</sub> (température de service en continu)] et physico-chimiques [d (densité) ; IO (indice d'oxygène), ε (constante diélectrique), γ<sub>c</sub> (tension superficielle critique), R<sub>SE</sub> (résistance au seuil d'écoulement) ; M (module)] des (co)polymères thermoplastiques.

	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>dec</sub> (°C)	T <sub>Me</sub> (°C)	T <sub>SC</sub> (°C)	d	IO (%)	ε	γ <sub>c</sub> (mN/m)	R <sub>SE</sub> (MPa)	M (MPa)
ECTFE	-	240	320	275	158	1,65	60	2,5	-	31	1 720
ETFE	-	275	345	335	175	1,77	32	2,2	22	29	1 310
FEP	-	265	330	318	200	2,15	87	2,0	18	15	600
PFA	-	305	385	370	260	2,16	87	2,0	18	19	700
PCTFE	50	214	315	285	165	2,13	83	2,4	31	40	1 230
PTFE	(130)	327	395	380	270	2,18	91	2,1	18	14	800
PVDF	-40	170	342	225	150	1,76	45	8,0	25	49	2 000
PVF	48	200	245	220	110	1,40	-	6,5	28	80	1 900

ECTFE : éthylène - F<sub>2</sub>C=CFCl  
 FEP : TFE - HFP  
 PFA : TFE - CF<sub>2</sub>=CFOC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>  
 PVF : H<sub>2</sub>C=CFH

- ceux de Dainippon and Ink [45] : Fluonate® contenant une alternance des motifs CTFE et d'éthers vinyliques fonctionnels ;

- ceux de Daikin : Zeffle® à base de CTFE et d'esters vinyliques.

Les recherches dans ce domaine, comme dans celui des membranes, résident dans l'obtention de comonomères non fluorés dont la réactivité en polymérisation est voisine de celle de leurs partenaires fluorés, et souvent possèdent des substituants électrodonneurs pour compenser l'effet attracteur des atomes de fluor des monomères fluorés. Les copolymères chlorotrifluoroéthylène-éthers vinyliques constituent des cas d'école pour l'obtention de copolymères alternés.

De nombreux travaux se poursuivent dans ce domaine et d'autres comonomères sont en cours d'études pour répondre à ces exigences ; par exemple, citons  $CF_2 = CF-(CF_2)_x-(CH_2)_y-G$  [46] (avec  $x = 0, 1, 2$  et  $y = 1, 2, 3$ , G représentant une fonction alcool, acide ou époxyde [47]) et le 4-fluorosulfonyle  $\alpha$ -fluorostyrène pour l'obtention de membranes performantes.

### Les polymères à chaînes latérales fluorés

Les poly(acrylates) d'alcools fluorés [48] n'appartiennent pas à la série des polymères thermiquement stables, mais leurs propriétés de surface sont particulièrement recherchées. En effet, les apprêts utilisés dans l'industrie textile commercialisés par exemple par les sociétés 3M (Scotchgard®), Atochem (Foraperle®) ou par Daikin (Lezanova®) sont la principale application de ces produits. Par ailleurs, la société Ausimont, sous l'impulsion de l'Unesco, a récemment lancé un vaste programme pour la rénovation des monuments anciens en utilisant des polymères de ce type [49].

Il faut rappeler à cet effet que les polymères porteurs de chaînes perfluorées, notamment à plus de 8 carbones, possèdent des tensions superficielles critiques record puisqu'elles peuvent atteindre  $10 \text{ mN.m}^{-1}$  tandis que celle du PTFE (Teflon®) est voisine de  $18 \text{ mN.m}^{-1}$  [50]. Les travaux de Zisman [51] et la mise au point de Pittman [50] montrent clairement l'effet des groupes en extrémité des chaînes perfluorées. Récemment, en partenariat avec l'équipe du professeur Priola (École polytechnique de Turin), nous avons montré que l'utilisation de 1 à 2 % d'acrylates à chaîne latérale perfluorée dans des formulations photoréticulables améliorent de façon spectaculaire l'oléophobie et l'hydrophobie des matériaux obtenus [52].

Cependant, pour clore ce sujet bien détaillé dans un précédent ouvrage [48], il faut ajouter que les sociétés ont déployé du génie pour construire leurs molécules. En effet, la seule présence du groupe fluoré n'est pas suffisante, car il faut également adhérer au substrat textile et cela ne peut être fait que par l'intermédiaire de comonomères hydrophiles à propriétés radicalement opposées tel que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle [53].

Par ailleurs, l'utilisation particulière de groupements fluorés contribue à diminuer fortement l'indice de réfraction des

polyacrylates fluorés dans lesquels ils sont inclus. Cela leur ouvre le marché des revêtements de fibres optiques car des valeurs d'indice inférieures à 1,35 ont pu être obtenues. De plus, les absorptions des liaisons C-F dans le proche infrarouge (domaine de rayonnement des lasers courants) sont très faibles et cela a aussi contribué à les utiliser en tant que cœur de fibre optique tout plastique. Un excellent exemple est donné dans le composé  $CH_2 = CF-CO_2-C_6F_5$  [54] qui associe un très faible taux d'hydrogène avec un excellent comportement en homopolymérisation (contrairement à son homologue perfluoré).

La troisième application importante des polyacrylates fluorés concerne la préparation de « photoresists » positifs. Ces techniques sont bien connues par de nombreuses sociétés japonaises, chez IBM ou chez Thompson-CSF. Les groupements fluorés favorisent l'augmentation de la sensibilité des résines et permettent d'optimiser les solvants de révélation des résines après irradiation.

Enfin, on peut citer des applications diverses de ces polymères telles que l'utilisation dans les préparations de propergols solides, d'élastomères, de résines pour la lutte contre le feu, de biopolymères, etc. [48].

### Les polycondensats

Il s'agit là d'un large domaine dans lequel de nombreux travaux ont été réalisés et, bien évidemment, la bonne stabilité thermique des groupements fluorés est recherchée ; cependant, une autre propriété est utilisée et concerne l'amélioration de la solubilité dans les solvants organiques par l'introduction de groupes fluorés dans les polymères thermostables. On peut également citer les meilleures propriétés électriques et d'hydrophobie conférée par ces mêmes groupes. Cependant, l'application des composés fluorés comme flexibilisants des résines thermostables reste le plus grand challenge de recherches.

On peut distinguer deux grandes tendances dans les recherches réalisées, basées sur l'utilisation ou non de l'hexafluoroacétone.

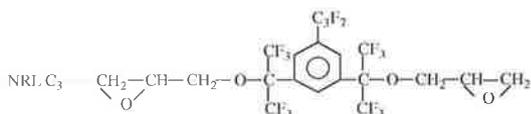
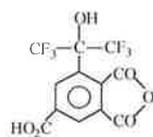
#### Polymères dérivés de l'hexafluoroacétone

Il faut tout d'abord signaler l'énorme travail scientifique réalisé par Griffith et O'Rear concernant l'addition d'hexafluoroacétone sur les dérivés aromatiques [55]. Ce travail de base a été largement utilisé par la société Hoechst qui a mis au point la synthèse de nombreux précurseurs aromatiques porteurs de groupements hexafluoroisopropylidène. A partir de ces composés difonctionnels, il est possible de préparer de nombreux polycondensats tels que les polyimides et les résines époxydes.

Les avantages d'introduire ces groupes hexafluoroisopropylidènes sont nombreux : amélioration de la solubilité, de l'ignifugation, de la thermostabilité, de la mise en œuvre et des propriétés électriques et optiques.

En ce qui concerne les résines époxydes, Griffith a préparé de très nombreuses structures moléculaires entre 1970 et 1980. L'une d'entre elles, la résine fluoroépoxyde  $NRL-C_3$  [55] a été particulièrement étudiée [56] et des formula-

tions réticulées par des  $\alpha, \omega$ -diamino polysiloxanes ou bien par l'anhydride fluorée suivante ont été évaluées :



De plus, des applications de ces résines époxydes comme revêtements à résistance très élevée dans des conditions extrêmes (milieu marin) ont été réalisées par la Marine américaine et Field [57] conclut sur la supériorité énorme de ces revêtements sur tout autre polymère grâce à leur résistance à la corrosion et aux salissures marines.

### Polymères contenant des blocs fluorés

Toutes les grandes familles de polymères thermostables ont été préparées et, comme décrit précédemment, ces groupements aliphatiques sont utilisés pour diminuer la rigidité des groupes aromatiques contenant des hétéroatomes.

Ces groupes sont principalement de deux types (G désignant un groupement fonctionnel tel que hydroxyle, carboxyle, ester, amino, mercaptan) :

- des oligomères téléchéliques ou des monomères fluorés de structure :  $G-(CF_2)_n-G$

- des éthers ou polyéthers tels que :  $G-(CF_2)_x-O-(CF_2)_y-G$   
 $G-(CF_2O)_x-(CF_2O)_y-G$   
 $G-(CF_2-CF_2-O)_x-G$   
 $\quad \quad \quad |$   
 $\quad \quad \quad CF_3$

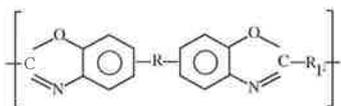
A partir de ces précurseurs, deux grandes stratégies ont été employées :

- l'utilisation directe des diacides ou dérivés en polycondensation ;
- la modification de ces produits pour obtenir des structures réactives :

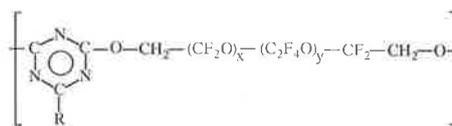


Dans le premier cas, des polyuréthanes, polyamides, résines époxydes ont été préparés. Une excellente mise au point sur les polyuréthanes fluorés a été publiée par Brady [58]. Il faut remarquer que si ces polymères ont fait l'objet de nombreuses publications, peu d'applications industrielles en ont résulté hormis dans les propérgols et pour quelques biopolymères [59]. Cela provient du fait que les jonctions uréthane, amide, etc. entre la chaîne fluorée et le reste de la molécule sont assez fragiles.

Cependant, on peut citer les travaux d'Evers [60] sur les polybenzoxazoles par condensation des orthoamino phénols sur des chlorures d'acide fluorés.



De même, Caporiccio [61] a préparé des polytriazines par action de la trichlorotriazine sur les diols perfluorés :



Denson signale la synthèse des 1,2,4- et 1,3,4-oxadiazoles à partir de fluorure d'acides perfluorés. Dans tous les cas, les tenues thermiques de ces polymères sont exceptionnelles même sous air.

Une autre façon pour obtenir des jonctions stables entre le noyau aromatique et la chaîne fluorée consiste à créer des liaisons  $Ar-CF_2$  ou  $Ar-O-CF_2$  (Ar désignant un groupement aromatique).

Dans ce domaine, il faut citer les travaux de Mac Loughling [62], pionnier de cette recherche, et qui a réalisé le couplage croisé d'iodures de perfluoroalkyle avec les iodures aromatiques au moyen du cuivre. Un récent progrès a été réalisé dans ce domaine par Chen et coll. [63] qui utilisent des cocatalyseurs et obtiennent ainsi de meilleurs rendements. Par exemple, des bisphénols originaux ont été obtenus par couplage du 4-iodo-1-acétoxybenzène avec le diiodé  $IC_2F_4OC_2F_4I$ . A partir de ces  $\alpha, \omega$ -difonctionnels, Mac Loughling a préparé de nombreux polymères thermostables polyamides, polysiloxanes, etc.

Ces dérivés téléchéliques diiodés, obtenus aussi par télomérisation du TFE avec l'iode ou par télomérisation du VDF et/ou de l'HFP avec  $I(C_2F_4)_nI$  ( $n = 1, 2, 3$ ) [10] sont de très intéressants précurseurs de silicones fluorés [33] et de polycondensats fluorés (polyuréthanes, polyesters, polyamides, polyimides, ou réseaux réticulés à partir de dicyanates ou diépoxydes téléchéliques), récemment décrits [64].

## Conclusion

Les oligomères et polymères fluorés constituent un grand secteur de recherches grâce aux propriétés exceptionnelles engendrées par la présence de groupes fluorés. Cependant, les tonnages de ces produits sont très faibles, bien qu'ils soient utilisés dans la plus grande majorité des matériaux de pointe qui touchent de nombreux domaines « high tech ». Le marché des polymères fluorés ne cesse de croître et, depuis environ dix ans, est en pleine expansion.

Si certains (co)polymères n'ont pas d'avenir encourageant (tels que ceux contenant du chlorotrifluoroéthylène, CFC responsable de problèmes liés à l'environnement), on peut penser que de nombreuses études continueront à se développer (telles que celles réalisées sur des polymères à base de VDF, nettement plus disponible et surtout moins coûteux et plus difficile à mettre en œuvre que le TFE).

Par ailleurs, les microstructures des homopolymères et copolymères sont encore à mieux caractériser et pourraient être mieux expliquées à partir de modèles tels que ceux préparés par (co)télomérisation.

On peut imaginer que les téléchéliques fluorés continueront à se développer davantage. De récents progrès ont montré que les cyanates téléchéliques, les silicones fluorés ainsi que les polyamides et polyimides fluorés ont trouvé

d'intéressantes applications en ingénierie, en aéronautique ou en microélectronique.

Bien que leur prix représente un inconvénient majeur, les propriétés et applications de ces matériaux sont très encourageantes. Par exemple, les revêtements secondaires de fibre optique contenant un groupement perfluoré permettent de réguler l'indice de réfraction et apportent une hydrophobie améliorée. Les groupements perfluorés des polyuréthanes confèrent à ces polymères une nette diminution de la fragilité thermique des ponts uréthanes. Quant aux polyimides, si beaucoup de recherches concernent l'utilisation de groupe polyfluoroisopropylidène, peu contiennent des groupements fluorés linéaires [65]. On peut donc s'attendre à de nombreux travaux dans ce domaine.

Peu de polymères aromatiques ont été décrits dans cette revue. Cependant, soulignons l'approche originale de Mc Loughlin, reprise ensuite par Chen et Eapen sur le couplage de para-iodobenzène fonctionnels avec des  $\alpha,\omega$ -diiodés : la nature de la fonction est un problème et beaucoup d'efforts devraient être déployés.

Les sociétés américaines et japonaises ont beaucoup investi ces trois dernières années et de prochains défis devraient attirer l'intérêt de nombreux industriels et académiques dans ce fascinant domaine.

*Cet article est dédié à la mémoire de notre ami Aimé Cambon, professeur à l'université de Nice-Sophia Antipolis.*

## Références

- [1] Paciorek K.J.L., *Fluoropolymers*, chap. 10, L.A.Wall Ed, **1972**, Wiley Intersc. (New York).
- [2] Brady R.F. Jr, *Fluoropolymers*, *Chemistry in Britain*, **1990**, 26, p. 427-430.
- [3] Feiring A.E., *Fluoroplastics*, *Organofluorine Chemistry : Principles and Commercial Applications*, R.E. Banks, B. Smart Ed, Plenum Press, New York, **1994**, 15, p. 339-372.
- [4] Scheirs J., *Modern Fluoropolymers*, Wiley, New York, **1997**.
- [5] Hougham G., Cassidy P.E., Johns K., Davidson J., *Fluoropolymers : Synthesis and Applications*, Plenum Publ., New York, **1999**.
- [6] Yamabe M., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1992**, 64, p. 11-18.
- [7] Slinn D.S., Green S.W., I.S.C. Chem. Etd., chapter 2, *Preparation Properties and Industrial Applications of Organofluorine Compounds*, R.E. Banks Ed, Ellis Horwood Ltd Publ., John Wiley, **1982**.
- [8] Scheirs J., *Perfluoropolyethers* (Synthesis, Characterization and Applications), ref. 4, chap. 24, p. 435-486.
- [9] Barnhart W.S., brevet américain, 2 837 580, **1958**.
- [10] Ameduri B., Boutevin B., *Telomerisation Reactions of Fluoroalkenes*, dans *Topics in Current Chemistry*, R.D. Chambers (Ed), Springer Verlag, Heidelberg, **1997**, vol. 192, p. 165-233.
- [11] Dannels B.F., Occidental Chem. Corp., brevets européens 140 385 A3 du 31 octobre **1984** et 93 580 A2 du 27 avril **1983**.
- [12] Marracini A., Pasquale A., Vincenti M. (Ausimont), brevet européen, EP 348 980 du 03 janvier **1990**, *Chem. Abstr.* 112, 199361.
- [13] Snyder C.E., Gschwender L.J., Paciorek R.L., *Fluoropolymers Conference paper 7*, **1992** (January), UMIST, Manchester (G.B.).
- [14] Szonyil F., Cambon A., *J. Fluorine Chem.*, **1987**, 36, p. 195-209.
- [15] Kleiner E.K., Cooke T.W., Falk R.A., Ciba-Geigy, brevet europ. 19584 **1980**, *Chem. Abstr.*, **1981**, 94, 104115.
- [16] Uschold R.E., *Fluoroelastomers : Today's Technology and Tomorrow's Polymers*, *Polymer Journal*, **1985**, 17, p. 253-263.
- [17] Logothetis A.L., *Chemistry of Fluorocarbon Elastomers*, *Prog. Polym. Sc.*, **1989**, 14, p. 251-296.
- [18] Van Cleef A., *Fluoroelastomers*, réf.4, chap. 32, p. 597-614.
- [19] Casaburo B., *Les Fluorés : Matériaux Phares de l'Automobile, Caoutchoucs et Plastiques*, **1996**, 753, p. 69-70.
- [20] Kaiser R.J., Miller G.A., Thomas D.A., Sperlin L.H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1982**, 27, p. 957-965.
- [21] Lyons B.J., *The Radiation Crosslinking of Fluoropolymers*, réf. 4, chap. 18, p. 335-347.
- [22] Apotheker D., Krusic P.J. (Du Pont), brevet américain 4 214 060 du 22 juillet **1980**, *Chem. Abstr.*, 93, 187547).
- [23] Ukihashi H., Yamabe M., Miyake H., « *Polymeric Fluorocarbon Acids and their Applications* », *Progr. Polym. Sc.*, **1986**, 12, p. 229-270.
- [24] Kato M., Yamabe M., *Rep. Res. Lab. Asahi Glass Co.*, **1983**, 33, 135-142.
- [25] Oka M., Tatamoto M., *Contemp. Topics Polym. Sc.*, **1984**, 4, p. 763-781.
- [26] Ameduri B., Boutevin B., *Makromol. Chem.*, **1994**, 82, p. 1-17.
- [27] Kojima G., Tabata Y., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1972**, A6, p. 417-426.
- [28] Sharkey W.H., Jacobson H.W., *Macromolecular Syntheses*, **1974**, 5, p. 25-32.
- [29] Rosser R.W., Parker J.A., De Pasquale R.J., Stump E.C., *ACS Symp. Series*, **1975**, 6, p. 185.
- [30] Barr D.A., Haszeldine R.N., *Nature*, **1955**, 175, p. 991-998.
- [31] Tate D.P., Antkowiak T.A., *Encycl. Polymer Sci. Tech.*, Wiley, New York, **1980**, 10, p. 935-968 ; Myumidar A, Young S.G., Merker R.L., Magill J.H., *Makromol. Chem.*, **1990**, 190, p. 2293-3001.
- [32] Pierce O.R., Kim Y.K., *Rubber Chem. Tech.*, **1971**, 44, p. 1350.
- [33] Ameduri B., Boutevin B., Guida Pietrasanta F., Manseri A., Ratsimihety A., Caporiccio G., *Use of Fluorinated Telomers for the Obtaining of Hybrid Fluorosilicones*, réf. 5, vol. 2, chap. 5, p. 67-79 ; Boutevin B., Caporiccio G., Guida Pietrasanta F., Ratsimihety A., brevet américain 5,527,933 (18-06-1996), Dow Corning.
- [34] Lagow R.J., Wei H.C., *Direct Fluorination of Polymers*, réf. 5, vol. 2, chapt. 14, p. 209-222.
- [35] Sugiyama N., *Perfluoropolymers Obtained by Cyclopolymerization and their Applications*, réf. 4, chapt. 28, p. 541-555.
- [36] Resnick P.R., Buck W.H., Teflon® AF Amorphous Fluoropolymers, dans réf. 4, chapt. 22, p. 397-420.
- [37] Tournut C. (CRRA, Elf Atochem), *Cours de Chimie Macromoléculaire (ENS. de chimie de Montpellier)*, **1985-1997**.
- [38] Pozzoli M., Vita G., Arcella V., *Melt Processable Perfluoropolymers*, réf. 4, chap. 21, p. 374-396.
- [39] Grot W.G., *Perfluorinated Ion Exchange Polymers and their Use in Research and Industry*, *Makromol. Chem.*, **1994**, 82, p. 161-172.
- [40] Savadogo O., *Emerging Membranes for Electrochemical Systems : (I) Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Systems*, *J. New Materials Electr. Syst.*, **1998**, 1, p. 47-66.
- [41] Ameduri B., Boutevin B., Kostov G., Petrov P., Petrova P., *Synthesis and Polymerization of Fluorinated Monomers Bearing a Reactive Lateral Group. Part 8. Study of the Tetrafluoroethylene-propylene Modification by 4,5,5-trifluoro-4-ene-pentanol as a Comonomer*, *J. Polym. Sc. Part A, Polym. Chem.*, **1999**, 37, p. 3991-3999.
- [42] Asakawa A., Unoki M., Hirono T., Takayanagi T., *Waterbone Fluoropolymer for Paint Use, Fluorine in Coatings III Conference, Orlando (États-Unis), janv. 1999* (paper 15).
- [43] Central Glass, brevet anglais, 2163576A du 30 août **1984**.
- [44] Perillon J.L., Kappler P. (Elf Atochem), brevets européens 396444 et 396445.
- [45] Kuwamura S., Hibi T., *Waterbone Fluorinated Polyolefins in Coatings, Fluorine in Coatings II Conference, Munich, Fev. 1997* (paper 25).
- [46] Ameduri B., Bauduin G., Boutevin B., Kostov G., Petrova P., *Synthesis and Polymerization of Fluorinated Monomers Bearing a Reactive Lateral Group. 9. Bulk Copolymerization of Vinylidene Fluoride with 4,5,5-trifluoro-4-ene Pentyl Acetate*, *Macromolecules*, **1999**, 32, p. 4544-4550.
- [47] Ameduri B., Boutevin B., Kostov G., Petrova P., *Synthesis and Polymerization of Fluorinated Monomers Bearing a Reactive Lateral Group. Part 6. Synthesis of Trifluorovinyl Epoxide and its 1,2-diol*, *J. Fluorine Chem.*, **1999**, 93, p. 139-144.

- [48] Boutevin B., Pietrasanta Y., *Les Acrylates et Polyacrylates Fluorés. Dérivés et Applications*, EREC (Paris), **1988**.
- [49] Di Carlo C., Moggi G., Ingoglia R., Locapsi A., Water and Oil Repellent Reversible Coatings based on Fluoroelastomers for Stony Materials, Fluorine in Coatings II Conference, Munich, Feb. **1997** (paper 26).
- [50] Pittman A.G., *Fluoropolymers*, L.A. Wall (Ed), **1972**, chap. 13, p. 414-431.
- [51] Zisman W.A., *J. Colloid. Sci.*, **1952**, 7, p. 428-439.
- [52] Ameduri B., Bongiovanni R., Malucelli G., Priola A., New Fluorinated Acrylic Monomers for the Surface Modification of UV-Curable Systems, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **1999**, 37, p. 77-86.
- [53] Sherman P.O., Smith S. (3M), brevet français 156207, **1969**.
- [54] Bosc D., Boutevin B., Pietrasanta Y., Rousseau A., brevet français, 8716671 du 20 novembre **1987**.
- [55] Griffith J.R., O'Rear J.G., *Coatings Plastics Prepr.*, **1977**, 37(1), p. 736-742.
- [56] Griffith J.R., *Chem. Tech.*, May **1982**, p. 290-298.
- [57] Field D.E., *J. Coatings Technology*, **1976**, 48(615), p. 43-51.
- [58] Brady R.F. Jr, *Fluorinated Polyurethanes*, réf. 4, chap. 6, p. 127-164.
- [59] Takakura T., Kato M., Yamabe M., *Makromol. Chem.*, **1990**, 191, p. 625.
- [60] Evers R.C., *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **1981**, 19(2), p. 427-435.
- [61] Caporiccio G. (Montefluos), brevet allemand, 2502505 du 24 juillet **1975**.
- [62] Mc Loughling V.C.R., Thrower J., *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 25, p. 5921-5926.
- [63] Chen G.J., Chen L.S., Eapen K.C., *J. Fluorine Chem.*, **1993**, 63, p. 113-123.
- [64] Ameduri B., Boutevin B., Use of Fluorinated Telechelic Diiodides to Obtain Well-defined Fluoropolymers, *J. Fluorine Chem.*, 100, **1999**, p.97-116..
- [65] Ando S., Matsuura T., Sasaki S., *Synthesis and Properties of Perfluorinated Polyimides*, réf. 5, vol. 1, chapt. 14, p. 277-304.

# Le 7<sup>e</sup> Congrès français de génie des procédés

## Bilan et perspectives scientifiques

**Jean-Claude Charpentier\*** directeur de l'École Supérieure de Chimie Physique Électronique de Lyon-CNRS, président du comité scientifique et technique de la Société Française de Génie des Procédés

**A** l'issue de chacun des Congrès français de génie des procédés : Nancy (1987), Toulouse (1989), Compiègne (1991), Grenoble (1993), Lyon (1995), Paris (1997) et maintenant Montpellier (simultanément 7<sup>e</sup> congrès français et 2<sup>e</sup> congrès européen ECCE2), il est d'usage de dresser un bilan scientifique de la rencontre et d'esquisser les perspectives d'avenir.

La figure 1 présente quelques données statistiques concernant la participation européenne. Comme pour les congrès précédents, notamment Lyon et Paris, la rigueur et l'indépendance du comité scientifique de sélection des contributions (comité cette fois-ci européen et qui a conduit à ne retenir que 50 % des propositions) permettent de tirer de ces statistiques quelques constatations marquantes : 237 des 460 propositions proviennent d'universitaires, de centres de recherches et d'industriels français, mais 36 nations étaient présentes avec une participation notable de collègues allemands, anglais, tchèques et italiens. Enfin, 20 % des communications présentent des travaux effectués en collaboration avec des industriels européens (grandes entreprises et PME/PMI) et des centres de recherches appliquées (IFP, CEMAGREF, CIRAD...).

Par ailleurs, la figure 2 présente des données concernant la participation des pôles français de génie des procédés. Sur la base de l'ensemble des communications orales et par voie d'affiche

\* École Supérieure de Chimie Physique Électronique de Lyon, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04.72.43.17.02. Fax : 04.72.43.16.70. E-mail : jcc@cpe.fr

Number of articles per country			Number of articles per topic			
Country	Articles	Orals	Topic	Orals	Posters	Articles
France	240	131	1 (I.1)	21	16	37
Germany	50	34	2 (I.2)	9	5	14
UK	28	18	3 (I.3)	9	6	15
Italy	16	10	4 (II.1.a)	18	22	40
Czech Rep.	11	7	5 (II.1.b)	47	44	91
Poland	9	5	6 (II.1.c)	14	7	21
Russia	9	5	7 (II.1.d)	25	17	42
Spain	9	6	8 (II.2)	26	27	53
Brazil	8	1	9 (II.3)	44	26	70
Belgium	8	5	10 (II.4)	39	30	69
Switzerland	7	4	11 (III)	8	-	8
The Netherlands	7	6	<b>Total</b>	<b>260</b>	<b>200</b>	<b>460</b>
Slovenia	5	2	1 Product engineering : end-use properties			
Argentina	4	1	2 Complex fluid processing			
Croatia	4	2	3 Advanced processing for high performance materials			
Sweden	4	3	4 Chemical thermodynamics, kinetics, catalysis, chemical reaction engineering, method for scalling up and down			
Venezuela	4	2	5 Heat and mass transfers, fluid mechanics (multiphase reactors, rheology, reactive fluids...), interfacial phenomena			
Yugoslavia	4	2	6 Unit operations : principles and technology, distillation, absorption, extraction			
Finland	3	1	7 Separation : filtration, permeation, adsorption, ion exchange, industrial chromatography, electro-dialysis...			
Hungary	3	2	8 Tools for process Understanding and Control			
Portugal	3	1	9 Process System Engineering			
Greece	3	1	10 Specific Processes and Technologies			
Algeria	3	1	11 Chemical engineering education, now.			
Australia	2	2				
Roumania	2	1				
Canada	2	2				
Albania	1	0				
Austria	1	0				
Bulgaria	1	1				
Tunisia	1	1				
Ukraine	1	0				
Slovakia	1	0				
Denmark	1	1				
Korea	1	1				
China	1	0				
Mexico	1	1				
<b>Total</b>	<b>460</b>	<b>260</b>				

Figure 1 - Balance sheet of articles.

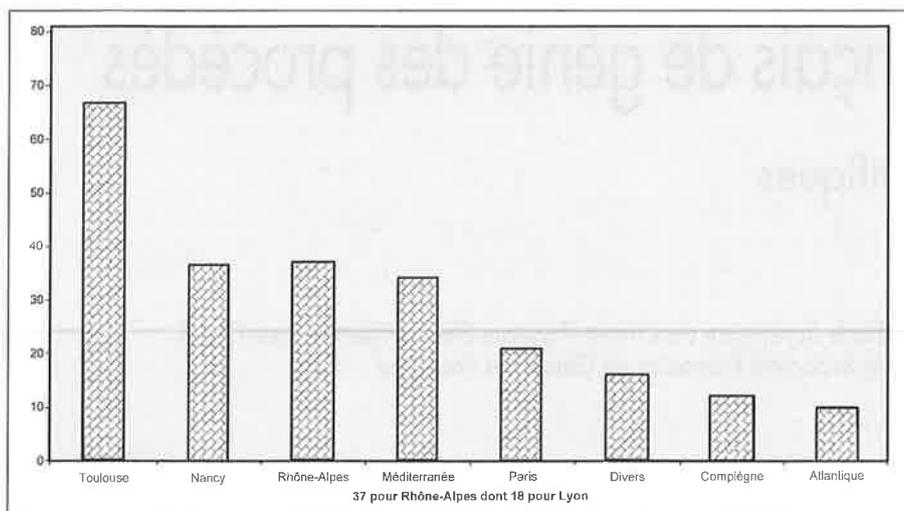


Figure 2 - Répartition des 260 communications orales + affiches.

(460 dont 260 par communications orales), on constate pour la participation française la prééminence de la région Midi-Pyrénées (Toulouse, Albi, Pau) avec 67 communications, suivie de Nancy (37 communications), la région Rhône-Alpes (37 communications dont 18 pour Lyon), la façade méditerranéenne (le groupe GIMPEP, Odeillo, Perpignan, Montpellier, Marseille, Alès) (34 communications), la région parisienne (21 communications), les divers (16 communications), Compiègne (12 communications) et la façade atlantique (Nantes, Saint-Nazaire, Rennes, La Rochelle et Bordeaux) (10 communications).

La percée de la région méditerranéenne s'explique par l'effet d'entraînement sur les équipes organisatrices et traduit également la bonne santé du génie des procédés méditerranéen en étroite collaboration avec des organismes de recherche comme l'INRA, le CIRAD, le CEMAGREF et le CEA.

**Il est important et surprenant de souligner que globalement les communications associant industriels et universitaires sont très minoritaires (à peine 20 %) par rapport aux contri-**

butions purement académiques. Si ce pourcentage était de 56 % au congrès de Lyon, avait chuté à 20 % au congrès de Paris, il ne s'est pas amélioré au congrès de Montpellier : c'est un vrai problème posé à la communauté française de génie des procédés et il faudra enrayer cette chute dans les prochains congrès de Nancy et de Nantes-Saint-Nazaire. Il est par contre très intéressant et réconfortant de souligner la forte présence des instituts de recherche comme l'INRA, le CEA et l'IFP.

Toujours au niveau français, la figure 3 indique comment se répartissent les communications par grands domaines d'application.

Si les méthodes et techniques générales viennent en tête, il ne faut pas s'étonner de la montée en puissance des thèmes énergie, environnement, sécurité, compte tenu de leur importance actuelle. Il ne faut pas être surpris non plus par le faible score du thème procédés chimiques, ce qui souligne l'approche très pluridisciplinaire et plurifilière du génie des procédés que l'on retrouve dans les domaines bio-agro-alimentaires et de l'élaboration des matériaux.

Domaines d'application	Lyon	Paris	Montpellier
Méthodes et techniques générales	26 %	32 %	35 %
Bio-agro alimentaires	6 %	28 %	14 %
Énergie, environnement	12 %	15,5 %	25 %
Procédés chimiques	35 %	15,5 %	13 %
Élaboration de matériaux	22 %	9 %	13 %

Figure 3 - Répartition des communications au niveau français.

Voyons maintenant les perspectives que l'on peut dégager pour la recherche future en génie des procédés.

## Le génie des procédés : quo vadis ?

A la fin de ce congrès et compte tenu des grandes tendances mondiales que l'on voit se profiler depuis 4 ou 5 années, on peut dire que les spécialistes universitaires et industriels du génie des procédés se concentrent sur 4 objectifs.

### 1. La maîtrise totale du procédé via une interaction bijective homme-procédé pour améliorer la productivité et la sélectivité sous contraintes sociales (hygiène, sécurité, environnement, qualité).

Cette maîtrise passe par une « intensification » des opérations par apport d'énergie informée agissant sélectivement à l'endroit et à l'instant requis (rayonnements laser, ultrasons, micro-ondes...) ou par une répartition étagée de l'apport en réactifs et en calories. Cette maîtrise nécessite également la mise en œuvre de nano- et microtechnologies de précision qui peuvent rendre possible le façonnage sur mesure (tailoring) de matériaux poreux offrant des propriétés intéressantes pour les réactions et les séparations, ce qui nécessite en quelques sorte un génie de l'information à l'échelle moléculaire et un développement de modèles mathématiques adaptés au contrôle et à la commande, avec une mise au point d'un réseau de capteurs et d'actionneurs miniaturisés.

Enfin, cette maîtrise totale du procédé fait appel à des techniques de visualisation permettant de suivre *in situ* le déroulement des opérations et la transformation de la matière et de l'énergie.

### 2. La conception de nouveaux équipements fondés sur des notions et bases scientifiques et de nouveaux modes de fonctionnement et de production

Ainsi, les équipements « multifonctionnels » qui couplent ou découpent

les processus élémentaires (transferts-réactions-séparations) pour améliorer la productivité, la sélectivité en produit désiré ou pour faciliter la séparation des sous-produits font de plus en plus l'objet de recherches-développements. Ils offrent des avantages majeurs par rapport aux procédés conventionnels tels l'absence de limitation d'équilibres thermodynamiques ou bien de limitations imposées par des réactions réversibles, la réduction et les facilités de séparation de sous-produits non désirés, ce qui peut conduire à des améliorations globales du rendement et à des diminutions des frais d'investissement et de fonctionnement de l'ordre de 10 à 20 %. C'est le cas de distillations réactives et extractives, de la chromatographie réactive, de l'extraction réactive voire même de la cristallisation réactive ou du couplage cristallisation-distillation pour s'affranchir de barrières thermodynamiques (eutectiques, azéotropes).

On voit également apparaître de nouveaux équipements ou de nouveaux modes de fonctionnement au stade du laboratoire, voire même au stade du pilote : opérations en régimes transitoires, cycliques, à flux renversé pour réaction-régénération, à flux pulsés induits, dans des conditions extrêmes de pression et de température, en milieux supercritiques...

On voit également se lancer un grand nombre de recherches portant sur de nouveaux modes de production fondés sur la miniaturisation, la décentralisation et la modulation. Cela est dû aux énormes avancées en microtechnologie conduisant à la réalisation et au fonctionnement de microréacteurs, microséparateurs et de micro-analyseurs pour contrôle fin des conditions réactionnelles, par exemple pour des opérations de mélange et de « quenching », ou bien pour suivre les profils de températures dans les unités de production.

### 3. La maîtrise des structures et des propriétés d'usage des produits notamment dans le cas des fluides complexes et des solides divisés.

C'est la réponse à la grande demande du marché en produits sophis-

	1995 Lyon SFGP 5	1997 Paris SFGP 6	1999 Montpellier SFGP 7 ECCE2
Increase Selectivity Productivity Intensification Information transfer	45 %	34 %	33 %
Design Novel Equipm. New modes of production	12 %	20 %	25 % ↗
Product Engng Manufacturing End-use property Numerical Methods Simulation Modelisation From the molecule to the optimally structured Production Complex	12 %	15 %	22 % ↗
	32 %	26 %	20 %

Figure 4 - Trends in chemical engineering : communications in congresses.

tiqués combinant plusieurs fonctions et propriétés : détergents, cosmétiques, lubrifiants, encres, peintures, décolorants, tensioactifs, mousses, plastiques, aliments, médicaments... Ces fonctions ou propriétés d'usage doivent être construites à partir de micro- ou nanostructures liquides ou solides qui donnent au produit la réponse à la demande du consommateur.

Le génie du produit (ou formulation) caractérisé par la maîtrise des structures et des propriétés d'usage est la traduction des processus moléculaires en lois phénoménologiques macroscopiques. Il concerne les milieux complexes pour lesquels les phénomènes interfaciaux jouent un rôle majeur (gels, mousses, polymères hydrosolubles, colloïdes, dispersions, micro-émulsions...). Il concerne également la technologie des solides divisés : maîtrise de la création des solides (précipitation, cristallisation, granulation, formation d'aérosols et de nanoparticules) et maîtrise de la morphologie, de la granulométrie et de la présentation finale (agglomération, « prilling », calcination, encapsulation, compaction) qui conditionnent les propriétés d'usage.

### 4. L'application des méthodes de modélisation et de simulation

### du génie des procédés à des situations réelles, multi échelles allant de la molécule jusqu'aux systèmes intégrés

L'approche système intégré multi échelle structure/propriété, depuis les échelles nano ou micro jusqu'à l'échelle méso de l'équipement qui fabrique le produit, doit s'appliquer également pour le procédé lui-même et pour l'organisation globale des unités de production au sein d'un énorme complexe industriel de production. Cela concerne cette fois le passage des échelles méso aux échelles macro et méga de production optimisée.

On voit donc l'utilisation de l'outil informatique à la fois pour la simulation moléculaire et la modélisation des propriétés physiques à l'échelle microscopique, les modélisations faisant de plus en plus appel à des bases de données thermodynamiques, cinétiques et rhéologiques.

Mais on voit également l'utilisation de l'outil informatique aux échelles macro et méga de chaque procédé et des grands systèmes intégrés sur site industriel. La mécanique des fluides numérique permet des facteurs d'extrapolation considérable des résultats obtenus à l'échelle du laboratoire à partir de la modélisation de données de base sur les

propriétés physico-chimiques, sur les bilans de population, et sur les transferts de masse, de chaleur et de quantité de mouvement. Par exemple, la mécanique des fluides numérique avec les développements considérables des codes de calcul (Fluent, Phoenics, Flow 3 D, Fidap...) participe quotidiennement dans l'extrapolation de nouveaux équipements ou bien d'unités multifonctionnelles par simulation des écoulements ou par traitement généralisé de l'information locale, ou bien par la compréhension de l'impact de la géométrie complexe des écoulements sur le mélange et les phénomènes réactionnels à l'échelle des microtourbillons, ou bien encore pour la simulation numérique de l'hydrodynamique complexe des écoulements dans les réacteurs polyphasiques gaz-liquide-solide.

Par ailleurs, à l'échelle de l'usine et des unités de production, la simulation dynamique et les outils informatiques sont de plus en plus utilisés pour analyser le fonctionnement de chaque équipement de l'unité de production, pour connaître la composition des produits et

leur temps de transit dans chaque unité de la chaîne de production et, ce, afin d'optimiser l'ensemble de la production (en temps et en énergie). Cela permet en effet une démarche interactive pour prévoir en quelques secondes les nouvelles performances (qualité et coût du produit) obtenues par exemple après tout changement consécutif à un point de blocage ou à un goulot d'étranglement sur une unité de la chaîne de production.

### Où en sommes-nous aujourd'hui ?

L'analyse des communications au congrès de Montpellier montre que les équipes françaises et européennes relèvent pleinement ces quatre défis (figure 4).

Si l'on cherche à classer les contributions orales et par affiches, on trouve en référence aux domaines-phares ci-dessus :

- 33 % des contributions consacrées à l'amélioration de la productivité et de la sélectivité et à l'intensification du

transfert d'information,

- 25 % des contributions consacrées aux nouveaux modes de production et aux nouveaux équipements,

- 22 % des contributions consacrées au génie du produit et à la maîtrise des propriétés d'usage. L'augmentation marquée du nombre des contributions dans ce domaine résulte clairement de la volonté des organisateurs qui en avaient affiché la propriété,

- et 20 % des contributions consacrées aux méthodes numériques de simulation appliquées à toutes les échelles de la molécule jusqu'à l'énorme complexe industriel.

Il est à souhaiter que se poursuivent et s'intensifient les efforts dans ces directions avec l'appui des pouvoirs publics européens et français (à l'image du programme de recherche CNRS Génie des procédés chimiques, physiques et biotechnologiques) et avec la participation de nos collègues industriels.

Le point dans deux ans à Nancy avec le 8<sup>e</sup> Congrès français de génie des procédés et à Nuremberg avec le 3<sup>e</sup> Congrès européen de génie des procédés.

# Journée de la Fédération Gay Lussac « Nouveaux talents - nouveaux métiers »

Toulouse, 22 octobre 1999

## Compte rendu du département social de l'UIC\*

La Fédération Gay Lussac, association qui regroupe les 18 écoles d'ingénieurs en chimie et génie chimique, organisait pour la première fois une journée d'informations et d'échanges sur l'évolution des métiers dans les industries chimiques et les nécessaires mutations des formations d'ingénieurs qui doivent les accompagner.

Cette journée, à laquelle ont participé des représentants de l'UIC, de nombreux industriels, des directeurs d'écoles et professeurs, des élèves de 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> année, soit au total environ 240 personnes, fut consacrée à l'examen de 3 sujets qui ont fait chacun l'objet d'une table ronde :

- 1- Les étudiants acteurs de leur formation,
- 2- Le point de vue des industriels,
- 3- Les formateurs à l'écoute.

Il nous semble intéressant de donner à nos lecteurs quelques-uns des messages forts reçus au cours de cette réunion.

### Les messages des étudiants à leurs professeurs et aux industriels

La première table ronde, animée de façon remarquable par les étudiants eux-mêmes, commença par le témoignage d'un élève ingénieur brésilien, venu suivre sa scolarité à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse (ENSCT) pendant 6 mois. D'entrée de jeu, ses camarades affirmèrent une conception très moderne de la pédagogie.

Citant Aristophane pour qui : « Enseigner, c'est moins remplir une cruche d'eau qu'allumer un brasier », ils demandèrent que les écoles leur don-

nent les moyens de ne pas être seulement des consommateurs, mais des acteurs de leurs propres formations.

Dans cette optique, ils souhaiteraient que le travail en équipe et la participation à la gestion de projets soient beaucoup plus développés.

Les écoles ne devraient-elles pas, par ailleurs (suivant en cela l'exemple des entreprises), s'engager résolument dans une démarche qualité qui leur permettrait, à partir de critères objectifs, d'évaluer la qualité des enseignements qu'elles dispensent ? Certains apparaissent encore beaucoup trop scolarisés et académiques.

C'est le cas de l'informatique, de l'enseignement de l'anglais notamment, dont il fut beaucoup question, et de disciplines trop souvent considérées comme annexes et minoritaires comme la finance, l'économie ou le marketing, qui ont une importance croissante en entreprise et dont l'ingénieur aura de plus en plus besoin.

Concernant les relations avec les entreprises, les étudiants souhaitent que celles-ci s'impliquent davantage dans les stages qu'elles proposent : ils ont parfois l'impression qu'ils sont considérés comme « des salariés au rabais » et qu'ils sont livrés à eux-mêmes.

A ce sujet, F. Gaschka rappela l'effort considérable fait par les industries chimiques qui accueillent déjà environ 15 000 stagiaires par an. Il y a parfois des difficultés d'insertion, car pour chaque stagiaire l'entreprise doit pouvoir mobiliser un tuteur, ce qui n'est pas toujours facile. L'étalement des périodes de stage sur toute l'année, qui a été demandé, devrait à terme, permettre une meilleure gestion des stages.

Un autre souhait des étudiants concerne le besoin d'une aide plus effi-

cace, notamment des grandes entreprises, pour la mise en place de « juniors entreprises ». Elles peuvent déboucher sur une coopération fructueuse entre entreprises et jeunes ingénieurs qui ont dans certains domaines des compétences « pointues » à mettre au service des entreprises.

Enfin, les étudiants ont souligné toute l'importance que peut avoir la vie associative à l'école, à travers, par exemple, le bureau des élèves (BDE) qui permet de pratiquer le travail en groupe, l'aide à la création de projets, de régler certains problèmes, etc., autrement dit, d'acquérir des savoir-être qui seront utiles pour la vie en entreprise.

### Le point de vue des industriels

R. Deleuze, président de l'UIC, brossa en introduction à cette table ronde un rapide tableau des évolutions structurelles que connaissent les industries chimiques, insistant plus particulièrement sur :

- la mondialisation qui conduit à une « multinationalisation » de nombreuses sociétés chimiques et qui a pour conséquence de vastes mouvements internationaux de fusion et d'acquisition ;

- l'évolution des formes de travail et d'organisation qui conduit les sociétés à se recentrer sur leur métier de base, à multiplier leurs centres de décisions et d'actions autonomes en prise directe avec le marché, et à réduire le nombre de leurs niveaux hiérarchiques.

Face à ces changements importants, les industriels, nombreux dans la salle, furent amenés à souligner avec force, pour répondre aux inquiétudes de certains étudiants, que la chimie, indispensable aux autres activités et par essence innovante, est et restera une science

\* Union des Industries Chimiques, Le Diamant A, Cedex 99, 92909 Paris la Défense Cedex.  
Tél. : 01.46.53.11.00. Fax : 01.46.53.11.05.

d'avenir. Les jeunes peuvent toujours trouver dans les industries chimiques de magnifiques opportunités de développement personnel et de satisfaction. Ceux qui souhaitent y faire carrière, n'ont aucune frilosité à avoir avant de s'engager dans un des nombreux métiers qu'on leur proposera.

Les industriels présents dans la salle citèrent un certain nombre de « talents » que doit posséder le jeune ingénieur chimiste :

- d'abord, comme le souligna R. Deleuze, rester un ingénieur, c'est-à-dire posséder une solide culture scientifique de base en mathématiques, physique, science de la nature ;
- avoir une personnalité affirmée, être capable de travailler en équipe et savoir communiquer ;
- avoir un projet personnel (on ne fait bien que ce que l'on aime faire) ;
- avoir une ouverture multiculturelle et une bonne maîtrise des langues ;
- avoir un intérêt marqué pour l'environnement technico-économique ;
- respecter les valeurs éthiques et humaines.

Les écoles ont un rôle essentiel à jouer pour faire émerger ces « talents » durant les 3 années d'études.

Plusieurs intervenants rappelèrent cependant que les étudiants « ne doivent pas tout attendre de l'école ». Une partie des connaissances dont ils ont besoin peut être acquise en dehors de l'école : aller systématiquement voir des films en VO pour pratiquer l'anglais, faire partie d'un club d'investissement ou d'informatique, lire la presse économique, aller suivre des cours à la faculté... sont autant de démarches personnelles qui permettent d'acquérir une culture personnelle et les moyens indispensables à la compréhension du monde moderne.

Enfin, il a été rappelé que la formation ne s'arrête pas à 25 ans et qu'elle dure toute la vie.

### Les attentes des directeurs d'écoles

Cette journée, pour reprendre l'expression d'un des directeurs d'école, fut pour beaucoup « un moment de bonheur ». Elle permit en effet de pouvoir dialoguer très librement, de mieux comprendre le point de vue des uns et des autres et d'ex-

plorer quelques pistes d'amélioration concernant le contenu de l'enseignement et les méthodes pédagogiques.

Les participants de la table ronde n° 3 « Les formateurs à l'écoute », développèrent 3 points qui nous paraissent essentiels :

#### • La finalité des écoles de la Fédération Gay Lussac

Elle doit rester la formation d'ingénieurs de haut niveau possédant une solide culture scientifique de base en chimie et génie chimique.

C'est seulement si les jeunes ingénieurs possèdent une solide culture générale de base scientifique que les industriels continueront de faire confiance aux écoles de chimie.

Comme le soulignait un des participants : « *on ne manipule pas impunément des produits chimiques sans très bien les connaître ; il est nécessaire de connaître les sciences de l'ingénieur mais d'abord il faut parfaitement connaître la chimie* ».

#### • La formation par la recherche

Doit-on poursuivre ses études par un doctorat ? Les 3 années d'école ne sont-elles qu'une parenthèse entre les 2 années de prépa et le doctorat ? Qu'attendent les entreprises à ce sujet ? Quelle est l'utilité des doubles diplômes ?

Autant de questions posées par les étudiants.

Plusieurs responsables de centres de recherche importants qui se trouvaient dans la salle, soulignèrent l'importance de la thèse comme apprentissage d'une méthode de travail, « un plus » à donner à la formation classique, dont on gardera une trace toute sa vie.

Faire une thèse en effet, c'est :

- apprendre à suivre une démarche scientifique rigoureuse ;
- savoir prendre de la hauteur de vue sur un sujet précis ;
- travailler en équipe et donc résoudre des problèmes relationnels ;
- enfin, de façon plus prosaïque, apprendre à rédiger.

Faut-il alors pour un ingénieur poursuivre ses études par une thèse ou un autre diplôme ?

Non, il n'y a pas de règle générale, cela dépend du type d'emploi proposé.

Comme l'ont souligné plusieurs intervenants, l'essentiel c'est d'abord de se connaître et de faire ce que l'on aime faire.

#### • La nécessité d'adapter les méthodes pédagogiques

Tous les participants de cet atelier insistèrent notamment sur :

- la place plus grande à donner à l'enseignement par projet qui, comme la thèse, permet de développer chez l'étudiant un certain nombre de qualités qui seront indispensables dans sa vie professionnelle ;

- la nécessité de se servir beaucoup plus largement des multimédias. Leur utilisation basée sur l'autoformation permet une mise en commun de compétences, l'accès à de nombreux centres de ressources et une ouverture sur l'international ;

- la nécessité d'un enseignement des langues plus efficace. Le jeune ingénieur brésilien qui, en début de journée, évoqua son expérience à l'école de Toulouse, s'exprimait dans un bon français après avoir appris notre langue en 4 mois...

Une des suggestions faites : mieux former les professeurs aux langues, faire des cours en anglais, ce qui permettrait également d'attirer plus facilement des étudiants étrangers.

La compétition pour les écoles d'ingénieurs est également, en effet, devenue internationale. Si beaucoup de jeunes français vont poursuivre leurs études hors de France, peu d'étrangers connaissent les écoles françaises et viennent y faire leurs études. Cette situation est dommageable car nos écoles proposent un enseignement de haut niveau, et chaque jeune qui vient faire des études en France est un ambassadeur potentiel de notre culture et de nos produits.

La presse s'est récemment fait l'écho de la désaffection des jeunes pour les carrières scientifiques. Le ministère de l'Éducation nationale a qualifié de « tragique » le recul d'environ 30 % en 4 ans des jeunes se dirigeant vers les disciplines scientifiques.

En conclusion, comme l'a indiqué R.-P. Martin, on peut dire que cette journée aura largement contribué à montrer que les jeunes générations n'ont aucune raison de se désintéresser de la chimie.

A nous de mieux leur faire savoir que les 18 écoles de la Fédération Gay Lussac sont prêtes à leur donner les connaissances scientifiques et la formation humaine indispensables qui leur permettront de faire, dans nos industries, des carrières très motivantes.

# Association Bernard Gregory : l'a, b, c de l'ABG

**Michelle Delporte\*** correspondante ABG, secrétaire section Nord du Groupe Français des Polymères

Le marché de l'emploi est caractérisé par de l'offre et de la demande. Le rôle du cabinet de recrutement est, moyennant une rémunération par l'entreprise, de rechercher et sélectionner le candidat correspondant aux besoins de son client. Il existe également des organismes comme l'APEC ou l'ANPE qui travaillent à rapprocher les deux parties. L'ANPE, Agence Nationale pour l'Emploi est un organisme à caractère public sous la tutelle du ministère du Travail et l'APEC, Association pour l'Emploi des Cadres, structure privée financée par les cotisations des entreprises, sont connus de tous. Pour le doctorant, il existe une possibilité supplémentaire d'aide avec l'ABG.

Bernard Gregory, physicien, délégué général à la Recherche scientifique, a créé en 1977 la mission à l'emploi des jeunes scientifiques. L'association qui porte son nom est une structure mixte entreprise-université. S'appuyant sur 70 bourses de l'emploi régionales et plus de 400 enseignants et chercheurs, l'ABG a pour vocation l'aide à l'insertion professionnelle des doctorants. En tant que structure indépendante, le conseil d'administration comprend des représentants des antennes locales, des ministères (Recherche et Enseignement, Emploi, Affaires étrangères) et des entreprises adhérentes.

Depuis sa création, l'ABG a établi un réseau de partenaires et développé un savoir-faire important. Trois à six

mois avant de soutenir une thèse, il est temps de prendre contact avec l'antenne locale.

## La vie de l'ABG

Le serveur « Science emploi » donne le profil des candidats inscrits à l'association, informe sur les offres du marché, renseigne en permanence sur les Doctoriales\*\*. L'ABG a fortement développé son service d'information sur Internet de façon à accroître son audience en France et à l'étranger. Les résumés de CV qui constituent la base des candidatures ABG sont disponibles depuis mai 98. Le recruteur va pouvoir rechercher par des mots clés les compétences et sélectionner le candidat qui l'intéresse. Le CV complet peut ensuite lui être fourni dans les 24 heures. Le serveur Internet connaît un grand succès : 1 000 offres d'emploi diffusées, 8 000 CV transmis à 350 entreprises pour 1998. Chaque offre diffusée est consultée 370 fois en moyenne.

La vie de l'ABG, c'est aussi le journal « Formation par la Recherche ». Cette publication trimestrielle diffusée à plus de 10 000 exemplaires fournit des informations sur la formation doctorale, les débouchés en France et à l'étranger. Une version est disponible sur le serveur Internet.

Par ailleurs, l'ABG apporte son concours à l'organisation des Doctoriales mises en place depuis plusieurs années à la demande du ministère de l'Éducation nationale, de la Recherche et de la Technologie.

L'ABG participe également à de nombreuses actions traitant de l'emploi des docteurs : colloques, forums, enquêtes.

## Pourquoi s'inscrire à l'ABG

Le rôle de l'ABG consiste à mettre en relation le doctorant avec le recruteur potentiel. L'association gère une banque de CV. Une fois inscrite à l'ABG, la candidature sera présentée aux entreprises et cabinets de recrutement à travers le serveur Sciences emploi : [www.abg.asso.fr](http://www.abg.asso.fr). L'ABG ouvre aux doctorants une dimension nationale et même internationale.

L'aide à la recherche d'emploi ne s'arrête pas à la mise en relation de l'offre et de la demande. Le doctorant va trouver au niveau du correspondant local des conseils, une aide, un accompagnement dans sa démarche. Le thésard, sauf s'il a déjà participé à des Doctoriales, prépare rarement son insertion avant la soutenance pour différentes raisons, souvent en se focalisant uniquement sur son travail de recherche, sans anticiper son intégration dans le milieu professionnel. L'accompagnement du correspondant ABG peut être une aide précieuse dans la démarche de recherche d'emploi et justifie l'inscription à l'association.

## Comment s'inscrire à l'ABG

Il suffit de prendre contact avec le correspondant local dont les coordonnées peuvent être obtenues sur le serveur Sciences emploi et ensuite déposer le dossier permettant la diffusion de la candidature. Ce dossier est constitué de 3 documents :

- la fiche d'inscription (gratuite),
- la fiche « résumé de CV » qui sera publiée,
- le CV, qui sera ensuite transmis

\* Laboratoire de chimie macromoléculaire, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.  
Tél. : 03.20.43.47.51. Fax : 03.20.43.43.45.  
E-mail : [Michelle.Delporte@univ-lille1.fr](mailto:Michelle.Delporte@univ-lille1.fr)

\*\* Les Doctoriales à l'université de Lille, *L'Actualité Chimique*, mai 1999, p. 42.

aux entreprises intéressées qui en feront la demande.

La fiche « résumé de CV » est à remplir selon une trame de présentation bien établie avec un code de spécialité permettant de déterminer sa publication. La partie la plus importante de cette fiche est constituée par un paragraphe de taille déterminée concernant les domaines de compétences et les spécialisations.

Le résumé du CV sera transmis à la banque de CV de l'association. Cette base est diffusée sur un support papier, un support informatique et sur le serveur de l'association mis à jour chaque mois. Les entreprises intéressées par le résumé du CV vont s'adresser à l'ABG pour recevoir le CV détaillé.

L'inscription à l'ABG prendra fin lors du recrutement par un employeur ou en cas de non-réponse du candidat au questionnaire de suivi des démarches.

### Le rôle des écoles doctorales

Il y a actuellement environ 11 000 docteurs formés par an. Le tiers pourra intégrer l'enseignement et la recherche universitaire, environ 1 500 étrangers rentreront dans leur pays. Il reste à peu près 5 000 à 6 000 docteurs en recherche d'emploi. Les laboratoires ont la mission d'assurer la qualité scientifique du docteur. L'école doctorale a, pour sa part, un rôle important à jouer dans l'insertion professionnelle. Un réel suivi des docteurs doit être réalisé jusqu'à leur embauche.

Lille I est la huitième université

#### Renseignements pratiques concernant l'ABG :

- **Président** : Yves Quéré
- **Directeur** : Marc Joucla
- **Adresse** :  
239, rue Saint-Martin,  
75003 Paris.  
Tél. : 01.42.74.27.40.  
Fax : 01.42.74.18.03.  
Minitel : 3615 code ABG.  
E-mail : abg@abg.asso.fr  
Serveur : <http://www.abg.asso.fr>

#### • 70 Bourses de l'emploi régionales

##### Antenne de Lille 1 :

**Président** : Bertrand Escaig

E-mail :

[Bertrand.Escaig@univ-lille1.fr](mailto:Bertrand.Escaig@univ-lille1.fr)

##### Coordination :

Claudine Dumont,  
responsable du pôle insertion  
professionnelle du SUAIO.

E-mail :

[Claudine.Dumont@univ-lille1.fr](mailto:Claudine.Dumont@univ-lille1.fr)

ayant signé une convention de partenariat avec l'ABG. Les signataires affirment ainsi leur volonté d'agir ensemble pour l'insertion professionnelle qui fait partie désormais des missions comme l'enseignement et la recherche. Les correspondants ABG appartenant à l'université seront nommés par le président de l'université pour une durée de quatre ans renouvelable sur proposition du responsable de l'antenne de Lille et du directeur de l'école doctorale. Le correspondant ABG fera partie du conseil scientifique de l'école doctorale. Par la for-

mation à la recherche, le doctorant va acquérir un niveau scientifique, une méthodologie de travail, une capacité d'analyse et de prise d'initiative. Il apprendra également à développer la communication orale et écrite. Au cours de la thèse, il est important que le doctorant apprenne à connaître le monde de l'entreprise, commence le plus rapidement possible à s'intéresser aux techniques de recherche d'emploi, à faire le bilan de ses compétences, à établir un projet professionnel. Comment intégrer ceci dans la formation doctorale ? Beaucoup de chemin reste à faire, la formation à la professionnalisation ne relevant pas des moyens traditionnels de l'université. Le rôle de l'école doctorale sera déterminant dans l'évolution de la formation. Des contacts extérieurs, des partenariats avec le monde économique et social sont nécessaires. La promotion du doctorant nécessite une augmentation des moyens de l'école doctorale, notamment pour le développement des relations du doctorant avec le monde industriel.

Il est également nécessaire que les directeurs de laboratoire et les directeurs de thèse soient mieux informés des moyens mis à la disposition des doctorants pour faciliter leur intégration. Il n'est pas souhaitable de rendre obligatoire la participation aux Doctoriales. Cependant, il est souhaitable que les directeurs de laboratoire incitent les doctorants à cette formation à l'ouverture et à la mobilité. Un retour d'information pourrait être envisagé au retour du doctorant dans son laboratoire.

# Les grands chimistes des trois derniers siècles

La Fédération des Sociétés Chimiques Européennes (FECS) a établi une liste des 100 chimistes européens qu'elle a jugés les plus grands au XVIII<sup>e</sup>, XIX<sup>e</sup> et XX<sup>e</sup> siècles. Nous la publions ici, avec en introduction, le point de vue de Colin Russell sur la manière dont le choix des noms a été effectué et sur les difficultés pour en choisir 100 parmi tous ceux que l'on aimerait voir figurer sur la liste.

## Europe's favourite chemists ?

Choosing Europe's top 100 chemists was never going to be easy, in Colin Russell's view

**Colin Russell\*** *emeritus and visiting research professor*

The Federation of European Chemical Societies (FECS) is a voluntary association, founded in 1970. It aims to promote cooperation in Europe between those non-profit-making scientific and technical societies in the field of chemistry whose membership consists largely of individual qualified chemists and whose interests include the science and/or practice of chemistry.

The millennium bug does not only bite computers. Human beings are susceptible to it too. Occasionally this may lead to bizarre behaviour patterns that have only one thing in common : an irresistible desire for some kind of celebrations in the year 2000. Often there is only the foggiest idea as to what is actually being celebrated. That it is

notionally 2000 years since the birth of Christ is quite forgotten in general. An additional irony lies in the fact that recent evidence from history, archaeology and astronomy suggests a birthdate about seven years earlier, so the real millennium came and went unnoticed in the early 1990s. However that may be, the grand spirit of revelry and bonhomie cannot be quenched by such mundane considerations, and celebration there shall be. Nor are societies to be left behind in the general euphoria.

In 1998, the Federation of European Chemical Societies (FECS) proposed to celebrate in its own way and to mark the occasion by proclaiming to the world names of the top 100 European chemists. Inclusion in this hall of fame would do little for the individuals concerned for the simple reason that they all had to be dead. However it might gladden the hearts of surviving relatives of a few. It would minister to the pride of nations whose sons and daughters were so honoured, and (if handled properly by the spin doctors) could be a useful reminder to the gene-

ral public of just how much they owe to the chemists of Europe. And that would be a very good thing indeed.

The only problem was this : how on earth does one try to establish such a list and get general agreement for it ? Ask 20 chemists for a short list of their own candidates and you will end up with 20 different answers. Try to be objective and you just give up for lack of agreed criteria. Thus quantitative data gleaned from citation indexes may testify to volume but not quality of a chemist's work. Being a Nobel prize-winner in chemistry was a possible criterion, but there were not enough of these from Europe - Nobel prizes only started in 1901 - and nor are all Nobel prizewinners equal. There are no sales figures to help us as in establishing which releases are « top of the pops » (and no comparable audience reactions, come to that !). So what do you do ? You ask the public.

In this case one can hardly enquire of the whole population of Europe. Instead FECS made the sensible decision to devolve the early stages of

\* Open University, Department of history of science and technology, Milton Keynes MK6 7AA, Grande-Bretagne.

\*\* Federation of European Chemical Societies, Royal Society of Chemistry, Burlington House, Piccadilly, London W1V 0BN, Grande-Bretagne. Tél. : +44 (171) 440 3303. Fax : +44 (171) 437 8883. Serveur : <http://www.chemsoc.org/fecs>

nomination to the member societies. Each was asked to provide its own list. It was suggested that working parties should be established and guidelines were offered. Thus persons proposed should have transformed chemical science and exerted a worldwide influence. They should have conducted the major part of their work in Europe, and so on. The surprising feature of this millennium celebration was that the period concerned stretched back not 2 000 or even 1 000 years, but a little over 200. At one stage it was suggested that the Chemical Revolution (whatever that was) should be a good starting point. This seemed generally understood to be the reforms associated with Lavoisier at the end of the 18<sup>th</sup> century, though in practice the list included a few who predated - or even opposed - this Chemical Revolution. So, at a stroke, chemical giants like Paracelsus, Glauber, van Helmont, Hales and even Robert Boyle were excluded automatically. And there were certainly no alchemists. Still, rules are rules, and most countries produced a response broadly on the agreed lines.

The result was a spectacular demonstration of variable response. Eight countries did not reply at all. Whereas most that did (including the UK) made an effort to be fair to everyone and to supply an international list, the names provided by no less than 10 countries consisted exclusively of their own nationals. This possibility was quite unexpected but not formally excluded by the rules. Possibly these respondents thought that everyone would play the game this way. Or maybe they just felt the need to keep their own end up. But if all had done this it is hard to see how a reasonable list could emerge, since each respondent was given equal weight in the analysis. It would have meant the same number of names from (say) France, Slovenia, Italy, Portugal and Ireland. Therefore for the early compilation stages it seemed quite fair to set aside the submissions from these 10 societies. That left 20 others who had all tried to be genuinely international. Gratifyingly these included some of the smaller societies such as those from Finland, Slovenia and Cyprus.

Thanks to the indefatigable efforts of the chairman of the Working group for

the history of chemistry, a computer programme was set up to collate these 20 lists. Although societies had been asked to grade their own nominations, at this stage mention at any point on someone's list meant that the individual would be counted, and so a single comprehensive table was generated, showing each name nominated with the number of societies giving that person their vote. The winners were at the top, the losers at the bottom. Only two chemists, Lavoisier and Berzelius, scored 100 per cent, with 20 votes each. Few historians of chemistry would quarrel with that result. Yet the total number of names was a formidable 308, and now the matter was firmly in the hands of a nominated committee to come to a conclusion on the matter. All we had to do was to jettison two-thirds of the names proposed !

This committee, which met in Budapest in July, took some fairly obvious steps at the outset. The first task was to eliminate all those who had a score of only one (ie had been mentioned by only one of the 20 societies). That immediately brought the numbers down to a manageable 112 ; to have excluded those who scored two would have taken numbers well below the required 100. But how to eliminate a mere 12 chemists ? Far from being a simple task it proved to be one requiring considerable subtlety and finesse. Every one of the 112 contenders was considered individually.

Some were removed because they were not deemed to be « chemists », though the use of « professional » titles raises huge problems before the mid-19<sup>th</sup> century. However Volta as a physicist, Boerhaave as a medical man and Krebs as a biochemist were deemed to be out of the running. Less contentiously several names from the 20<sup>th</sup> century were dropped for the simple reason that their owners were still alive. Yet others disappeared from view because their main chemical work was performed outside Europe. And at this point the « frozen » 10 lists were considered and a number of their high-scoring extra names were added to the main list. After all the additions and subtractions we were within two or three names of our target, and almost there.

It would be tedious to recount the

very last stages of the debate, some of which had to be conducted by post after the committee had risen. By 8 July the final list had been agreed and all that remained were the fine points of drafting. Lists for the three centuries were arranged in strictly alphabetical order, with no implication of relative merit. Our « 100 best chemists » had emerged.

An exercise of this kind is bound to attract criticism. Perhaps the most ironic note of all was struck by one member of the committee who declared that he did not believe in the value of such exercises and would therefore play no part in them (though he remained as an observer). The rest of us, though sharing many of his doubts, still believed that a credible solution could be found, and pressed on accordingly. We were aware that many aspects of the methodology could be attacked, and ourselves had to make some decisions that did not keep strictly to it. Thus Avogadro the lawyer was admitted, but not several worthy names in modern biochemistry. As often in discussions of this kind the basic question « what is a chemist ? » remains tantalisingly unanswered. Then again, the relative weightings of the three centuries (14/42/44) had more than an element of arbitrariness.

Most seriously, in my opinion, was the ambiguity as to whether contributions to applied chemistry were as valid as those to pure chemistry. The general view seemed to be that they were not, and so many famous names from the chemical industry are absent. However Auer, the inventor of the gas-mantle, was considered to have so profoundly affected Victorian society that he is included. Leblanc, whose process founded the alkali industry, does not appear, though his rival inventor Solvay is present. All these cases were subject to much fine tuning and reasons could be given (if anyone were sufficiently interested) for each one of them.

So has it all been worthwhile ? As a competitive exercise or an end-of-term report the answer must be decisively « no ». We had neither the mandate, the data, nor even the inclination for such a project. Serious work is currently going on that attempts to acquire and organise quantitative data that may go some way to establishing criteria of excellence (amongst many other things). It is

## FECS list of 100 distinguished European chemists

### 18<sup>th</sup> century

Bergman, Tobern Olof (1735-1784)  
 Berthollet, Claude Louis (1748-1822)  
 Black, Joseph (1728-1799)  
 Cavendish, Henry (1731-1810)  
 Gadolin, Johan (1760-1852)  
 Kirwan, Richard (1735-1812)  
 Klaproth, Martin Heinrich (1743-1817)  
 Lavoisier, Antoine Laurent (1743-1794)  
 Lomonosov, Mikhail Vasilievich (1711-1765)  
 Priestley, Joseph (1733-1804)  
 Richter, Jeremias Benjamin (1762-1807)  
 Ruprecht, Antal (1748-1818)  
 Scheele, Carl Wilhelm (1742-1786)  
 Vauquelin, Louis Nicolas (1763-1829)

### 19<sup>th</sup> century

Arrhenius, Svante August (1859-1927)  
 Auer, Karl (1858-1929)  
 Avogadro, Amedeo (1776-1856)  
 Baeyer, Johan Friedrich Wilhelm Adolf (1835-1917)  
 Berthelot, Pierre Eugène Marcelin (1827-1907)  
 Berzelius, Jöns Jakob (1779-1848)  
 Bunsen, Robert Wilhelm Eberhard (1811-1899)  
 Butlerov, Alexander Mikhailovich (1828-1886)  
 Cannizzaro, Stanislao (1826-1910)  
 Claisen, Ludwig (1851-1930)  
 Dalton, John (1766-1844)  
 Davy, Humphry (1778-1829)  
 de Marignac, Jean Charles Galissard (1817-1894)  
 Dumas, Jean Baptiste André (1800-1884)  
 Faraday, Michael (1791-1867)  
 Fischer Emil (1852-1919)  
 Frankland, Edward (1825-1899)  
 Fresenius, Carl Remigius (1818-1897)  
 Gay-Lussac, Joseph Louis (1778-1850)  
 Graham, Thomas (1805-1869)  
 Hofmann, August Wilhelm (1818-1892)  
 Kekulé, Friedrich August (1829-1896)  
 Kolbe, Adolph Wilhelm Hermann (1818-1884)  
 Laurent, Auguste (1807-1853)  
 Le Chatelier, Henri Louis (1850-1936)  
 Liebig, Justus (1803-1873)  
 Mendeléïev, Dmitri Ivanovich (1834-1907)  
 Meyer, Julius Lothar (1830-1895)  
 Moissan, Ferdinand Frédéric Henri (1852-1907)  
 Ostwald, Friedrich Wilhelm (1853-1932)  
 Pasteur, Louis (1822-1895)  
 Perkin, William Henry (sr.) (1838-1907)  
 Proust, Joseph Louis (1754-1826)  
 Ramsay, William (1852-1916)  
 Solvay, Ernest (1838-1922)  
 Stas, Jean Servais (1813-1891)

Sainte-Claire Deville, Henri Etienne (1818-1881)  
 Van 't Hoff, Jacobus Henricus (1852-1911)  
 Werner, Alfred (1866-1919)  
 Williamson, Alexander William (1824-1904)  
 Wöhler, Friedrich (1800-1882)  
 Wurtz, Charles Adolphe (1817-1884)

### 20<sup>th</sup> century

Aston, Francis William (1877-1945)  
 Barton, Derek Harold Richard (1918-1998)  
 Bosch, Karl (1874-1940)  
 Brönsted, Johannes Nicolaus (1879-1947)  
 Butenandt, Adolf Friedrich Johann (1903-1995)  
 Curie, Marie (1867-1934)  
 Debye, Peter Joseph Wilhelm (1884-1966)  
 Diels, Otto Paul Hermann (1876-1954)  
 Grignard, François Auguste Victor (1871-1935)  
 Haber, Fritz (1868-1934)  
 Hahn, Otto (1879-1968)  
 Hantzsch, Arthur Rudolf (1857-1935)  
 Hassel, Odd (1897-1981)  
 Haworth, Walter Norman (1883-1950)  
 Hevesy, György Charles (1885-1966)  
 Heyrovsky, Jaroslav (1890-1967)  
 Hinshelwood, Cyril Norman (1897-1967)  
 Hodgkin, Dorothy Mary (1910-1994)  
 Ingold, Christopher Kelk (1893-1970)  
 Karrer, Paul (1889-1971)  
 Kendrew, John Cowdery (1917-1997)  
 Natta, Giulio (1903-1979)  
 Noddack, Ida Eva (1896-1978)  
 Nernst, Walther Hermann (1864-1941)  
 Pregl, Fritz (1869-1930)  
 Prelog, Vladimir (1906-1998)  
 Reppe, Walter Julius (1892-1969)  
 Robinson, Robert (1886-1975)  
 Rutherford, Ernest (1871-1937)  
 Ruzicka, Leopold Stephen (1887-1976)  
 Sabatier, Paul (1854-1941)  
 Semenov, Nikolay Nikolaevich (1896-1986)  
 Soddy, Frederick (1877-1956)  
 Sörensen, Soren Peter Lauritz (1868-1939)  
 Staudinger, Hermann (1881-1965)  
 Stock, Alfred (1876-1946)  
 Svedberg, Theodor H.E. (1884-1971)  
 Todd, Alexander Robertus (1907-1997)  
 Tswet, Michail Semënovic (1872-1919)  
 Wilkinson, Geoffrey (1921-1998)  
 Willstätter, Richard Martin (1872-1942)  
 Wittig, Georg Friedrich Karl (1897-1987)  
 Ziegler, Karl (1898-1973)  
 Zsigmondy, Richard Adolf (1865-1929)

called prosopography. But this exercise is emphatically not part of that. Our overall conclusion must inevitably be impressionistic rather than precise. What we have recorded is not the value of individuals but rather public perceptions about them. And these, of course, depend on many other things than sheer worth.

In terms of national contributions there are few surprises. The « big three », Germany, the UK and France, have respectively 28, 24 and 15 per cent of the nominations. There is then a large gap until Sweden and Russia each gain 5 per cent, all the other countries being below that figure. But one hardly needed an exercise of this kind to establish these orders of magnitude. It would be rather a pity if anyone drew jingoistic conclu-

sions from these data, and even more so if any of the low-scoring countries were to become discouraged. By all means engage in critical historical analysis to find what has been conducive to the successful prosecution of chemistry. Some historians of chemistry are already doing just that, and they deserve every encouragement. But do not suppose that this is what we have done.

What has emerged is a list of 100 men and women who have performed distinguished work in European chemistry, helped to change the physical world that we inhabit, and have been widely recognised by their peers. On the question of peer-recognition the exercise displays another interesting insight. There is a huge gap between an understanding of chemical history glea-

ned en passant by ordinary chemists in the normal course of their work, and that derived from sustained historical study. It confirms the case for doing everything possible to make the historians' work accessible to the working chemist. But that is by the way.

The chief function of our labours will hopefully be to supply a useful tool in the new century's efforts to foster the public understanding of chemistry. One thing is certain, and this is that without a strong human dimension in the communication of chemistry that task will fail. Perhaps our list will be fuel for the popularisers of science, and for chemistry teachers. Making it was fun. If we were to try again next week we should probably come to about the same conclusions. But it would not be quite the same list.

# Olivier Kahn (1942-1999)

Olivier Kahn venait d'avoir 57 ans. Il est décédé brutalement alors qu'il revenait d'une réunion scientifique au Japon et qu'il s'apprêtait à animer les journées de la division Chimie de coordination de la Société Française de Chimie, division dont il était président.

C'est un grand chercheur scientifique, un excellent pédagogue, un homme de grande culture et de dévouement au service public d'enseignement supérieur et de recherche qui vient de disparaître.

Il était ancien élève de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, où il a fait sa thèse d'État en chimie organométallique dans le laboratoire du professeur Bigorgne. Après un stage post-doctoral à l'université d'East Anglia dans l'équipe du professeur Sydney Kettle, il a été nommé professeur à Orsay où il a créé, en 1976, le Laboratoire de spectrochimie des éléments de transition, dont l'intitulé marque bien son intérêt pour la spectroscopie et pour la chimie des éléments de transition. Plus précisément, Olivier Kahn, à cette époque, s'est consacré à la recherche des lois gouvernant la relation entre la structure des complexes polynucléaires des éléments de transition et leurs propriétés magnétiques. Il a tout d'abord proposé un modèle de l'interaction d'échange qui a mis à la portée du chimiste expérimentateur un outil de réflexion efficace. Il a ensuite su imaginer puis réaliser les systèmes chimiques simples qui ont montré la justesse de ce modèle théorique. Les très nombreux résultats obtenus à Orsay, la diffusion dans le monde, de cette manière d'appréhender les propriétés magnétiques des complexes polynucléaires pour résoudre des problèmes à la frontière de la physique et de la biochimie, ont contribué au renouveau du magnétisme moléculaire auquel Olivier Kahn a consacré un remarquable livre « *Molecular Magnetism* », paru en 1993 et très largement diffusé depuis.

Le départ d'Olivier Kahn à Bordeaux en 1995, lui a permis de créer une nouvelle équipe et de poursuivre son travail de chimiste inorganicien moléculaire au sein de l'Institut de Chimie de la Matière

Condensée. Il s'est, en particulier, intéressé à l'étude des complexes à transition de spin et commençait celle des propriétés magnétooptiques des complexes polynucléaires.

Olivier Kahn était un animateur scientifique dynamique, passionné, convaincant, attentif à la fois au but à atteindre (une interaction ferromagnétique forte entre deux ions métalliques, une transition de spin à la température ambiante, un aimant à précurseur moléculaire, etc.), à la démarche pour y parvenir et au détail qui fait qu'une expérience marche ou ne marche pas. Il était soucieux de l'épanouissement scientifique des jeunes dont il savait s'entourer en impulsant lui-même le mouvement de création.

Olivier Kahn était un extraordinaire conférencier et un remarquable pédagogue. Ceux qui l'ont vu, poings et bras levés, décrire le combat éternel entre ferro- et antiferromagnétisme ne sont pas prêts de l'oublier. Il savait, mieux que personne, aller simplement à l'essentiel en utilisant un langage châtié sans doute mais simple, souvent imagé pour mieux convaincre son auditoire et ses étudiants. Il avait rédigé plusieurs ouvrages pour un vaste public : « *Données fondamentales pour la chimie* », avec sa collaboratrice de la première heure Marie-France Koenig-Charlot, recueil de données fortement marqué par sa passion pour les orbitales et pour la symétrie ; « *Structure électronique des éléments de transition* », introduction simple et claire à la spectroscopie des éléments de transition.

Olivier Kahn avait un sens aigu du service public d'enseignement supérieur et de recherche, de la nécessité d'une large diffusion de la connaissance. Cela l'a amené à contribuer à la création de l'Institut de Chimie Moléculaire d'Orsay à une époque où ce type de rapprochement entre laboratoires de chimie inorganique et organique était l'exception. Avec ses amis Lionel Salem et Henri Kagan, il a contribué à créer, avec le soutien du CNRS, le *Nouveau Journal de Chimie*, devenu le *New Journal of Chemistry*, journal de chimie pluridisciplinaire, fédérateur de diverses sensibili-

tés. Il en a assumé la rédaction en chef pendant de nombreuses années. Il a siégé dans de très nombreuses commissions et a été le conseiller de nombreuses personnalités ministérielles en formulant des avis écoutés. Il consacrait une partie croissante de ses efforts à une vulgarisation scientifique de qualité, notamment pour contribuer à la formation des enseignants.

Très attaché à la collaboration entre chercheurs scientifiques de différents pays, il a multiplié les contacts aussi bien avec des pays lointains comme l'Inde et le Japon où il se rendait souvent qu'avec les pays européens, notamment du Sud de l'Europe où il avait de très nombreux anciens étudiants. Il était responsable ou membre de plusieurs réseaux et programmes européens.

Ses qualités scientifiques ont été rapidement reconnues par la communauté scientifique en France et à l'étranger. Très tôt récipiendaire des médailles de bronze et d'argent du CNRS, professeur de classe exceptionnelle très jeune, il a été nommé membre correspondant de l'Académie des sciences, membre de l'Institut Universitaire de France puis membre de l'Institut. Il a contribué au rajeunissement et au dynamisme renouvelé de ces institutions. Il était docteur honoris causa de plusieurs universités étrangères.

C'était un travailleur apparemment infatigable, toujours attentif à la nouveauté, au dernier résultat ou à l'idée qui permettent d'aller plus loin, toujours plein d'initiatives et porteur de projets pour l'avenir. Nous sommes nombreux à avoir eu le privilège de travailler avec lui. Nous avons vécu des discussions franches, passionnées et nous y avons beaucoup appris. Aujourd'hui, c'est le maître, le collègue et l'ami qui manquent.

**Jean-Jacques Girerd**

Professeur à l'Université Paris-Sud

**Michel Verdaguer**

Professeur à

l'Université Pierre et Marie Curie

# Aimé Cambon (1937-1999)

Le professeur Aimé Cambon nous a quittés dans la nuit du 18 au 19 décembre 1999. Il a succombé à un arrêt cardiaque au-dessus du Pacifique sur le vol Tahiti-Los Angeles qui le ramenait d'une mission d'enseignement à l'université française du Pacifique.

Né en 1937 à Cazilhac, petit village de l'Hérault, il apprend la pédagogie à l'École Normale d'Instituteur de Montpellier et fait ses premières armes d'enseignant à Capestang dès 1958. Très vite, il est attiré par la chimie et obtient, en 1961, un poste d'assistant à la faculté des sciences d'Orsay dans le laboratoire du professeur J. Jullien. Après son service militaire en tant que détaché DRME chez le professeur Mousseron à l'École de Chimie de Montpellier, il est nommé maître assistant à l'université de Nice en octobre 1966, dans l'équipe du professeur L. Audier. C'est à Nice qu'il effectuera alors toute sa carrière universitaire en devenant professeur en 1975 et en occupant de nombreuses et importantes fonctions pédagogiques et administratives. Ainsi, il fut longtemps membre du conseil de formation continue des professeurs de collège, du conseil de formation de l'École normale d'instituteurs de Nice et Draguignan, du Conseil académique des Académies de Nice

et Toulon, puis directeur du Service commun de formation des enseignants et directeur des IPES. Il dirigea également, de 1975 à 1978, l'un des trois UER scientifiques de l'époque, l'UER-IMSP. Il fut aussi membre du conseil d'administration de l'Association Bernard Grégory dont il restera le responsable niçois jusqu'à son départ à la retraite.

Aimé Cambon a dirigé pendant 23 ans le Laboratoire de chimie organique du fluor et le Centre de recherche Anti-incendie dont il a été le fondateur. Ses activités de recherche se développaient selon deux axes ; d'une part, la synthèse de produits hautement fluorés et leur utilisation dans l'élaboration de systèmes moléculaires organisés tels que les mousses, émulsions, microémulsions, vésicules films de Langmuir-Blodgett, cristaux liquides, multicouches organisées..., et, d'autre part, l'analyse d'extraits naturels et l'élucidation structurale de leurs constituants. Le professeur Cambon est coauteur de plus de 230 articles scientifiques publiés dans des revues internationales, de 72 brevets, et a dirigé 75 thèses dont 10 thèses de doctorat d'État.

Ces activités de recherche l'avaient conduit à organiser, à Nice, la réunion annuelle de la Société Française de Chimie

en 1988, et à plusieurs reprises, le Colloque sur la chimie industrielle du fluor. Il a été l'un des pères du service commun d'analyses chimiques de l'université de Nice-Sophia Antipolis, dont il a été le directeur jusqu'en 1998.

En octobre 1998, le professeur Cambon décidait de prendre sa retraite pour retrouver ses racines dans son Hérault natal et s'adonner à sa seconde passion, le travail de la terre. Tous ceux qui l'ont connu et apprécié garderont de lui le souvenir d'un homme simple, chaleureux, jovial, d'un grand pédagogue, et surtout d'un travailleur acharné.

Bien que retraité, Aimé Cambon, professeur émérite de l'université de Nice-Sophia Antipolis, assurait toujours des fonctions d'enseignement à l'IUFM de Nice et à l'université française du Pacifique. C'est justement sur le chemin du retour de l'une de ses missions d'enseignement qu'il nous a trop tôt quittés.

Nous présentons à sa mère, à sa femme, à ses enfants et petits enfants, ainsi qu'à toute sa famille, nos plus sincères condoléances.

**Serge GÉRIBALDI**

## La Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes

Créée en 1937, la Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes a pour but de venir en aide à des ingénieurs chimistes ou à leur famille dans le besoin. Elle peut attribuer un secours non remboursable ou un prêt sans intérêt jusqu'à 20 000 francs sur une période de deux à trois ans.

La présentation de la demande est faite de préférence par l'intermédiaire de l'association des anciens élèves de l'école de chimie de l'intéressé.

Conditions d'obtention d'un secours ou d'un prêt sans intérêt :

- être de nationalité française,
- avoir exercé pendant plusieurs années la profession d'ingénieur chimiste ou de chimiste,
- être privé d'emploi ou traverser une période difficile, souhaiter développer ou créer une activité nouvelle même en dehors de la chimie,
- ou être dans le besoin pour d'autres raisons.

Vous pouvez aider la Société de Secours :

- en la faisant connaître à des camarades en difficulté (les demandes sont étudiées avec la plus grande discrétion) ;
- en y adhérant. La cotisation annuelle minimale est de 150 francs (un reçu fiscal est envoyé).

**Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes, Maison de la Chimie, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris.**

## Recherche

### Les médailles d'argent 1999 du CNRS

La Médaille d'argent du CNRS est attribuée chaque année à des chercheurs appartenant au CNRS ou à d'autres institutions. Ces scientifiques, représentant des disciplines diverses, sont distingués pour l'originalité, la qualité et l'importance de leurs travaux, reconnus sur le plan national et international. Quinze lauréats ont été désignés pour l'année 1999, en particulier citons au département des sciences chimiques :

- **Richard Lavery**, directeur de recherche au CNRS (Laboratoire de biochimie théorique, CNRS-Institut de biologie physico-chimique, Paris). Ses travaux de recherche concernent le développement des outils de la modélisation moléculaire dans le but de comprendre les conformations et les interactions des macromolécules biologiques. Il a étudié, en particulier, les structures des acides nucléiques en fonction de leur séquence de bases ou en fonction de contraintes extérieures (déformation physique, complexation avec d'autres espèces...). Par le développement de nouvelles méthodes de modélisation théorique, il a pu étudier les déformations extrêmes de l'ADN, mettre en évidence de nouvelles formes de la double hélice et mieux comprendre le rôle de l'ADN dans la spécificité des interactions protéine-ADN. Grâce à l'élaboration d'un algorithme (Curves), capable de décrire rigoureusement la structure hélicoïdale de polymères irréguliers, Richard Lavery a rendu possible une interprétation détaillée de la structure fine de telles molécules. Cet algorithme est désormais la référence pour l'analyse conformationnelle des acides nucléiques.

- **Raymond Ziessel**, directeur de recherche au CNRS (Laboratoire de synthèse et stéréoréactivité en chimie organique fine, CNRS-École de chimie, polymères, matériaux de Strasbourg-Université Strasbourg I). Spécialiste de la chimie inorganique supramoléculaire, il a développé une chimie inventive à la frontière de la chimie des matériaux. Ces recherches sont orientées vers de nouvelles molécules à propriétés électroniques spécifiques (propriétés optique, magnétique et de conduction). D'autres travaux portent sur la mise au point de polymères inorganiques à liaisons métal-métal. Ces matériaux moléculaires sont des catalyseurs très efficaces de la réduction du gaz carbonique en milieux aqueux. Raymond Ziessel a, d'autre part, contribué au développement d'une chimie de fils moléculaires photoactifs à base de modules acétyléniques. Le greffage de ces fils sur des semi-conducteurs a permis de mettre au point une cellule photovoltaïque très efficace pour la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Il s'est aussi intéressé à la chimie des polyradicaux organiques et à la synthèse de nouveaux cristaux liquides supramoléculaires et auto-assemblés. Enfin, il a construit et étudié des sondes fluorescentes efficaces pour la détection et la reconnaissance de traces radioactives dans les effluents liquides et gazeux et pour le marquage des protéines.

### La sensibilité des émulsions photographiques décuplée

Les travaux d'une équipe du Laboratoire de physico-chimie des rayonnements (unité mixte de recherche CNRS, université Paris-Sud, Orsay), en collaboration avec la société Agfa-Gevaert NG, ont permis de décupler la sensibilité des émulsions photographiques. Ces travaux ont été publiés dans le numéro du 23 décembre 1999 de la revue *Nature*. Ces résultats présentent un intérêt exceptionnel à double titre : sur un plan fondamental, par l'obtention de l'efficacité optimale de l'absorption lumineuse dans un matériau photosensible ; sur un plan appliqué, par les conséquences que cela implique sur la sensibilité des émulsions photographiques. Cela concerne tous les procédés liés à la photographie argentique (photographie noir et blanc, photographie couleur, radiographie, offset, holographie...) et laisse présager un accroissement important des performances dans ce domaine.

L'image latente photographique est formée pendant l'exposition, très brève, des cristaux de bromure d'argent (AgBr) à la lumière. Pour chaque photon absorbé, une paire initiale électron-trou est formée. Les électrons sont captés par les ions Ag<sup>+</sup> qui sont réduits. Selon l'intensité lumineuse en chaque point de l'image, de zéro à une dizaine d'atomes d'argent sont formés dans chaque cristal. Dans le développement chimique qui suivra, seuls les cristaux contenant un nombre minimum d'atomes pourront être totalement réduits par le révélateur en particules noires visibles à l'œil (image négative). Dans les conditions des émulsions modernes, ce nombre critique est de 3 atomes par cristal. Une image correctement exposée comprend donc environ une moitié des cristaux avec plus de 3 atomes.

Cependant, des processus compétitifs s'opposent à ce que chaque photon produise un atome (rendement quantique théorique  $\Phi_{\text{théor}} = 1$ ). L'un est la recombinaison extrêmement rapide de la paire initiale électron-trou sans effet chimique ultérieur. L'autre est la destruction par le trou, en raison de ses propriétés oxydantes, de l'atome que l'électron parent avait formé. Malgré les stratégies développées par les photographes pour minimiser ces effets, le rendement effectif dans les émulsions optimisées était jusqu'ici de  $\Phi_{\text{eff}} = 0,20$  atome par photon, ce qui représente 80 % de photons absorbés sans effet (15 photons sont nécessaires pour rendre le cristal développable).

Jacqueline Belloni, directeur de recherche au CNRS, Laboratoire de physico-chimie des rayonnements et des membres de son équipe, Mona Treguer, jeune chercheur et Hynd Remita, chargée de recherche au CNRS, ont proposé à la société Agfa-Gevaert NG (René de Keyser) avec laquelle ils collaborent depuis plusieurs années, une approche originale pour augmenter le rendement quantique effectif en inhibant ces processus antagonistes. Elle consiste à doper le cristal de AgBr par du formiate d'argent, connu en solution pour capter efficacement les radicaux oxydants et ensuite donner un électron supplémentaire.

Les expériences ont confirmé que, dans les émulsions dopées, les trous étaient captés par le formiate avant toute recombinaison, libérant ainsi un électron par photon). Elles ont également montré qu'un atome d'argent supplémentaire était formé pour chaque trou capté. Le rendement est alors de  $\Phi_{\text{eff}} = 2$  atomes d'argent par photon, soit 10 fois supérieur aux rendements antérieurs. Le mécanisme est tel que le nombre d'atomes est proportionnel au nombre de photons dans une très large plage d'intensité lumineuse, y compris à exposition nulle ou faible, et que le gain en sensibilité ne s'accompagne d'aucun effet de voile.

L'accroissement du rendement peut être utilisé, soit pour réduire la durée de l'exposition (capter un mouvement rapide ou diminuer la dose d'irradiation en radiographie), soit, à exposition égale, pour exploiter un flux plus faible de lumière (possibilité de suppression du flash), ou pour augmenter la définition en réduisant la taille des cristaux. Comme cette réduction de taille accroît par ailleurs le contraste, on peut égale-

ment économiser sur la charge en argent et sur les adjuvants de l'émulsion.

Ces travaux ont fait l'objet de plusieurs dépôts de brevets.

• **Jacqueline Belloni, Laboratoire de physico-chimie des rayonnements (CNRS-Université Paris-Sud),  
Tél : 01.69.15.55.50 et 01.69.15.75.71. E-mail : jacqueline.belloni@lpcr.u-psud.fr**

## La photothèque du CNRS sur le Web

Riche de plus de 18 000 diapositives numérisées, dont le CNRS possède tous les droits, cette véritable banque d'images scientifiques est accessible à tous les acteurs de la communication scientifique ainsi qu'au grand public. Les images disponibles illustrent les travaux de recherche effectués dans les laboratoires du CNRS (images de matériel de recherche, de résultats de recherche, de chercheurs en action, etc.) dans les domaines de la physique, chimie, physique nucléaire, mathématiques, sciences pour l'ingénieur, sciences de l'univers, sciences de la vie et sciences de l'homme et de la société.

Grâce à la mise en ligne de certaines de ces images (actuellement 5 000), il est possible pour l'internaute de rechercher et consulter celles-ci, soit en texte intégral, soit selon les critères « thèmes » ou « mots-clés », directement à partir d'un poste de travail. A chaque photo numérisée est associée une fiche signalétique renseignant sur le nom du laboratoire, du photographe, le copyright, la légende, les thèmes, et les mots-clés issus d'un thésaurus structuré. Courant 2000, des formulaires et droits d'accès adaptés devraient permettre de déposer ou de commander des images directement en ligne (à l'adresse suivante : [www.cnrs.fr/phototheque](http://www.cnrs.fr/phototheque)).

La consultation en ligne des photos est gratuite ; en revanche, toute utilisation ou reproduction donne lieu à l'acquittement d'un droit de reproduction.

• **Contact Photothèque : Marie-Odile Jacquot. E-mail : jacquot@cnrs-bellevue.fr**

## Enseignement

### Industries chimiques : un site d'aide pour les acteurs de l'apprentissage

L'Union des Industries Chimiques et les centres de formation par apprentissage de la profession, dont le CFA francilien AFI 24, se sont associés pour créer sur Internet le premier site d'aide aux maîtres d'apprentissage et aux entreprises. Il s'agit là d'une véritable boîte à outils en ligne pour tous les acteurs de l'apprentissage.

Pour l'opérateur ou le technicien, le tutorat constitue une tâche supplémentaire : enseigner la pratique de son métier ; pour l'entreprise, c'est également une nouvelle mission. Pionnière dans ce domaine, l'industrie chimique propose un site innovant pour développer l'apprentissage et faciliter la transmission du savoir-faire.

Le maître d'apprentissage trouvera ainsi, dans les rubriques accueil, relation au quotidien, suivi et évaluation, tous les éléments lui permettant :

- d'organiser l'accueil de l'apprenti dans les meilleures conditions : conseils sur la préparation à l'arrivée de l'apprenti, informations à fournir à celui-ci, outils pratiques pour réussir cet accueil (guide d'accueil, exemples de procédure d'accueil, guide d'entretien pour la première rencontre, descriptif du poste de travail, etc.) ;

- d'assurer la relation au quotidien (salaire, absences, congés), l'intégration dans l'entreprise, la motivation de l'apprenti ;

- d'établir un suivi efficace et une évaluation correcte de l'apprenti dès son arrivée et tout au long de sa présence dans l'entreprise (fiches pratiques, carnet de liaison, guides d'évaluation, examen, notation, diplômes, etc.).

L'entreprise, pour sa part, bénéficiera sur le site de toutes les indications précises sur le salaire de l'apprenti, les congés, les règles de gestion des absences en entreprise et au CFA... Elle obtiendra également des réponses pertinentes aux questions quotidiennes soulevées par le tuteur et/ou l'apprenti durant le contrat d'apprentissage.

Pour consulter le site (accès gratuit), composez : <http://www.uic.fr>

• **Pierre-Yves Le Gall, CFA AF124. Tél. : 01.46.53.12.21.**

### Le prix Roberval 1999

Ce prix francophone du livre et de la communication en technologie a été décerné et remis en décembre 1999 au Musée des Arts et Métiers (Paris). Parmi les lauréats, citons :

- Claude Flanzy, coordonnateur de l'ouvrage *œnologie : fondements scientifiques et technologiques* (Éditions Tec et Doc, Paris), lauréat du prix Enseignement supérieur ;

- Michel Rappaz, Michel Bellet, Michel Deville, pour l'ouvrage *Modélisation numérique en science et génie des matériaux* (Presses Polytechniques et Universitaires Romandes), mention spécial du prix Enseignement supérieur ;

- Georges Charpak, Bella Bouaziz, Coco Djossou, Robert Germinet, Josiane Hamy, Yves Janin, Ludovic Klein, Carl Rauch, Alain Schmitt, Henri Verdier, pour le CDrom *L'eau dans la vie quotidienne* (de l'association La Main à la pâte), coproduit par Odile Jacob Multimédia, l'École des mines de Nantes et Jeulin.

• **Prix Roberval, UTC, BP 60319, 60206 Compiègne Cedex. Tél. : 03.44.23.43.58. Fax : 03.44.23.52.19. E-mail : prix.roberval@utc.fr  
Serveur : <http://www.utc.fr/evenements/roberval/>**

## Des cours de formation en chromatographie planaire

Camag propose des cours de formation intensive de chromatographie planaire (en anglais et en allemand). Ils sont organisés par :

- Camag Switzerland. Serveur : [www.camag.ch](http://www.camag.ch)
- Anchrom HPTLC Service (Inde). E-mail : [hptlc.anchrom@access.net.in](mailto:hptlc.anchrom@access.net.in)
- Camag Scientific (États-Unis). E-mail : [tlc@camagusa.com](mailto:tlc@camagusa.com)

## Industrie

### L'industrie chimique française en 1999-2000 : prévisions

Après une première partie de l'année où l'activité de l'industrie chimique a marqué une certaine stagnation, voire un léger recul (- 0,6 % au cours des huit premiers mois 1999 par rapport à la période correspondante de 1998), les perspectives d'évolution de la production, en volume, sont bonnes : celle-ci devrait croître de 3,2 % en 1999 (*tableau I*).

La bonne tenue de la demande intérieure a été un facteur déterminant pour de nombreux secteurs de la branche. Le niveau élevé de la production automobile et le redressement significatif du secteur de la construction ont profité aux produits de la chimie organique (les matières plastiques) et à ceux de la parachimie (peintures, colles...). Quant à la consommation des ménages, son niveau soutenu a favorisé, entre autres, la production du secteur des savons, parfums et produits d'entretien.

**Tableau I - Évolution de la production 1999/1998 (en % et en volume).**

Chimie minérale	- 1,2
Chimie organique	2,1
Parachimie	2,6
Savons, parfums, produits d'entretien	4,5
<b>Chimie (hors pharmacie)</b>	<b>2,1</b>
Pharmacie	7,5
<b>Ensemble chimie</b>	<b>3,2</b>

Le mouvement de baisse des prix de l'ensemble des produits chimiques, qui avait pesé sur l'exercice 1998, s'est poursuivi pendant la première partie de 1999, ne répercutant pas la remontée des cours des matières premières.

Cependant à partir de l'été, un redressement s'est amorcé, notamment dans la chimie organique, secteur dans lequel la baisse avait été particulièrement accusée.

L'investissement des entreprises de l'industrie chimique française devrait rester soutenu en 1999 avec une croissance attendue de 6 % par rapport à 1998. La part des investissements réservés à la protection de l'environnement est toujours élevée et devrait représenter environ 6,4 % du montant total des investissements prévus.

Le commerce extérieur a bénéficié du dynamisme de l'économie des États-Unis et de la reprise des commandes en provenance de l'Union européenne, de l'Asie et du Japon. En 1999, les exportations de produits chimiques devraient avoir progressé de 3,5 % et les importations de 2 % par rapport à l'année précédente. Le solde du commerce extérieur de l'industrie chimique pourrait être sensiblement supérieur à celui de 1998.

En 2000, la production de l'industrie chimique française pourrait augmenter de près de 5 % grâce, en particulier, à la pharmacie (+ 6,5 %) et à une forte croissance de la chimie organique.

### Solvay renforce son activité des fluorés

Le groupe Solvay (Belgique) annonce la signature de lettres d'intention avec Norfluor SA, à Ciudad Juárez (Mexique), et Chemtech Products, Inc., à St Louis (États-Unis), par lesquelles il envisage d'acquérir ces deux entreprises. Norfluor, située à proximité de la frontière avec les États-Unis, est un producteur d'acide fluorhydrique, principale matière première des produits fluorés. Chemtech Products, Inc. fabrique divers fluorures inorganiques - complémentaires de la gamme des produits Solvay - et a établi un réseau de distribution efficace pour ses produits fluorés, ce qui lui confère une position de leader dans ce segment de marché.

L'acide fluorhydrique constitue le point de départ de la production des produits fluorés organiques et inorganiques, y compris des agents réfrigérants et gonflants n'affectant pas la couche d'ozone, le gaz isolant hexafluorure de soufre et le bifluorure d'ammonium, utilisés plus spécialement pour le traitement des surfaces du verre et des métaux. Le groupe Solvay est l'un des principaux fournisseurs mondiaux de ces produits.

Ces acquisitions augmenteront la compétitivité de Solvay et renforceront en particulier sa position sur le marché des produits fluorés dans la zone Nafta (États-Unis, Canada, Mexique). L'activité Fluorés de Solvay dans cette zone est basée actuellement pour plus de 80 % sur des importations en provenance de l'Europe.

## Les lauréats du prix AstraZeneca

Le prix 1999 « AstraZeneca Research Awards » pour la chimie organique a été remis au docteur **Alan Armstrong** (Imperial College, G.B.), pour la synthèse totale de l'acide C Zaragozique et l'étude de nouvelles méthodes de l'époxydation asymétrique catalytique des oléfines, et au professeur **Erick Carreira** (ETH, Suisse), pour l'exploitation large des nouvelles méthodes de synthèse, notamment la réaction catalytique de l'aldol asymétrique et l'utilisation des complexes de manganèse nitruré comme réactifs de transfert, et leur application à diverses synthèses de produits naturels.

## Nouvelles de l'IUPAC

### Compte rendu de l'Assemblée générale (7-12 août) et du Conseil (13-14 août 1999) de l'IUPAC à Berlin

La 40<sup>e</sup> Assemblée générale de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) s'est tenue, les 7-12 août 1999, à la « Freie Universitat Berlin », avec des réunions de travail des comités des divisions et des autres comités. Les conclusions seront présentées dans le périodique de l'IUPAC : *Chemistry International*.

Les 13 et 14 août s'est tenu le conseil à l'Hôtel Best Western Steglitz International (Berlin). La délégation française était composée de Y. Jeannin, M. Julia, N. Moreau, J.-M. Paris et J.-P. Vairon.

Outre les rapports du secrétaire général et du trésorier, le rapport du président Jortner était très attendu. Il s'agissait principalement de la modification notable du fonctionnement de l'Union qui avait été proposée par le président et le bureau (voir *L'Actualité Chimique*, février 1999, p. 48-50).

Une discussion très longue et très animée a eu lieu, avec l'apparition d'une majorité sur les deux points suivants :

- tout remettre à plat, car les efforts précédents de rénovation partielle n'avaient pas eu les effets escomptés,
- toutefois, des domaines et des missions de l'IUPAC existent, où la continuité de l'action est essentielle (exemple : nomenclature, unités, etc., et formation des futurs membres des commissions), qui devront être sauvegardés.

La réforme a été adoptée. Ce qui veut dire que :

- Les comités de division continuent. Les très nombreuses commissions, sous-comités, working parties... devront cesser d'exister d'ici le 1er janvier 2001.

- A l'avenir, les travaux de IUPAC se feront uniquement sur la base de « **projets** » que n'importe quel chimiste peut proposer.

- Il est créé, auprès du président et du bureau :

- un « **project committee** » chargé d'allouer des fonds aux projets qui auront été proposés et retenus par un « **evaluation committee** ». Ce dernier est chargé de définir les critères régissant l'acceptation des projets et de les évaluer. Notre collègue Wermuth y siègera.

- Le « **joint committee on Biochemical Nomenclature** » proposé par l'International Union of Biochemistry and Molecular Biology est approuvé.

- La division III devient la « division of Organic and biomolecular chemistry ».

- Les membres travaillant sur les projets retenus seront nommés (pour deux ans) par le président assisté de l'« executive committee ».

- La prochaine Assemblée générale et le conseil se tiendront à Brisbane (Australie), les 29 juin/8 juillet 2001.

- 4 Prix IUPAC (\$ 1 000) pour PhD récents sont créés.

- Des congrès (1 ou 2) dans des pays en voie de développement seront soutenus (jusqu'à \$ 10 000).

- Création d'un « ad hoc committee » pour les relations IUPAC-industrie, de même pour les questions d'enseignement.

#### Élections

- Président : Dr Alan Hayes (Grande-Bretagne).

- Vice-président : Prof. Pieter S. Steyn (Afrique-du-Sud).

- Secrétaire général : Dr Edwin D. Becker (États-Unis).

- Trésorier : Dr C. Buxtorf (Suisse), en remplacement du Prof. John M. Ward (G.-B.) qui a servi très efficacement l'Union pendant de nombreuses années.

- Membres du bureau : N. J. Moreau (France), O. Nefedov (Russie), H. Ohtaki (Japon), G.M. Schneider (Allemagne).

- Executive Committee : Prof. L. Sydnes (Norvège).

Qu'ils soient tous félicités et remerciés pour avoir accepté les tâches correspondantes.

Une version détaillée des conclusions du conseil peut être consultée sur le serveur de l'IUPAC : <http://www.iupac.org>

Maintenant, le travail de réflexion pour la mise en place de nouveaux projets commence. Il appartient à chacun d'entre nous de faire directement des propositions à l'IUPAC. Il serait très souhaitable que le **Comité National de la Chimie soit averti de tout dépôt de projet** afin d'éviter des demandes redondantes et de favoriser les concertations.

## Livres

## FLORILÈGE DE CHIMIE PRATIQUE

Collection Enseignement des Sciences,  
304 p., 180 FF  
F. Daumarie, P. Griesmar, S. Salzard  
Hermann, 1999

Sous ce titre très général sont effectivement rassemblées toutes sortes de manipulations, réalisables dans des temps assez courts (entre 15 min et 1 h 30, deux seulement dépassant 2 h) et couvrant différents domaines de la chimie. À côté de manipulations maintenant classiques comme la synthèse de l'aspirine ou le dosage de la vitamine C contenue dans un jus de citron se trouvent certaines plus originales comme l'addition du dichlorocarbène sur le cyclohexène par transfert de phase ou l'étude d'un mélange binaire plomb-étain.

Cet ouvrage est divisé en 8 chapitres :

- Le chapitre II rassemble 15 manipulations de chimie organique : préparations de composés organiques, tests de chimie qualitative... Notons une synthèse multiétapes (4 manipulations) en série terpénique.

- Le chapitre III présente trois manipulations de cinétique dont l'exploitation quantitative permet d'illustrer le rôle de différents facteurs influençant la vitesse de réaction.

- Les chapitres IV et V traitant des mesures de grandeurs thermodynamiques et des techniques de séparation seront particulièrement appréciés par les étudiants préparant le CAPES de sciences physiques, puisque les manipulations proposées n'excèdent pas 1 h et abordent des thèmes peu documentés du point de vue expérimental.

- Le chapitre VI, intitulé « Analyse chimique quantitative » rassemble, autour de 13 dosages, dont certains de produits d'usage courant, les diverses méthodes classiques : potentiométrie, conductimétrie, spectrophotométrie...

- Enfin, deux chapitres relativement courts sont consacrés à la caractérisation de complexes inorganiques et à l'oxydo-réduction.

Même si les manipulations présentées sont relativement classiques, il faut reconnaître à cet ouvrage :

- la clarté de la présentation de chaque manipulation avec l'énumération du matériel et des produits nécessaires à la réalisation de l'expérience décrite, la

description précise du mode opératoire ;

- la présence des consignes de sécurité en gras donc facilement repérables ;

- la discussion théorique puis les résultats de l'expérience et leur exploitation, avec utilisation de l'outil informatique quand l'exploitation le permet ;

- un premier chapitre consacré à la vie au laboratoire dont la lecture devrait permettre aux étudiants d'éviter de nombreux pièges, en particulier ceux liés à la sécurité.

En résumé, cet ouvrage qui décrit de nombreuses manipulations devrait, par la durée de ces manipulations, la clarté de sa présentation, sa table des matières très détaillée complétée par des index à entrée thématique, être particulièrement utile aux étudiants préparant le CAPES de sciences physiques.

Roseline Verpeaux

MANIPULATIONS COMMENTÉES  
DE CHIMIE ORGANIQUE

J. Drouin et coll.  
Broché, 440 p., 310 FF  
De Boeck Université, 1999

Ce livre, ouvrage collectif rédigé par l'équipe pédagogique de la préparation à l'agrégation de chimie de l'École Normale Supérieure de Lyon, présente en tout 102 manipulations de chimie organique : celles-ci sont décrites de façon très précise. En plus du mode opératoire explicite, on trouve la durée moyenne de la manipulation (en général comprise entre 1,5 h et 3 h), les constantes physiques et les caractéristiques toxicologiques des différents réactifs, solvants et produits, les conditions de purification et d'analyse, ainsi que les critères physiques d'identification et les caractéristiques spectroscopiques du (ou des) produit(s) de la réaction. Chaque mode opératoire est accompagné de nombreux commentaires tant expérimentaux que théoriques ainsi que de références bibliographiques.

Chaque manipulation a été testée et le plus souvent optimisée, ce qui devrait garantir une réalisation sans mauvaise surprise et ne nécessitant pas une mise au point préalable.

Les deux derniers chapitres rendent ce livre particulièrement original par rapport à ceux, très peu nombreux en langue française, existant sur le marché ; c'est ainsi

que l'on trouve (chapitre 9) quatre manipulations illustrant les méthodes de résolution des mélanges racémiques et (chapitre 10) des plans d'expériences permettant d'appréhender les procédés d'optimisation des réactions.

Cet ouvrage constitue une source importante de manipulations s'adressant aux étudiants chimistes des écoles d'ingénieurs et du second cycle universitaire ; il peut aussi être utilisé avec profit par des élèves de BTS et DUT chimie et sera particulièrement utile aux étudiants préparant l'agrégation de chimie.

Roseline Verpeaux

LES POLYMÈRES : DE LA MOLÉCULE  
À L'OBJET

M. Carrega  
Broché, 248 pages  
EDP Sciences, 1999

Pour faire un livre sur les polymères, vous prenez un tiers de chimie, un tiers de mécanique, un tiers de physique, et si vous avez été dans l'industrie, vous y ajoutez... un quatrième tiers d'économie !

Cette recette à la Pagnol, on la retrouve avec des « gros tiers » et des « petits tiers » dans le livre de Marc Carrega.

Pourquoi s'intéresse-t-on aux polymères ? Pour leurs applications, donc pour leurs propriétés. Comment obtient-on les propriétés des polymères ? Par leurs structures chimiques et leurs modes de transformation qui gouvernent leur morphologie.

Tous ces aspects sont pris en compte dans le livre dont le premier chapitre est une initiation à la matière des polymères : thermoplastique et thermodurcissable ; à leurs morphologies : amorphe cristallin ; à leur comportement mécanique, visco-élastique et élastomère ; à la structure de la chaîne macromoléculaire et à son organisation en fonction de la structure.

Le deuxième chapitre traite plus en détails le comportement mécanique de divers types de matériaux thermoplastiques, composites élastomères. Les problèmes du vieillissement de l'écoulement plastique et du mécanisme de la rupture sont ensuite discutés.

Les propriétés physiques et physicochimiques sont traitées dans le chapitre 3. Les polymères ont d'intéressantes pro-

priétés optiques, diélectriques, thermiques, qui sont discutées à côté de la combustibilité et de la résistance aux milieux agressifs.

Les questions de mise en forme sont traitées dans le quatrième chapitre avec le support rhéologique nécessaire.

Le chapitre 5 présente succinctement les grandes classes de polymères et les alliages de polymères dont l'intérêt est montré.

Les grandes techniques de caractérisations moléculaires, rhéologiques et thermomécaniques sont évoquées dans le chapitre 6, et les problèmes qui se posent et qui devront être résolus par les industries de production et d'utilisation sont évoqués dans le dernier chapitre.

Le livre s'achève sur quelques pages économiques qui montrent l'importance du domaine des plastiques dans la vie économique.

La démarche de l'auteur est originale et la volonté d'être clair et simple met ce livre à la portée des personnes qui abordent le domaine, tout en étant très utile aux professionnels expérimentés.

Bernard Sillion

## CHIMIE DES SOLUTIONS

26<sup>e</sup> édition, Steve S. Zundahl,  
traduction française de M. Rouleau  
Broché, 456 p., DeBoeck Université,  
Paris, Bruxelles, 1999

Cet ouvrage est la traduction en français de la 4<sup>e</sup> édition du livre de S. Zundahl « Chemistry, 4<sup>th</sup> edition » publié en 1997. Il s'agit d'un ouvrage d'initiation (1<sup>er</sup> cycle des universités) destiné aux étudiants québécois mais parfaitement utilisable dans tous les pays francophones. Le titre de la version française ne permet pas, a priori, de réaliser qu'il s'agit d'un ouvrage de chimie très général, accordant la priorité à la chimie des solutions mais faisant aussi largement appel à des notions de chimie du solide ou de l'état gazeux. Comme dans de nombreux ouvrages pédagogiques américains, l'approche de l'auteur est avant tout pratique et expérimentale, agréable en particulier pour un non-spécialiste, et c'est certainement cet aspect qui en a fait un best-seller aux États-Unis et au Canada. L'ensemble des phénomènes chimiques en solution y est d'abord présenté dans un premier chapitre de façon extrêmement simplifiée, accessible à un très large public et donnant le goût de poursuivre. Les propriétés fondamentales des solvants et des solutions sont décrites dans un 2<sup>e</sup> chapitre où sont

bien illustrés les aspects énergétiques et les facteurs qui influencent la solubilité.

La partie la plus importante consacrée à la chimie en solution est contenue dans les chapitres 5 (acides et bases) et 6 (applications de l'équilibre en milieu aqueux). Il est essentiellement question de réactions mettant en jeu les phénomènes d'acidité et on peut regretter que les réactions de complexation ne soient pas traitées avec plus d'ampleur, ce qui conduit à une présentation des applications à l'analyse très pédagogique mais peut-être un peu désuète.

Le lecteur, formé à l'esprit cartésien des ouvrages français, sera surpris de ne découvrir les notions de thermodynamique (entropie et enthalpie libre) que dans le chapitre 7. Il s'agit là d'un choix parfaitement justifié qui rend ces notions bien plus facilement assimilables et ceci d'autant mieux qu'elles sont introduites avec ce côté très pragmatique qui caractérise tout l'ouvrage.

Une partie importante est consacrée à l'électrochimie (chapitre 8), présentée très justement comme un secteur de choix d'application de la chimie des solutions et abondamment illustré d'exemples modernes, dans le domaine des piles et batteries ou en électrosynthèse.

L'ouvrage est très bien illustré, reliant les phénomènes abordés par toute une série d'encarts sous la forme d'« impacts » choisis dans les objets et illustrations de la vie quotidienne très actuels, de nature à éveiller l'intérêt du lecteur. Chaque chapitre est suivi de questions à discuter, d'exercices et de problèmes d'un grand intérêt pédagogique.

En conclusion, il s'agit d'un excellent ouvrage d'initiation, abordable avec une formation initiale très limitée, et de nature à faire comprendre et apprécier la chimie en général et la chimie des solutions en particulier.

Jacques Devynck

## INTRODUCTION A LA SCIENCE DES MATÉRIAUX

J.P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz  
Relié, 512 p., 439 FF  
Presses polytechniques et universitaires,  
Lausanne, 1999

Cet ouvrage est le premier d'un traité en vingt volumes consacré aux matériaux.

La science des matériaux a pour objet la connaissance des relations entre l'organisation de la matière au niveau atomique ou moléculaire, et les propriétés macroscopiques d'un objet obtenu à partir de cette matière. La science des matériaux est donc nécessairement associée au génie des matériaux qui traite des procédés de préparation de transformation et de mise en forme.

L'originalité et l'intérêt de l'ouvrage résident dans une approche méthodologique unifiée pour analyser les trois grandes classes de matériaux : les métaux et alliages, les céramiques, et les polymères organiques.

Le livre est structuré en 16 chapitres après une introduction destinée à la présentation du domaine.

2. Atomes, molécules, et liaisons chimiques.

3. Structure et organisation des solides.

4. Structures des principaux matériaux.

5. Principaux matériaux organiques et céramiques.

6. Comportement élastique des solides.

7. Défauts de la structure métallique.

8. Alliages et diagrammes de phases.

9. Transformation de phases.

10. Microstructure.

11. Comportement des matériaux en traction.

12. Facteurs influençant les propriétés mécaniques.

13. Rupture et ténacité.

14. Propriétés physiques.

15. Dégradation, corrosion, et vieillissement.

16. Matériaux composites.

17. Annexes, bibliographie, index.

Au fil des chapitres, le lecteur dispose de l'information nécessaire à la compréhension des similitudes et des différences de comportement caractéristiques de chacune des trois classes de matériaux.

L'ensemble apporte une indispensable contribution de base en : chimie, physico-chimie, analyse de structures physique et mécanique pour aborder efficacement le domaine.

De plus, chaque chapitre contient des exercices et un exemple concret illustrant le sujet traité. Par exemple : le traitement des caries dentaires, le monocristal de silicium et l'ordinateur, l'accident du Comet illustrent respectivement : les alliages, la microstructure, et rupture et ténacité. Ces exemples judicieusement choisis montrent l'importance de la science des matériaux pour le progrès technologique.

Ce livre est important pour les étudiants, car c'est un socle de connaissances pluridisciplinaires, mais il sera aussi fort utile à tout chercheur de la chimie du solide et des polymères

Bernard Sillion

## La 13<sup>e</sup> Conférence annuelle de l'ECIS<sup>1</sup> jette l'ancre sur les bords de la Liffey

*Dublin, 12-17 septembre 1999*

Gilbert Schorsch

### Pourquoi l'Irlande ?

• Après une période  
de rayonnement  
suivie d'une période troublée,

**l'Irlande traditionnelle  
des politiques et des écrivains  
change de cap**

• **L'industrie chimique  
irlandaise  
connait actuellement  
un taux de croissance  
record**

L'Irlande a connu son âge d'or du V<sup>e</sup> au VIII<sup>e</sup> siècle de notre ère. Pôle intellectuel et religieux d'une Europe encore enfouie dans les ténèbres, elle envoie déjà ses missionnaires aux quatre coins de l'Europe, tandis qu'elle se couvre de monastères et d'universités où s'élaborent les prémices de la renaissance carolingienne.

Occupé ensuite à se protéger des invasions successives - des Vikings aux occupations anglo-normandes - puis à s'en émanciper, le pays se ferme progressivement sur lui-même. Il est surtout connu par ses hommes politiques, aux convictions bien affirmées - de

Daniel O'Connell qui conduit l'émancipation religieuse aux combattants de la guerre d'indépendance anglo-irlandaise (1919-1921) et à Eamon de Valera, en passant par l'émancipation agraire et politique de Charles Stewart Parnell.

Par la suite, l'Irlande, pays de tradition essentiellement agricole, est moins reconnue à l'étranger pour son développement industriel que par ses écrivains aux personnalités bien trempées - de l'éclectique Jonathan Swift aux surprenants Oscar Wilde et à Samuel Beckett, en passant par les classiques Bernard Shaw, et James Joyce.

\*

Mais ces clichés sont en train de se transformer rapidement. En moins d'une génération, l'Irlande vient de s'attribuer un record plutôt inattendu. D'après une statistique récente du CEFIC<sup>2</sup>, c'est en Irlande que la production industrielle chimique a connu, entre 1984 et 1995, un taux de croissance de 180 %, triple de la croissance moyenne européenne.

Avec 120 sociétés, employant 20 000 employés, les exportations de produits pharmaceutiques et de spécialités ont représenté en 1997, plus de 40 millions de FF, soit 15 % des exportations totales du pays. Toutes les grandes entreprises pharmaceutiques mondiales, des britanniques Glaxo-Wellcome et SmithKline Beecham, aux suisses Novartis et Hoffmann, en passant par les américains Pfizer et American Home Product, terminent ou annoncent des projets d'implantation de grande ampleur. Les aides attribuées

par les fonds structureaux de la Commission européenne, relayées par une politique fiscale particulièrement dynamique mise en place par l'Industrial Development Agency of Ireland (IDAI), expliquent évidemment ce retournement.

Lieu de départ historique des émigrés chassés par les grandes famines entre 1846 et 1849, les quais de la Liffey, en pleine reconversion, se couvrent à présent de bâtiments neufs pour accueillir maintenant les sociétés de haute technologie, de l'informatique (Microsoft) aux télécommunications (Nokia, Ericsson...), en passant par les biotechnologies (voir ci-dessus). Incontestablement, le courant s'est inversé, et cela se ressent à l'ambiance du quartier de Temple Bar, centre de la vie culturelle dublinoise. Bref, Ireland is back... au point que les responsables craignent à présent une surchauffe.

• **L'Irish Center for Colloid Science and Biomaterials donne l'exemple**

Il était donc parfaitement opportun que le Conseil de l'ECIS<sup>2</sup> ait accédé favorablement à la proposition de l'Irish Center for Colloid Sciences and Biomaterials d'organiser à Dublin la conférence annuelle du siècle qui se termine. Depuis deux ans, les laboratoires de la Queens University, Belfast - sous la conduite du professeur John Earnshaw - président en exercice de l'ECIS, malheureusement décédé accidentellement

en montagne à la fin de l'année 1998 - puis du professeur K. Dawson et ceux de l'University College, Dublin, sous l'impulsion du professeur V. Buckin, affichaient leur volonté de coopération technique dans le domaine des colloïdes et des interfaces. Ils ont ainsi montré l'exemple et anticipé une paix possible entre les deux communautés de l'île... également entrevue sur le plan politique depuis quelques mois.

\*  
\* \*

**Généralités**

• **Un lieu d'échange privilégié entre communautés complémentaires**

L'ECIS constitue toujours un lieu de rencontre privilégié entre des communautés complémentaires, toutes concernées par les problèmes de formulation et d'application des produits chimiques<sup>3</sup> :

- les physico-chimistes des tensio-actifs, des polymères en solution et des

dispersions colloïdales...

- les biochimistes et les biologistes moléculaires,
- les physiciens des transitions de phase et des états critiques,
- les spécialistes des analyses de structures et des surfaces.

• **Une fréquentation globale en augmentation sensible**

mais

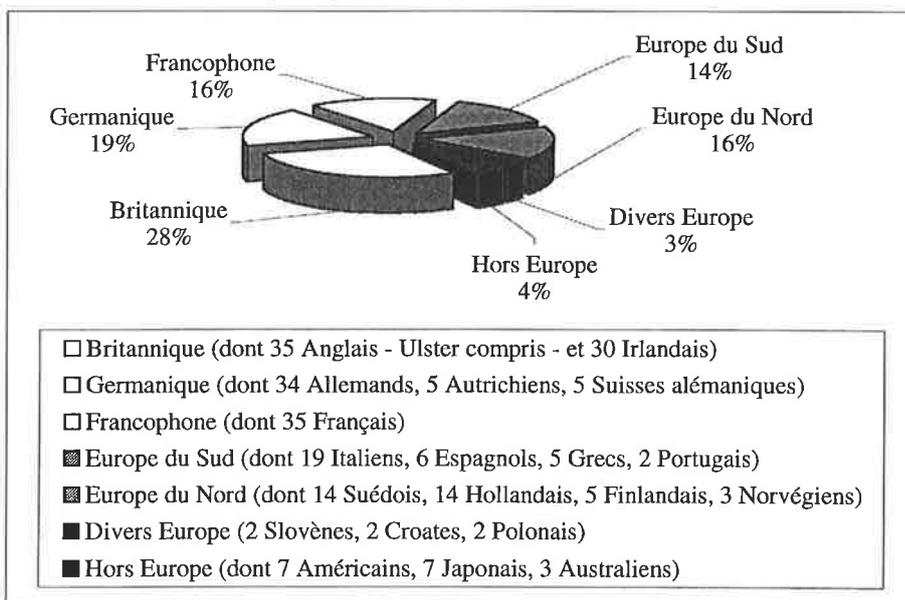
**une participation industrielle toujours déficiente**

Le recul du nombre de participants enregistré à Dubrovnik... et fort justement attribué aux problèmes d'insécurité dans la région, a été enrayé. 238 participants se sont retrouvés cette année (contre 150 seulement à Dubrovnik). L'examen des pays d'origine des participants démontre une couverture homogène et parfaitement représentative des contributions universitaires respectives des divers pays (tableau I). Par contre, la participation industrielle reste toujours en panne. Avec seulement 24 industriels

\*

présents durant la semaine (...dont 5 venant de la seule BASF), c'est-à-dire avec 10 % seulement des utilisateurs potentiels des travaux présentés, la faiblesse de la participation industrielle est extrêmement préoccupante. Cette désaffection des industriels, doit interpeller les futurs organisateurs, s'ils ne veulent pas voir la manifestation se transformer en une auto-célébration ou une confrontation intellectuelle entre équipes universitaires.

Tableau I - Provenance des participants.



## Des évolutions techniques incontournables

### • Un arsenal de techniques complémentaires

### • De la description thermodynamique vers l'étude de l'évolution des structures

Il est certes difficile de montrer l'intérêt et de faire la synthèse de 75 conférences plénières et communications orales et de 140 posters présentés durant la semaine. Ces exposés se résument en une confrontation interuniversitaire entre des *physiciens*, qui disposent de techniques analytiques et de concepts pour étudier les structures moléculaires, les surfaces complexes et les transitions de phase, et des *physico-chimistes ou des*

Comme nous le signalions déjà l'année dernière, l'époque des études de structures et d'interfaces par une technique physique unique est bel et bien révolue. Compte tenu des artefacts opératoires et de l'obligation de caractériser les structures à toutes les échelles (moléculaire, mésoscopique, macroscopique...), les systèmes à l'étude<sup>4</sup> sont systématique-

Au cours de la manifestation de cette année, nous avons perçu une évolution intéressante des préoccupations des laboratoires universitaires, qui doivent réjouir directement les industriels. Un certain nombre d'études, délaissant la description thermodynamique traditionnelle, c'est-à-dire à l'équilibre, commencent à porter sur la cinétique d'évolution des états métastables. Citons quelques présentations représentatives de cette tendance :

- la nucléation et la croissance des gouttelettes d'huile dans une émulsion E/H, induite par des variations de température (conférence de S.V. Egelhaaf de l'université d'Edimbourg) ;
- l'étude des transitions micelle-vésicules des systèmes lécithine/sels biliaires

*biologistes* qui ont à optimiser le mode d'action et l'efficacité des produits qu'ils formulent.

Quelques tendances lourdes se dégagent néanmoins des présentations portant sur les systèmes complexes (micelles, bicouches, liposomes...), les interactions moléculaires et les compétitions d'adsorption aux interfaces (systèmes mixtes tensioactifs/polymères en solution).

\*

ment soumis à un arsenal de techniques physiques complémentaires. A ce titre, les mesures optiques de diffusion de lumière et de neutrons en passant par les diffractions des rayons X sont toujours combinées et associées à d'autres techniques (rhéologiques, microscopiques ou techniques de relaxation) (*cf. encadré*).

\*

induites par des variations de concentration et faisant appel simultanément à des études de diffusion de la lumière et des neutrons<sup>6</sup> ;

- la cinétique de coagulation des micelles de caséine dans les laits acidifiés par spectroscopies d'atténuation acoustique (*tableau II*) ;

- la cinétique comparative d'adsorption des tensioactifs - SDS - et des polymères - EHEC, c'est-à-dire Ethyl (Hydroxy Ethyl) Cellulose - sur des silices à hydrophobie variable, régulée sur la structure du complexe mixte en solution (conférence de B. Lindman, Chemical Center, Lund).

## Un retour aux sources... ou les bonnes intuitions de John Tyndall (1820-1893)

Juste clin d'œil de l'histoire, il était tout à fait opportun que, dans la patrie de John Tyndall et à plus de 150 ans de distance, la conférence apporte le témoignage et la confirmation que les techniques de diffusion statique et dynamique de la lumière et plus généralement des rayonnements électromagnétiques restent toujours des techniques de référence pour l'exploration structurale des milieux complexes. N'avait-il pas observé, dès 1842, la différence d'aspect des suspensions colloïdales selon qu'elles sont examinées par transmission ou par réflexion ? Ces techniques s'offrent même une cure de Jouvence.

Peter Schurtenberger a, en effet, montré dans son intervention que deux orientations intéressantes se dessinent actuellement dans ce domaine :

- La première vise à la suppression, par divers artefacts opératoires judicieusement choisis (par corrélation croisée 3D en particulier)<sup>5</sup>. Elle a été décrite et utilisée par M. Corti (Dipartimento di chimica e biochimica medica, università de Milano), pour l'étude des fluctuations des doubles couches dans les vésicules.
- L'autre, au contraire, tire profit de cette diffusion multiple et permet de caractériser des propriétés statique et dynamique des milieux colloïdaux pour des tailles critiques allant de quelques Å à quelques centaines de nanomètres. Cette technique appelée DSW (Diffusing Wave Spectroscopy) est de plus en plus utilisée, par exemple pour l'étude de la stabilité et de la dynamique de la rupture des mousses (prof. Dawson, the Queen's University of Belfast).

• **Étude directe  
in situ  
et techniques  
non destructives**

Le développement de techniques analytiques permettant l'étude directe des systèmes se confirme. Il a été particulièrement intéressant d'entendre parler de la possibilité de soumettre directement des milieux non transparents aux mesures de diffusion statique ou dynamique de la lumière par divers artefacts opératoires, dont la plus évidente consiste à utiliser des cellules de plus en plus minces qui

évitent de passer par la dilution et la filtration des milieux. La possibilité d'utiliser des méthodes non destructives (ex. les techniques d'atténuation ultrasonore...) est également intéressante pour les industriels car ils peuvent entrevoir de les utiliser en ligne... Preuve que certaines des présentations auront à terme des applications industrielles !

• **Des phénomènes nouveaux :**

*l'électromouillage*

Nous avons reporté, dans le *tableau II*, un échantillonnage des conférences qui nous paraissent les plus représentatives et qui donnent une idée générale des présentations.

• **Des systèmes  
en développement :**

*les dispersions magnétiques*

Mais, si nous avons pris le risque de mettre l'accent sur les conférences les plus intéressantes, il faut aussi prendre celui de parler de quelques conférences qui n'ont pas tenu leur promesse. Parmi celles-ci, citons celles :

- de Hironabu Kunieda (université de Yokohama) sur l'auto-organisation des

tensioactifs non ioniques, *insuffisamment synthétique* ;

- de Hans Krauss (université de Bayreuth, Allemagne) sur la caractérisation superficielle des surfaces amorphes, *trop catalogue* ;

- de M. Antonietti (Max Plank Institut, Postdam) sur la cristallisation de précipités minéraux en présence de polymères, qui s'est contenté d'une *description zoologique* sans tenter une synthèse des mécanismes essentiels.

\*

Tableau II - Un échantillon des interventions les plus significatives.

*Évaluation critique des techniques physiques traditionnelles*

- Diffusion des rayonnements électromagnétiques (lumière, neutrons...), par Peter Schurtenberger, département de physique de l'université de Fribourg, Suisse
- Rhéologie des suspensions concentrées, par Norman Wagner, Center for Molecular and Engineering Thermodynamics, université de Delaware, Newark (États-Unis)

*Application de techniques physiques récentes à l'étude des colloïdes...*

- Spectroscopie d'atténuation ultrasonore, par D.J. M Clements, university of Massachusetts, Amherst (États-Unis)
- ... et son application à l'étude des colloïdes laitiers, par C. Smyth, département de chimie, university College, Dublin (Irlande)
- Étude de la structure des polymères blocs aux interfaces par les techniques d'AFM (« Atomic Force Microscopy »), par G. Krausch, Département de chimie-physique, université de Bayreuth, Bayreuth (Allemagne)

*Nouveaux phénomènes*

- L'électromouillage, par Bruno Berge, université J. Fourier, Grenoble (France)
- ... ses applications dans le mouillage capillaire..., par W.J.J. Welters, Philips, Endhoven (Pays-Bas)

*Systèmes en développement*

- Préparation, comportement et application des dispersions magnétiques, par Albert Philipse, Van't Hoff Laboratory, Utrecht (Pays-Bas), V. Cabuil, Équipe Ferrofluides, Paris VI (France), B.J. de Gans, Rheology Group, université de Twente, Enschede (Pays-Bas)

*Études exploratoires et prospectives*

- Un exemple de modèle de moteur moléculaire : le système ATP + kinésine + microtubule, par B. Widom, Cornell University (États-Unis)
- Physique et mécanisme de propulsion de la bactérie *Listeria*, par J. Prost, Institut Curie, Paris (France)

**Conclusion****• Merci Dublin**

(et à son comité d'organisation  
présidé par V. Buckin)

**• Bonjour Patras<sup>7</sup>,**

**17-22 septembre 2000**

**Notes  
et  
références**

Il sera donc facile d'améliorer encore la forme de certaines des présentations et, par conséquent, d'augmenter l'intérêt de cette conférence qui s'est tenue au Trinity College, un des lieux emblématiques de la mémoire nationale. Le Collège abrite en effet non seu-

lement la vieille bibliothèque qui regroupe les documents historiques importants du pays, mais aussi les originaux de quelques bibles druides dont le fameux Livre de Kell du VI<sup>e</sup> siècle, dont la formulation des enluminures était en avance sur leur temps.

\*

En conclusion, la conférence a montré que la désaffection enregistrée à Dubrovnik a été stoppée, mais que la participation industrielle n'est toujours pas au rendez-vous. Il appartiendra aux organisateurs de Patras, ainsi qu'au futur président M. Thomas Zemb, du CEA (élu vice-président pendant le Conseil d'administration) de trouver les moyens d'attirer les industriels, comme à l'origine.

Un renouvellement du Conseil avec en particulier une présence industrielle ainsi

que des interventions plus assimilables et plus exploitables pour des industriels sont quelques-unes des pistes envisageables si l'on veut revenir aux objectifs initiaux des fondateurs. Sinon, la conférence marquera le divorce entre possibilités scientifiques apportées par les universitaires et besoins techniques identifiés par les industriels... Ce serait dommage, vu la qualité de certaines des équipes représentées et l'intérêt pratique des sujets traités pour les entreprises européennes.

\*

<sup>1</sup> European Colloid and Interface Society.

<sup>2</sup> Confédération Européenne des Fédérations des Industries Chimiques (cf. *Performance Chemicals International*, septembre 1998, vol. 13, n° 7, p. 20-23).

<sup>3</sup> *L'Actualité chimique*, janvier 1999, p. 45-47.

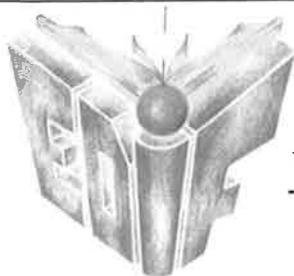
<sup>4</sup> Des mélanges de produits (esters de sucrose, triglycérides et eau) tels qu'on

les rencontre dans des émulsions agro-alimentaires ou des systèmes modèles (à base de DNA et de phospholipides...) utilisés par exemple pour le relargage contrôlé de principes actifs.

<sup>5</sup> Urban C., Schurtenberger P., *J. Colloid Interface Science*, 207, 1998, p. 150.

<sup>6</sup> Egelhaaf S.V., Schurtenberger P., *Physical Review Letters*, vol. 82, n° 13, mars 1999, p. 2804-2807.

<sup>7</sup> E-mail : ecis2000@chemeng.upatras.gr



## RÉGIE EXCLUSIVE PUBLICITAIRE

★★★★ LES ÉDITIONS D'ILE DE FRANCE ★★★★★

1 0 2 , A v e n u e G e o r g e s C l e m e n c e a u  
9 4 7 0 0 M A I S O N S A L F O R T - F R A N C E

**Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00**

# Compte rendu du Concoord-Gecom 99

Concertation en Chimie de Coordination/Groupe d'Étude en Chimie Organométallique

*Brest, 1999*

Le congrès Concoord-Gecom 99 a rassemblé durant cinq jours 80 chimistes venant de la France entière au centre de congrès de Mescoat, près de Brest. La variété des thèmes traités, tant par les conférenciers invités que par les autres participants, a permis de faire le point sur l'état actuel des recherches menées dans le domaine de la chimie de coordination et de la chimie organométallique. L'ensemble des présentations orales s'est effectué sur huit demi-journées, les deux sessions de discussion des affiches (5 heures en tout) s'étant déroulées en plus sur deux soirées. Enfin, un après-midi a été consacré à la détente (découverte de la Côte-des-Légendes).

Le programme scientifique du congrès était composé de 11 conférences d'une heure données par les conférenciers invités (dont 4 étrangers), 32 communications orales de 20 minutes et 24 présentations par affiche, la moitié environ de celles-ci s'appuyant sur un oral " flash " de 5 minutes. Ce programme a donné aux participants, dont une forte majorité de jeunes doctorants et de jeunes docteurs, l'opportunité de débattre de diverses facettes des recherches actuellement menées en chimie de coordination et chimie organométallique. On en retiendra en particulier les points suivants.

L. Ouahab (Rennes I, lauréat 1998 du prix de la division Chimie de coordination de la SFC, a mis en évidence la possibilité de bénéficier de la souplesse de la chimie de coordination pour accéder à des matériaux moléculaires nouveaux, notamment ceux associant plusieurs propriétés physiques. P. Day (Londres) est intervenu sur un domaine voisin, celui des relations structure-propriétés des solides inorganiques collectifs.

L'exposé de M. Verdaguer (Paris VI) a mis en évidence qu'il devenait possible de construire de manière raisonnée des solides magnétiques à propriétés souhaitées en s'appuyant sur des modèles orbitaux de l'échange.

Dans son exposé, J.-P. Sauvage (Strasbourg) a montré qu'un cation métallique de transition choisi de manière judicieuse permettait d'assembler et de disposer dans l'espace différents fragments organiques selon un agencement programmé.

J.-H. Fuhrhop (Berlin) est intervenu dans le domaine de la chimie supramoléculaire des porphyrines, notamment en systèmes membranaires. Des exemples de propriétés remarquables de ces assemblages multiporphyrines ont été présentés et discutés. F. Volatron (Paris XI) a d'abord souligné les avantages et limites des différentes méthodes théoriques actuellement disponibles, puis présenté de manière détaillée des exemples d'application.

L'exposé de R. Richards (Norwich) relevait de la chimie bioinorganique. Des modèles simples du site actif de diverses métalloenzymes faisant intervenir un métal de transition et un ligand tripodal tétradente ont été décrits.

B. Meunier (Toulouse) a présenté une conférence relative aux réactions d'oxydation de substitués organiques se déroulant en milieu aqueux en présence d'une métalloporphyrine intervenant comme catalyseur. Les propriétés catalytiques des composés métal-oxo de haut degré d'oxydation ont été expliquées. Après avoir rappelé les avantages et inconvénients de l'utilisation des dérivés de l'uranium pour la synthèse organique, M. Ephritikhine (Saclay) a présenté une étude détaillée de la réaction de McMurphy, réaction de couplage

réducteur de cétones ou aldéhydes en diols et oléfines.

L'exposé de C. Amatore (Paris) était consacré aux ultramicroélectrodes qui, du fait de la faiblesse des intensités de courant mis en jeu, sont particulièrement adaptées pour travailler dans des conditions proches des conditions habituelles des synthèses inorganiques.

La conférence de J.-M. Basset (Villeurbanne) portait sur le problème de la dépolymérisation des polyoléfines. Une telle dépolymérisation peut être assurée par des surfaces de silice sur lesquelles sont déposés des sites actifs à base d'hydrures métalliques.

A noter qu'une soirée a permis, sous forme d'un débat animé par R. Stéphan, directeur du technopôle Brest-Iroise, de réfléchir à différents aspects des relations entre le monde industriel et celui des laboratoires universitaires. Diverses questions posées par le transfert des résultats de recherche au domaine appliqué ont fait l'objet d'une réflexion commune après un exposé présenté par J.C. Henry (Rhône Poulenc).

On soulignera, enfin, que les tarifs de l'année précédente, qui incluaient une réduction pour les membres SFC/SCI, ont pu être maintenus du fait des soutiens financiers accordés par divers partenaires que nous remercions vivement.

Le comité d'organisation (UMR CNRS 6521, Brest) :

**J. Sala Pala,  
S. Triki,**

**Y. Le Mest,  
P. Laurent**

Les manifestations de cette rubrique peuvent être consultées sur le serveur de la SFC : <http://www.sfc.fr/manifestations>

## Rappel des manifestations organisées par la Société Française de Chimie ou sous son parrainage

**9 mars et 18 mai 2000**

### Séminaires mensuels d'électrochimie

Bordeaux

(*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 42)

- Alexander Kuhn.  
Tél. : 05.56.84.65.73.  
E-mail : [kuhn@enscpb.u-bordeaux.fr](mailto:kuhn@enscpb.u-bordeaux.fr)  
[www.enscpb.u-bordeaux.fr/lacrem](http://www.enscpb.u-bordeaux.fr/lacrem)

**22-24 mars 2000**

### RNJP 2000 – 1<sup>re</sup> Rencontres nationales des jeunes polyméristes

Poitiers

(*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 42)

- RNJP 2000. Tél. : 02.43.83.33.30.  
E-mail : [rnjp2000@univ-lemans.fr](mailto:rnjp2000@univ-lemans.fr)

**28 mars 2000**

### Journée de printemps de la division

Paris (ENSCP)

Division Chimie organique  
(*L'Act. Chim.*, octobre 1999, p. 54)

- Éric Fouquet. Tél. : 05.56.84.28.29.  
E-mail : [e.fouquet@lcoo.u-bordeaux.fr](mailto:e.fouquet@lcoo.u-bordeaux.fr)

**30 mars 2000**

### Journée Chimie du Grand Delta

Avignon

Sections Languedoc-Roussillon/  
Provence-Alpes-Côte d'Azur  
(*L'Act. Chim.*, octobre 1999, p. 54)

- J. Barbe. Tél. : 04.91.79.38.32.  
E-mail : [gerctop@pharmacie.univ-mrs.fr](mailto:gerctop@pharmacie.univ-mrs.fr)

**9-11 mai 2000**

### 7<sup>th</sup> Symposium of the European Society for Biochromatography : separation and characterization of biological and synthetic macromolecules

Nantes

(*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 42)

- B. Sebillle. Tél. : 01.49.78.12.32.  
E-mail : [lrp@glvt-cnrs.fr](mailto:lrp@glvt-cnrs.fr)

**11-12 mai 2000**

### 1<sup>re</sup> Rencontres de chimie organique : réactivité et catalyse en synthèse organique

Marseille

(*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 43)

- D. Monti. Tél. : 04.91.28.86.64.  
E-mail : [Rcom@vmesa12.u-3mrs.fr](mailto:Rcom@vmesa12.u-3mrs.fr)  
<http://www.rcom.u-3mrs.fr>

**14-19 mai 2000**

### Gecom-Concoord 2000

Beaune

(*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 43)

- Gecom-Concoord 2000.  
Tél. : 03.80.39.61.18. E-mail :  
[gecomconcoord2000@u-bourgogne.fr](mailto:gecomconcoord2000@u-bourgogne.fr)  
<http://www.u-bourgogne.fr/gecomconcoord2000>

**15-17 mai 2000**

### IX<sup>th</sup> International Symposium on luminescence spectrometry in biomedical and environmental analysis, spectroscopic and imaging detection techniques

Montpellier

- D. A. Lerner. Tél. : 04.67.14.43.23.  
E-mail : [lerner@enscm.fr](mailto:lerner@enscm.fr)

**6-7 juin 2000**

### Journée de la section ouest du GFP

Lorient

(*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 43)

- Stéphane Bruzaud.  
Tél. : 02.97.87.45.84.

**2-6 juillet 2000**

### Polyelectrolytes 2000

Les Diablerets (Suisse)

(*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 43)

- M. Rinaudo. Fax : 04.76.54.72.03.  
E-mail :  
[marguerite.rinaudo@cermav.cnrs.fr](mailto:marguerite.rinaudo@cermav.cnrs.fr)

**3-7 juillet 2000**

### 1<sup>st</sup> European Conference on the reaction engineering of polyolefines

Lyon

(*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 43)

- Tim McKenna. Tél. : 04.72.43.17.75.  
Fax : 04.72.43.17.68.

**17-20 juillet 2000**

### 5<sup>th</sup> European biological inorganic chemistry Conference (Eurobic-5)

Toulouse

Section Midi-Pyrénées  
(*L'Act. Chim.*, avril 1999, p. 59)

- B. Meunier. Tél. : 05.61.33.31.46.  
E-mail : [eurobic5@cc-toulouse.fr](mailto:eurobic5@cc-toulouse.fr)

**24-28 juillet 2000**

### 10<sup>th</sup> International Meeting of the International Humic Substances Society

Toulouse

(*L'Act. Chim.*, octobre 1999, p. 55)

- Florence Foucaud.  
E-mail : [Progep@ensigct.fr](mailto:Progep@ensigct.fr)

**28-30 août 2000**

### 3<sup>rd</sup> International Conference on polymer- solvent complexes and intercalates

Besançon

(*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 43)

- J. Vebrel. Tél. : 03.81.66.68.59.  
E-mail : [jm.guenet@univ-mulhouse.fr](mailto:jm.guenet@univ-mulhouse.fr)

**10-15 septembre 2000**

### ICNMTA 2000 – 7<sup>e</sup> Conférence internationale sur la technologie et les applications des microsondes nucléaires

Bordeaux

(*L'Act. Chim.*, déc. 1999, p. 54)

- Richard Ortega. Tél. : 05.57.12.09.07.  
E-mail : [ortega@cenbg.in2p3.fr](mailto:ortega@cenbg.in2p3.fr)  
<http://icnmta2000.in2p3.fr>

**18-22 septembre 2000**

### SFC 2000

Rennes

(*L'Act. Chim.*, déc. 1999, p. 51)

- Chantal Ianarelli.  
Tél. : +33 (0)1.47.71.90.04.  
E-mail : [c2s@club-internet.fr](mailto:c2s@club-internet.fr)

**24-28 septembre 2000**

### ISCD 12 - Chirality 2000

Chamonix-Mont Blanc

(*L'Act. Chim.*, juin 1999, p. 47-48)

- <http://www.ens-lyon.fr/STIM/iscd.html>

**1-6 octobre 2000**

### Jepo XXVIII (Journées d'études sur les polymères)

Mèze

Division Matériaux polymères et  
élastomères  
(*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 42)

- Christian Braud. Tél. : 04.67.41.82.62.  
E-mail :  
[braud@pharma.univ-montp1.fr](mailto:braud@pharma.univ-montp1.fr)

**9-11 octobre 2000**

### SPICA 2000 – International Symposium on preparative and industrial chromatography

Zurich (Suisse)

(*L'Act. Chim.*, déc. 1999, p. 54)

- Spectrum Events AG.  
Tél. : +41 (1) 252 50 30.  
E-mail : [spica2000@spectrum-ch.com](mailto:spica2000@spectrum-ch.com)  
[www.spectrum-ch.com](http://www.spectrum-ch.com)

**18-19 octobre 2000**

### 8<sup>e</sup> Journées de formulation

Besançon

Groupe Formulation  
(*L'Act. Chim.*, janvier 2000, p. 42)

- D. Valfrey. Tél. : 03.81.66.65.30.  
E-mail :  
[j.formulation@univ-fcomte.fr](mailto:j.formulation@univ-fcomte.fr)

## Calendrier des manifestations à venir

**Séminaires du Service des Molécules Marquées**

Gif-sur-Yvette

Organisés par le SMM du département de biologie cellulaire et moléculaire du Centre d'Études Nucléaires de Saclay, ces séminaires se tiendront dans la bibliothèque du bâtiment 547 du CEA-Saclay, à 11 h.

- **1er mars 2000** : *Études sur la synthèse de substances naturelles hétérocycliques*, par M. A. Ciuffolini (université Claude Bernard, Lyon).

- **15 mars 2000** : *Synthèse de la Tentoxine et d'analogues*, par Jean-Marie Gomis (CEA/saclay).

- **29 mars 2000** : *Structure moléculaire de différentes monocouches auto-assemblées*, par Jacques Cousty (SRSIM/DRECAM, CEA/Saclay).

- **19 avril 2000** : *Synthèses et propriétés de phases stationnaires chirales à bases de polymères naturels*, par Guy Félix (université de Bordeaux).

- **10 mai 2000** : *Nouveaux ligands : oxydes d'ortho hydroxy arylphosphine chiraux. Synthèse et application en catalyse énantioselective*, par Jean-Michel Brunel (Faculté St Jérôme, Marseille).

- Renseignements : secrétariat du SMM. Tél. : 01.69.08.52.55.

**Séminaires de chimie organique**

Paris VI

Les conférences ont lieu à 11 h, au bâtiment F (74), 8, rue Cuvier, salle 434 (4e étage).

- **28 février 2000** : *Apport des hétéroéléments dans la recherche de molécules bio-actives*, par Gérard Deleris (université de Bordeaux).

- **6 mars 2000** : *Development and applications of stereoselective nucleophilic epoxidation*, par Richard Jackson (University of Newcastle, Royaume-Uni).

- Renseignements : Corinne Aubert, tour 44-54, 2e étage, case 229, 4, place Jussieu, 75005 Paris. Tél. : 01.44.27.70.68. Fax : 01.44.27.73.60. E-mail : aubert@ccr.jussieu.fr

**6-8 mars 2000****Iron oxides for hard and****soft ferrite magnets 2000**

Berlin (Allemagne)

- Renseignements : Intertech, 19 Northbrook Drive, Portland, Maine 04105, États-Unis. Tél. : +1 (207) 781 9800. Fax : +1 (207) 781 2150. E-mail : info@intertechusa.com

**9-10 mars 2000****La création d'entreprise par les chercheurs**

Bordeaux

Ce premier colloque national sur le thème de la création d'entreprise par les chercheurs s'adresse aux chercheurs, aux jeunes doctorants, aux élèves ingénieurs qui, tentés par l'aventure de la création, ont un projet ou une idée de création d'entreprise, aux responsables de la recherche publique, aux professionnels de la valorisation industrielle, aux animateurs de structures d'accompagnement à la création d'entreprises innovantes.

- Renseignements : Bordeaux Unitech. Tél. : 05.56.15.80.00. Fax : 05.56.15.11.50. Serveur : www.chercheurs-createurs.com

**15-16 mars 2000****Wiegleb 2000**

Bad Langensalza (Allemagne)

- Renseignements : Stadtverwaltung Bad Langensalza Amt für Soziales, Kultur und Sport, Marktstrasse 1, 99947 Bad Langensalza, Allemagne. Tél. : +49 3603 85 90. Fax : +49 3603 85 91 00. E-mail : Stadt.Bad-Langensalza@t-online.de

**15-16 mars 2000****Prochim'2000 et Propharma'2000**

Lyon

- Renseignements : Guy de Pourtalès, Adhésion et Associés, 71, rue des Tilleuls, 92771 Boulogne Cedex. Tél. : 01.41.86.41.15. Fax : 01.46.03.86.26. E-mail : prochim@adhes.com ou propharma@adhes.com

**30 mars 2000****Journée sur la valorisation après usage des corps plastiques creux. États des lieux et perspectives**

Rouen

- Renseignements : Claude Kirsche, Service des relations industrielles de l'INSA de Rouen, Place Émile Blondel, BP 08, 76131 Mont-Saint-Aignan Cedex. Tél. : 02.35.52.83.07. Fax : 02.35.52.84.17. E-mail : Claude.Kirsche@insa-rouen.fr

**12-16 avril 2000****Conférence Euresco : Organic electrochemistry in the new century : advances in sensing, recycling and clean conversions**

Tomar (Portugal)

- Renseignements : J. Hendekovic, European Science Foundation, 1, quai Lezay-Marnésia, 67080 Strasbourg Cedex. Tél. : 03.88.76.71.35. Fax : 03.88.36.69.87. E-mail : euresco@esf.org

**13-18 mai 2000****Molecules of biological interest in the gas phase : experimental tools and quantum chemistry Euroconference**

Les Houches

- Renseignements : J. Hendekovic, European Science Foundation, 1, quai Lezay-Marnésia, 67080 Strasbourg Cedex. Tél. : 03.88.76.71.35. Fax : 03.88.36.69.87. E-mail : euresco@esf.org

**28 mai-3 juin 2000****EuroPolymer Conference on crystallisation of polymers**

Gargnano (Italie)

- Renseignements : www.dcci.unipi.it/~bea/eupoc00

**19-20 juin 2000****EET 2000 - Entretiens Européens de la Technologie**

Paris

- Renseignements : Emmanuel Souf, Icad, 4, rue du fg Montmartre, 75009 Paris. Tél. : 01.53.24.33.56. Fax : 01.53.24.33.34. E-mail : e.souf@icad.fr

**3-5 juillet 2000****3rd European pesticide residue Workshop : EPRW 2000**

York (Royaume-Uni)

- Renseignements : Stewart Reynolds, EPRW 2000 Secretariat, room 08FA08, Central Science Laboratory, Sand Hutton, York, North Yorkshire, YO41 1LZ, Royaume-Uni. Tél. : +44 (1904) 462459. Fax : +44 (1904) 462253. E-mail : eprw2000@csl.gov.uk

**5-7 juillet 2000****XXXVI<sup>e</sup> Rencontres internationales de chimie thérapeutique**

Montpellier

- Renseignements : Secrétariat des XXXVI<sup>e</sup> Rencontres internationales de chimie thérapeutique, Délégation régionale à la recherche et à la technologie, Les échelles de la ville, 3, place Paul Bec, Antigone, 34000 Montpellier. Tél. : 04.67.69.70.51. Fax : 04.67.69.70.79.

**5-7 juillet 2000****Calorimetry and thermal effects in catalysis (CTEC)**

Lyon

- Renseignements : Aline Auroux, CTEC, Institut de Recherches sur la Catalyse, CNRS, 2, avenue Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04.72.44.53.98. Fax : 04.72.44.53.99. E-mail : ctec@catalyse.univ-lyon1.fr http://catalyse.univ-lyon1.fr/CALORIMETRY/

**9-14 juillet 2000****World polymer Congress : 38<sup>th</sup> macromolecular IUPAC Symposium**

Varsovie (Pologne)

- Renseignements : Stanislaw Penczek, Lodz, Pologne. Fax : +48 (22) 660 7279. E-mail : iupac@ch.pw.edu.pl www.ch.pw.edu.pl/macro2000

**17-20 octobre 2000****Pollutec**

Lyon

- Renseignements : Miller Freeman Pollutec, 70, rue Rivay, 92532 Levallois Perret Cedex. Tél. : 01.47.56.21.24. Fax : 01.47.56.21.20. Serveur : http://www.pollutec.com

## SFC 2000

Rennes  
18-22 septembre 2000

### Journée commune à toutes les divisions : 18 septembre 2000

Thème retenu : **La chimie face aux attentes industrielles du XXI<sup>e</sup> siècle.**  
Les domaines suivants seront abordés lors de cette journée, présidée par J.-M. Lehn et P.-G. de Gennes :

- Sciences de la vie et agroressources
- Informatique et communication
- Énergie et environnement
- Nanotechnologies
- Matériaux
- Formulation

### Colloques des divisions 19-22 septembre 2000

- Agrégats métalliques et composés intermétalliques
- Catalyse et polymères
- Catalyse industrielle (colloque SCI-SFGP-SFC) : progrès récents et perspectives
- Cent ans de chimie quantique (colloque SFP-SFC)
- Chimie sur support et chimie combinatoire
- Chimie verte et environnement
- Chiralité et synthèse asymétrique, dédié à la mémoire d'André Collet
- Couches minces
- Electrochimie analytique
- Formulation et industrialisation (colloque SFGP-SFC)
- Interactions lumière-molécules, dédié à la mémoire d'Olivier Kahn
- Interface chimie organique-biologie
- Lasers et industrie
- Matériaux pour l'optique
- Métathèse et applications synthétiques

- Modélisation et catalyse
- Nanosciences
- Rôle des métaux dans les processus biologiques
- Synthèse organique
- Verres et céramiques
- Table ronde : les jeunes et les métiers de la chimie

### Inscriptions

Inscription avant le 15 mai 2000 (après cette date majoration d'environ 30 %)

- jeune sociétaire (1er et 2e cycle, DEA et DESS inscrits à la SFC) : gratuité pour l'intégralité du congrès (inscription, repas de midi et buffets, logement en résidence universitaire, transports urbains),
- doctorant : 400 F pour l'intégralité du congrès (mêmes conditions),
- sociétaire : 1 500 F pour l'intégralité du congrès (inscription, repas de midi, buffets, transports urbains), avec la possibilité d'un tarif dégressif pour des séjours plus courts
- Pour les personnes n'appartenant pas à la SFC, les tarifs sont ceux applicables aux sociétaires majorés de 750 F, soit 2 250 F
- Toutefois, la journée commune du 18 septembre 2000 est au tarif unique de 500 F,
- les membres des sociétés chimiques francophones ou des sociétés européennes consœurs ayant une convention avec la SFC bénéficient des mêmes conditions que les sociétaires de la SFC.

Les cartes de préinscription sont en cours de diffusion aux membres de la SFC. Elles seront disponibles sur simple demande au siège de la SFC (Mme Colliot, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris), et auprès des divisions, sections régionales et clubs de jeunes.

## DIVISIONS

### Chimie analytique

#### Renouvellement du bureau

Le bureau actuel de la division Chimie analytique arrivera au terme de son mandat à fin avril 2000.

Il comprend :

- un président (non renouvelable),
- un vice-président,
- un trésorier,
- un secrétaire.

A l'initiative du président et après accord du bureau, une ou plusieurs personnes peuvent être cooptées en fonction de leur compétence dans tel ou tel domaine.

Les candidatures sont reçues à la SFC avant le 29 février 2000.

Elles seront ensuite soumises aux membres de la division.

### Prix 1999 de la division

- Valérie Camel

Valérie Camel, 32 ans, est maître de conférences à l'Institut National Agronomique dans le GER de chimie analytique dirigé par C. Ducauze. A sa sortie de l'École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de Paris (major de promotion), elle prépare un DEA à l'université de Paris VI sur la séparation des acides aminés non dérivés par chromatographie en phase sub- ou supercritique sur colonnes remplies.

Ce DEA est suivi d'un doctorat sur l'extraction par le dioxyde de carbone supercritique de polluants contenus dans les sols, en 1994. Ses activités de recherche sont centrées sur la mise au point de protocoles analytiques et l'identification de composés d'une part, et sur l'élimination des matières organiques dans les eaux d'autre part.

Valérie Camel est l'auteur d'une vingtaine de publications et d'une quinzaine de communications orales.

### Chimie organique

28 mars 2000

#### Journée de printemps

Paris

Cette Journée se déroulera à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

- 9 h 15, ouverture.
- 9 h 30, *Natural product synthesis using remote asymmetric induction*, par Eric J. Thomas (University of Manchester).
- 10 h 20, *Cations et radicaux diphospha-cyclopropényles : des complexes originaux, des liaisons inusuelles*, par Didier Bourissou (Toulouse), prix de thèse Dina Surdin 1999.
- 10 h 40, pause.
- 11 h, *Synthèse organique assistée par le ruthénium : rupture et création de liaisons carbone-oxygène et carbone-carbone*, par Michel Picquet (Rennes), prix de thèse Sigma-Aldrich.
- 11 h 20, *Voir les cellules parler*, par Christian Amatore (ENS Paris).

- 12 h 10, déjeuner.
- 14 h, *Complexes non covalents amidures-alkyl-lithium : une triple étude synthèse/spectroscopie/théorie*, par Jacques Maddaluno (IRCOF-Rouen).
- 14 h 45, *Hydrostannylations d'alcynes et d'énynes. Préparation de systèmes triéniques. Contribution à la synthèse totale d'un analogue de la Kijamicine*, par Jean-François Betzer (Palaiseau), prix de thèse de la division.
- 15 h 05, *Synthèse totale de la sanjoinine G1 et de la Mauritine A*, par Jieping Zhu (ICSN, Gif), prix Acros 1999.
- 15 h 50, pause.
- 16 h 10, *Nouveaux agents fibrinolytiques : les inhibiteurs de l'interaction entre le PAI et le tPa*, par Guillaume De Nanteuil, prix industriel de la division.
- 16 h 55, *Studies in enantioselective catalysis*, par Edwin Vedejs (university of Michigan), conférencier Merck-SFC 2000.

• **Renseignements : Éric Fouquet.**  
Tél. : 05.56.84.28.29. Fax : 05.56.84.69.94.  
E-mail : e.fouquet@lcoo.u-bordeaux.fr

## Commission interdivisions Enseignement

23-26 mai 2000

### 17<sup>e</sup> JIREC, les Journées de l'innovation et de la recherche pour l'enseignement de la chimie

Marne-la-Vallée

Thème de ces journées : « modélisations et images en chimie » :

- Limites de la modélisation en chimie
  - Applications industrielles
  - Biologie
  - Les nouveaux programmes du secondaire
  - L'évolution des modèles
  - Réactivité femto-seconde
  - Liaison localisée-liaison délocalisée (conférence et atelier)
  - Présentation de logiciels (démonstration)
  - Utilisation de logiciels (atelier)
  - Mise en pratique des outils dans les classes du secondaire (atelier)
  - Du modèle boule au 3D (atelier)
  - La chimie par les flèches (atelier).
- **Renseignements : Mme Chambaud, Laboratoire de Chimie théorique, Université de Marne-la-Vallée, Cité Descartes, 5, bd Descartes, Champs-sur-Marne, 77454 Marne-la-Vallée Cedex.**  
Tél. : 01.60.95.73.03. Fax : 01.60.95.73.20.  
E-mail : jirec@alpha.univ-mlv.fr  
Serveur : <http://alpha.univ-mlv.fr:8080/~jirec>

## SECTIONS

### Languedoc- Roussillon/Provence- Alpes-Côtes d'Azur

30 mars 2000

#### Chimie du Grand Delta

Avignon

Cette journée sera centrée sur les interfaces chimie-biologie et chimie-environnement, mais les autres thèmes de la chimie sont les bienvenus également. Elle aura lieu à l'université d'Avignon (rue Louis Pasteur) le jeudi 30 mars 2000.

• Les conférences se tiendront dans les amphithéâtres du bâtiment sud, les posters seront exposés dans le hall supérieur de ce bâtiment.

Le déroulement de la journée sera le suivant :

- 8 h 15, accueil.
  - 9 h, ouverture de la journée par Henri Meloni, président de l'université d'Avignon.
  - 9 h 15, conférence présentée par Helmut Ringsdorf (Institut für Organische Chemie, Mayence, Allemagne) : *Death of a tumor cell. Can we mimic the process ? Polymer therapeutics for tumor specific delivery : from laboratory to clinical practice.*
  - 10 h 10, communications et questions.
  - 10 h 50, pause café, posters.
  - 12 h 30, communications et questions.
  - 13 h 15, repas.
  - 14 h 30, conférence présentée par Armand Lattes (université de Toulouse) : *Sociologie des molécules et réactivité.*
  - 15 h 25, communications et questions.
  - 16 h 10, pause café, posters.
  - 16 h 45, table ronde animée par le président Desmarescaux.
  - 17 h 30, clôture de la journée. Prix du meilleur poster. Apéritif offert par la ville d'Avignon.
- **Renseignements : Bernard Pucci, Laboratoire de chimie bioorganique et des systèmes moléculaires vectoriels, 33, rue Louis Pasteur, 84000 Avignon.**  
Tél. : 04.90.14.44.42 ou 40. Fax : 04.90.14.44.41.  
E-mail : [bernard.pucci@univ-avignon.fr](mailto:bernard.pucci@univ-avignon.fr)

### Normandie (Basse)- Sarthe

20 juin 2000

#### Journée annuelle de conférences et de communications de la section

Le Mans

- **Renseignements : Marie-claire Lasne.**  
Tél. : 02.31.45.28.92.  
E-mail : [lasne@ismra.fr](mailto:lasne@ismra.fr)  
Carole Alayrac. Tél. : 02.31.45.28.84.  
E-mail : [alayrac@ismra.fr](mailto:alayrac@ismra.fr)

## CLUBS DE JEUNES

### Appel de candidatures aux prix de thèse de la division Chimie organique

La division Chimie organique vous rappelle les modalités d'attribution des prix de thèse de la division : les candidatures peuvent soit émaner directement des personnes concernées, soit être proposées par une personnalité scientifique de la communauté des chimistes organiciens ou un membre du bureau de la division.

La division entend récompenser tous types de travaux relevant de la chimie organique au sens large, tant fondamentaux que finalisés (synthèse et réactivité organique, organométallique ou bio-organique, produits naturels, physico-chimie moléculaire structurale ou analytique, etc. Pour les prix de thèse, la division décerne, chaque année, le **prix Dina Surdin** à un jeune docteur, auteur d'une thèse consacrée à la chimie organique. Depuis 1996, elle attribue également deux autres prix de thèse : le **prix Aldrich-Sigma-Fluka** et le **prix de thèse de la division**. Elle souhaite également récompenser à la fois d'excellentes thèses (soutenues au cours de l'année civile 1999) et des jeunes dynamiques et prometteurs.

Il est nécessaire, dans un premier temps, de fournir une copie de la couverture (avec les noms des membres du jury et des rapporteurs) et du résumé de la thèse. Après une première sélection, un membre du bureau de la division sera éventuellement amené à demander un exemplaire de la thèse, les rapports préalables, le rapport de soutenance et le CV du candidat.

Toutes les candidatures devront parvenir à Philippe Savignac **avant le 6 mars 2000**.

- **Renseignements : Philippe Savignac, Laboratoire hétéroéléments et coordination, DCPH, École Polytechnique, route de Palaiseau, 91128 Palaiseau Cedex.**  
Tél. : 01.69.33.45.79. Fax : 01.69.33.39.90.  
E-mail : [dcp@poly.polytechnique.fr](mailto:dcp@poly.polytechnique.fr)

## Dijon

### Nouveau bureau

Lors de l'assemblée générale du 6 janvier dernier, le club de jeunes de Dijon a procédé à l'élection des membres du bureau 2000. Ont été élus :

- Président : Valérie Baveux
- Vice-président : Jean-Marie Lagrange
- Secrétaire : Stéphane Bredeau
- Trésorier : Franck Desserrey.

25 février 2000

### Visite d'usine

Tavaux

Le club de jeunes organise une visite de l'usine

Solvay de Tavaux (département du Jura) en association avec la Chambre Syndicale des Industries Chimiques Bourgogne Franche-Comté.

- **Renseignements :** Stéphane Bredeau, SFC Club des jeunes de Dijon, LSEO UMR 5632, Faculté des Sciences Gabriel, 6, bd Gabriel, 21000 Dijon.  
Tél. : 03.80.39.61.04. Fax : 03.80.39.61.00.  
E-mail : sfcjdij@u-bourgogne.fr ou Stephane.Bredeau@u-bourgogne.fr

## Montpellier

### Bureau provisoire du club

- Président : Nicolas Rahier
- Vice-président : Virginie Vicente
- Secrétaire : Agnès Hervé
- Trésorier : Frédéric Sanchez.
- **Nicolas Rahier, ENSCM, Laboratoire d'hétérochimie moléculaire et macromoléculaire, 8, rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex.**  
Tél. : 04.67.14.43.18. Fax : 04.67.14.43.19.  
E-mail : nrahier@enscm.fr

## PACA

### Nouveau bureau

- Président : Xavier Fernandez
- Vice-président : Philippe Maurin
- Trésorier : Laurence Wavrin
- Chargé de communication : Frédéric Buono
- Objectifs pour l'année 2000**
- Continuer le rapprochement jeunes chimistes/entreprises amorcé en 1999 par des visites en entreprise et une base de données sur les industries chimiques régionales et d'éventuels contacts.
- Rapprochement entre les jeunes chimistes de la région par l'organisation de séminaires interuniversités.
- Organisation du congrès jeunes chimistes « Sigma Aldrich ».
- **Xavier Fernandez, Laboratoire de chimie des arômes, Faculté des Sciences de Nice, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex.**  
Tél. : 04.92.07.61.36. Fax : 04.92.07.61.25.  
E-mail : xfernand@unice.fr

## Paris-Ile-de-France

### Nouveau bureau

- Président : Olivier Jauffres
- Vice-président : Patrice Guiose
- Trésorier : Xavier André
- Secrétaire : Amina Khemakhem.
- **Olivier Jauffres, SFC, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.** Fax : 01.40.46.71.61.  
E-mail : sfc@sfc.fr ou o-jauffres@moncourrier.com

## Toulouse

21 février 2000

### Réunion d'information

Toulouse

Cette réunion se tiendra à l'université Paul Sabatier. Elle est destinée aux étudiants de licence et maîtrise, avec les responsables des écoles doctorales, des DEA et DESS et les responsables de l'école de chimie.

22 février 2000

### Conférences rencontres avec des industriels

Toulouse

Tenues à l'université Paul Sabatier, ces conférences rencontres sont ouvertes à tous :

- Jean Otton (Rhodia Recherches, gestion et développement des cadres) : les plus et les moins d'un CV ; recrutement Rhodia : géographie et secteur d'activité ; déroulement des entretiens de recrutement chez Rhodia.
- René Armengaud (Cognis France, Boussens) : les différents métiers présents sur un site tel que Boussens ; les formations et les profils de recrutement pour ces métiers ; recrutement Cognis : secteur d'activité, géographie et déroulement.

23 février 2000

### Journée pour les thésards

Toulouse

Cette Journée réservée aux thésards 3<sup>e</sup> année (et 2<sup>e</sup> suivant le nombre), membres de la SFC, se tiendra à l'université Paul Sabatier : entraînement à la rédaction de CV et lettre de motivation ; simulation d'entretien. Avec la participation de Mme Leray (responsable emploi au siège de la SFC).

2 mars 2000

### Visite d'un centre de recherche industriel : Pierre Fabre

Cette visite est réservée aux membres du club.

- **Julien Marqué, Laboratoire hétérochimie fondamentale et appliquée, bât. 2R1, 2<sup>e</sup> étage, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex.**  
Tél. : 05.61.55.65.57. Fax : 05.61.55.82.04.  
E-mail : jmarqué@caramail.com

## PARRAINAGES

10-13 avril 2000

### Journées de Chimie organique JCO 2000

Hammamet (Tunisie)

Ces journées sont organisées par la Société Chimique de Tunisie et la Société Française de Chimie, avec le concours du CNRS.

- **Renseignements :** Société Chimique de Tunisie, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie.  
Tél. : +216 (1) 872 600. Fax : +216 (1) 885 008.  
E-mail : hassen.amri@fst.rnu.tn

Mars-Juin 2000

### Séminaires de chimie organique

Caen

Ces conférences (université-ISMRA) sont organisées par l'École doctorale chimie-biologie, le DEA de chimie organique, la SFC et le Laboratoire de chimie moléculaire et thio-organique. Elles ont lieu dans la salle A 222 de l'ISMRA le vendredi à 11 h 15.

10 mars 2000

*Inorganic-organic hybrid materials. The best of both worlds*, par Russel E. Morris (University of St Andrews, Écosse).

23 mars 2000

Journée de l'École doctorale à Rouen.

24 mars 2000

*Synthèse de buténolides à l'aide de complexes carbéniques du chrome*, par Henri Rudler (université Paris VI).

31 mars 2000

*Développements récents dans le domaine des polymères thio-aromatiques*, par Alain Fradet (Université P. et M. Curie, Paris VI).

6-7 avril 2000

Pierre Albrecht (université de Strasbourg), titre non connu à ce jour.

14 avril 2000

*Un siècle d'amination des sucres : de Lobry de Bruyn au mécanisme catalytique de la glucosamine-6P synthase*, par Bernard Badet (ICSN, Gif-sur-Yvette).

5 mai 2000

*Étude d'un  $\gamma$ -lactame  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturé pour la synthèse asymétrique de pyrrolidines polysubstituées*, par Jacques Royer (université Paris V).

19 mai 2000

*Chelated enolates as versatile tools in amino acid and peptide synthesis*, par Uli Kazmaier (Université de Heidelberg, Allemagne).

9 juin 2000

*Ligand-based drug design*, par Pierre Ducrot (Parke Davis).

- **Renseignements :** Marie-Claire Lasne.  
Tél. : 02.31.45.28.92. E-mail : lasne@ismra.fr  
Carole Alayrac. Tél. : 02.31.45.28.84.  
E-mail : alayrac@ismra.fr

## PLIS CACHETÉS

La SFC a reçu les plis cachetés suivants (*droits de garde 80 F par pli cacheté déposé*) :

- Le 10 décembre 1999, de Paolo Burattin et Pascal Métivier (Rhodia Fiber and Resin Intermediates et Rhodia Recherches), enregistré sous le n° 345.
- Le 15 décembre 1999, de Marianne Goupil, enregistré sous le n° 346.

## Offres

### 97306 - Technico-commercial européen

Une filiale européenne de Eichrom Industries (entreprise américaine), opérant dans le secteur de la chimie de séparation et des produits de laboratoire à forte valeur ajoutée, recherche un technico-commercial européen pour :

- renforcer sa structure commerciale afin de promouvoir une gamme de produits HPLC destinée aux laboratoires, hôpitaux et entreprises ;
- et appuyer le réseau de distribution existant tout en développant des ventes directes à travers toute l'Europe (France, Grande-Bretagne, Italie, Espagne, Pays scandinaves, Allemagne...).

#### Profil du (de la) candidat(e) :

- Etre âgé(e) d'environ 30 ans, de formation supérieure, connaissant le domaine de la HPLC,
  - avoir un tempérament d'entrepreneur et de préférence une expérience commerciale (de 3 à 5 ans ou plus), éventuellement dans le secteur des laboratoires,
  - être passionné(e) par les contacts internationaux et posséder d'excellentes qualités relationnelles,
  - savoir s'adapter aux interlocuteurs (managers ou techniciens) dans chaque pays,
  - faire preuve d'une grande capacité d'organisation et d'autonomie, rendre compte de ses activités auprès du vice-président américain, pour atteindre les objectifs qui sont fixés.
  - anglais courant indispensable, troisième langue européenne souhaitée.
- Pour ce poste, à pourvoir rapidement et basé en région parisienne, dossier de candidature (lettre manuscrite, CV, photo et prétentions) à adresser à la SFC, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris (à l'attention de R. Messal), qui transmettra.

### 97307 - Professeur de chimie

L'Université Libre de Bruxelles constitue une liste de candidats pour un poste qui sera disponible en septembre 2000. L'ouverture officielle de la vacance sera publiée au printemps 2000.

#### Description du poste :

Le poste correspond au premier niveau professoral (« chargé de cours ») dans le Département de Chimie de la Faculté des Sciences. Selon les règlements internes de l'université, cette position ne devient permanente qu'après une période de trois ans. Le candidat choisi sera en charge de l'instrumentation RMN du département qui comporte des spectromètres 600 et 300 MHz. Il (elle) sera aidé(e) dans cette tâche par un technicien (niveau universitaire ou équivalent) qui sera engagé sous sa supervision.

Le poste comporte un volet recherche et un volet organisation de la RMN pour le département.

Des enseignements en chimie lui seront également liés. L'Université Libre de Bruxelles est une institution francophone et la plupart des enseignements sont donnés en français.

#### - Qualifications :

Le candidat doit avoir le diplôme de docteur en chimie et posséder une connaissance solide en chimie organique.

- Les candidatures accompagnées d'un curriculum vitae et de (au maximum) 5 publications les plus significatives doivent parvenir avant la vacance officielle (à ne pas envoyer par e-mail SVP) au professeur A. Kirsch-De Mesmaeker, présidente du Département de Chimie, ULB CP 160/08, 50 avenue F.D. Roosevelt, B-1050 Bruxelles, Belgique, avec la mention : vacance au Département de Chimie. E-mail : akirsch@ulb.ac.be

### 97308 - Ingénieur chimiste

Une société en pleine expansion, implantée près de Creil (60), 35 salariés, spécialisée dans le domaine de la parfumerie et des cosmétiques de luxe (conditionnement à façon et fabrication de produits), recherche un ingénieur travaillant dans le domaine des cosmétiques.

- Le candidat dirigera l'aspect recherche et développement et contrôlera la fabrication. Dynamique, il est capable d'innover et d'améliorer les produits.
- Poste à pourvoir immédiatement.
- Salaire : 190 à 240 kF selon compétences.

### 97309 - Bourse post-doctorale à l'université de Pérouse (Italie)

Applications are invited for a post-doctoral position for at least one year starting September 1<sup>st</sup> to work with Pr. Renzo Ruzziconi at Chemistry Department of Perugia University (Italy).

The research is carried out in the frame of the Training and Mobility of the Researchers (TMR) European network.

- The research programme concerns the synthesis of new fluorinated drugs and particularly fluoro- and trifluoromethyl substituted profens and the synthesis of pharmacologically important fluoro- and trifluoromethyl substituted analogues of natural terpenoids. The most employed technique make use of one-electron metal oxidants involved in carbon-carbon bond forming radical addition reactions. Experience in the field of synthetic organic chemistry would be desirable.
- The salary will be 2,700,000 ITL per month (taxes deducted).

- Applications including a CV and the names and addresses of two referees should be sent to prof. Renzo Ruzziconi, Dipartimento di Chimica, Università di Perugia, Via Elce di Sotto, 8,

I-06100 Perugia/Italy. Tél. : +39 (75) 585 55 43.  
Fax : +39 (75) 585 55 60. E-mail : ruzzchor@unipg.it

### 97312 - Responsable contrôle qualité

Une entreprise de parfumerie (fabrication de matières premières et compositions) recherche pour son site en Ile-de-France, un responsable contrôle qualité et norme ISO 9000.

#### Profil du candidat :

- De formation ingénieur/bac + 3
- Connaissances en chimie organique, contrôle qualité et norme ISO, et chromatographie.
- Maîtrise de l'informatique.
- Anglais lu et compris.
- Candidat débutant accepté.

### 97313 - Responsable contrôle et analyse

Une société (250 MF de CA, 200 collaborateurs), filiale d'un groupe international spécialisé dans la mise au point, la production et la commercialisation d'ingrédients alimentaires, recherche pour sa principale unité de production en France son responsable contrôle et analyse.

Le candidat, sous la responsabilité directe du département Production animera une vingtaine de personnes et aura pour principales fonctions :

- d'organiser le travail de son équipe et d'assurer le fonctionnement du laboratoire d'analyses en interface avec les autres services,
- d'analyser et proposer les mesures d'optimisation des process de production,
- d'assurer la conformité des produits fabriqués et la qualité du service devant les clients.

De manière générale, il s'assure de la bonne application du système assurance qualité de l'entreprise et participe aux travaux de groupe sur la maîtrise des points critiques tels que qualité matières premières, contrôle en ligne, hygiène, bonnes pratiques de fabrication, etc.

#### Profil du candidat :

- 35-45 ans, de formation ingénieur (avec connaissances en microbiologie, biochimie, chimie, compétences en méthodes analytiques).
  - Expérience min. de 4/5 ans comme chef de groupe ou responsable laboratoire analyse et contrôle, complétée par une approche assurance qualité et certification (normes ISO/AFAQ) si possible dans les biotechnologies.
  - Pratique courante de l'anglais.
  - Qualité d'animation d'équipe et de communication.
  - Expertise technique (travail de laboratoire de contrôle).
  - Capacité d'organisation et d'optimisation au niveau laboratoire et production.
- Le poste est basé en région parisienne.

Contact : Bourse de l'emploi, Roselyne Messal, SFC. Tél. : 01.40.46.71.64. Confidentialité assurée.



# UNITY IS STRENGTH:



WILEY-VCH  
1999  
12 issues per year  
ISSN 1434-193X

*European Journal of Organic Chemistry* publishes full papers, microreviews, and short communications from the entire spectrum of synthetic organic and bio-organic chemistry, and the chemistry of natural products, formerly contained in the journals on the right. The micro-reviews introduce you to a specific area of an author's research through a detailed overview of a selected topic.

## Available online

### A Special Online Offer for 1999 Subscribers

Subscribe at the Full Rate and receive full text online access –  
Visit Wiley InterScience  
([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com))  
for complete details

## Grown out of these journals

*European Journal of Organic Chemistry* is owned and supported by the following Societies:

- Koninklijke Vlaamse Chemische Vereniging (Belgium)
- Société Royale de Chimie (Belgium)
- Société Française de Chimie (France)
- Gesellschaft Deutscher Chemiker (Germany)
- Association of Greek Chemists (Greece)
- Società Chimica Italiana (Italy)
- Sociedade Portuguesa de Química (Portugal)
- Real Sociedad Española de Química (Spain)
- Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging (The Netherlands)

## Order Your Free Sample Copy now:

**Just copy, fill in and fax to:  
+49/(0) 62 01/606-172**

- Please send me a free sample copy and price information
- And the personal subscription rates for members of the owner societies. I am a member of:

Title/Name:

Company/Firm:

Address:

Post/ZIP Code:

Country:

 **WILEY-VCH**