

l'actualité chimique

Mensuel - Mai 2008 - N° 319

**Comment enseigner les polymères organiques ?
Le secret des mousses au chocolat**

**Dossier :
Paul Hagenmüller
Une personnalité de la chimie du solide**



AcondaNatura. Le premier papier couché sans émissions.



Que signifie la certification **CarbonNeutral**® ?

AcondaNatura est un papier certifié **CarbonNeutral**® parce que son procédé de fabrication est soumis à contrôle rigoureux et permanent et d'amélioration visant à la réduction des émissions de CO₂ d'autant que notre entreprise compense les excès d'émissions par des projets d'énergie renouvelable et de gestion forestière durable.

Choisissez **AcondaNatura** comme support de vos actions de communication et de marketing sans pour autant renoncer à la meilleure qualité.

Ensemble, nous protégerons la planète.

Bénéfique pour vos clients,
c'est également bénéfique pour tous.



ACONDA PAPER S.A.
Alcalde Barnils, 64-68
08174 Sant Cugat del Vallès
Barcelona, Spain
Tel. (+34) 93 581 66 00
Fax (+34) 93 581 66 30
marketing@aconda.com

Aconda Paper France
107, quai du Docteur Dervaux
92600 Asnières, France
Tél. 01 55 02 13 00
Fax 01 47 93 33 91

Aconda Paper North America
15 Benton Drive
East Longmeadow
01028, MA
USA
Phone 888-977-5050
Fax. 888-770-5060



ISO 9001:2000
ISO 14001:2004
ONISAS 18001:1999
Les centres
de Sant Cugat et de Flaçà
sont des centres certifiés.



AcondaNatura
ENVIRONMENTALLY FRIENDLY COATED PAPERS
CarbonNeutral
protecting our climate

RÉDACTION

Rédacteur en chef : Paul Rigny

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Journaliste scientifique, Collection « L'Actualité

Chimique - Livres » : Minh-Thu Dinh

Webmestre : Jérémie Meyer de Ville

http://www.etage-13.com

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Paul Rigny,

Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et

formation : Michel Boyer et Katia Fajerweg,

TP : Xavier Bataille et Nicolas Cheymol, Histoire de

la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça

marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Chimie des

aliments et du goût : Hervé This, A propos de :

Bernard Sillion, En bref : Séverine Bléneau-Serdel,

Actualités de la SFC et Agenda : Roselyne Messal,

Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction :

P. Arpino, H. Belhadj-Tahar, J. Belloni, E. Bordes-

Richard, D. Bouveresse, J. Buendia, N. Capron-

Joubert, C. Cartier dit Moulin, J.-C. Daniel,

R.-E. Eastes, E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier,

F. Lafuma, J.-F. Lambert, V. Lucas, N. Moreau,

A. Ouali, P. Pichat, A. Picot, M. Poite, M. Quarton,

E. Soulié, H. Toulhoat, M. Verdaguer, P. Vermeulin,

D. Vivien, D. von Euw

Partenariat : CNRS, Fondation Internationale

de la Maison de la Chimie

Publication analysée ou indexée par :

Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ÉDITION

Société Française de Chimie

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61

Courriel : redaction@lactualitechimique.org

http://www.lactualitechimique.org

Directeur de la publication : Olivier Homolle,

président de la Société Française de Chimie

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

Maquette articles : e-Press, Casablanca

Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca

(Maroc)

Maquette hors articles : Mag Design

http://www.magdesign.info

ISSN 0151 9093

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges

Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00

edition@edif.fr, http://www.edif.fr

Index des annonceurs : p. 1

© SFC 2008 - Tous droits réservés

Dépôt légal : mai 2008

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait

sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou

ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'ar-

ticle 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'ar-

ticles 41, que les copies et les reproductions strictement réser-

vées 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 2008 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Particuliers : France 95 € - Étranger 100 €

Institutions : France 195 € - Étranger 205 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Membres de la SFC (hors membres associés) :

abonnement inclus dans la cotisation

Abonnement : SFC, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61

adhesion@sfc.fr

Prix de vente au numéro : 20 € (port inclus)

Le dossier

I à XVI

Paul Hagenmuller :

itinéraire de l'enfant terrible de la chimie du solide française, par **P. Teissier**

Éditorial

2

Science et industrie : un mariage forcé !, par **P. Rigny**

2

Chroniques

4

Communication de la chimie

Des valeurs « naturalistes », par **R.-E. Eastes**

4

À propos de

5

Rencontre avec Paul Hagenmuller, par **P. Rigny** et **M. Pouchard**

5

Chimie des aliments et du goût

10

Dans la famille « mousses au chocolat »..., par **H. This**

10

Enseignement et formation

14

JIREC 2006

Polymères organiques, du monomère à l'objet : retour sur les JIREC 2006, par **Y. Holl**

14

Quelques idées à propos de l'enseignement de la chimie

macromoléculaire, par **T. Hamaide**

15

Propriétés électriques et optiques des polymères, par **A. Moliton**

24

Endommagement et rupture des polymères amorphes résistant

au choc : une vue basée sur la mécanique des milieux continus,

par **R. Schirrer** et **C. Fond**

33

Solutions et gels polymères, par **M. Rinaudo**

36

Les polymères et le feu, par **M. Ferriol**, **M. Cochez**

et **J.-M. Lopez-Cuesta**

41

La biomasse végétale, source de molécules organiques,

par **M. Rinaudo**

45

Sécurité et environnement

48

Vers une nouvelle classification des produits chimiques, par **R. Messal**

48

En bref

50

Livres et médias

52

Agenda

54

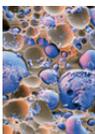


Retrouvez l'interview accordée par Igor Tkatchenko à *Nachrichten* à propos du 2nd EuCheMS Chemistry Congress sur notre site Internet.

• Pdf téléchargeable librement à partir du sommaire en ligne de ce numéro.

Index des annonceurs

Aconda	2 ^e de couv.	Lafarge	p. 3
Alfa Aesar	p. 55	Sanofi Aventis	p. 13
BASF	p. 9	STREM Chemicals	p. 40
Biotage	3 ^e de couv.	TCI Europe	p. 49
EDIF	p. 32	Total	4 ^e de couv.
EDP Sciences	p. 55	WR GRACE	p. 8
ICMCB	p. II		



Couverture :

Le Meyco® MP 364 est une résine d'injection urée-silicate ignifuge, conçue pour stabiliser les gisements houillers, les couches rocheuses et les sols. © BASF.



Science et industrie : un mariage forcé !

Le bilan annuel de l'Union des Industries Chimiques, présenté le 18 mars 2008, précise l'importante position de la branche chimie (hors pharmacie) : 3^e secteur industriel en France (75,5 milliards de dollars), 2^e européen avec 16 % du chiffre d'affaires, 5^e producteur mondial à 4,4 % du chiffre d'affaires mondial, croissance de la production de 4,9 % en 2007. Une difficile période de cinq années semble en voie d'être maîtrisée, succès d'efforts de restructuration et de modernisation des outils industriels et des méthodes de travail dont on devine l'exigence. Il est intéressant de noter, car cela influence les politiques de recherche, que 60 % des entreprises de la chimie sont des PME qui n'appartiennent pas à un groupe et que les trois quarts des emplois de la chimie sont dans des entreprises de moins de 250 salariés, proportion d'ailleurs en croissance.

La chimie consacre 2,4 % de son chiffre d'affaires en dépenses intérieures de recherche, un effort modéré par rapport à d'autres branches ; des effectifs de 11 374 personnes sont employés dans les laboratoires. Bien que ces efforts correspondent à une quasi-stagnation, ceci confirme la chimie comme un partenaire dynamique des laboratoires du secteur public. Et pourtant, les relations semblent mal perçues, de part et d'autre. On le voit à la Société Française de Chimie où les efforts de rapprochement sont souvent restés frustrants ; la création récente d'une division de Chimie industrielle au sein de cette société est là, précisément, pour améliorer cette situation. On le voit aussi dans la disponibilité décroissante des industriels à venir participer aux réunions scientifiques académiques, réunions de prospective ou d'information – une réaction perçue, certainement à tort, comme inspirée par une méfiance devant les activités de la recherche publique. *L'Actualité Chimique* en sait quelque chose, qui rencontre trop peu d'écho à son souhait d'accueillir des articles sur les activités scientifiques de l'industrie.

Alors, que se passe-t-il dans les relations industrie/recherche publique ? Les laboratoires publics de chimie, de longue date, sont convaincus de la nécessité de travailler avec l'industrie chimique. Et les traditionnels préjugés des scientifiques contre la science appliquée ne sont plus guère présents dans nos laboratoires. Cependant, l'évolution des mentalités est probablement encore trop lente et l'implication des scientifiques s'arrête trop tôt

après la découverte fondamentale. Par ailleurs, la complexité du système français de recherche publique, si éclaté, n'est certainement pas un facteur qui favorise le travail commun ni les collaborations à caractère stratégique. La gigantesque réforme en cours réussira, il faut l'espérer, à remédier à ce manque de visibilité. Déjà, on voit les industriels s'impliquer profondément dans les pôles de compétitivité créés par le pacte pour la recherche de 2006.

Mais il faut viser beaucoup plus loin : un réel partage des stratégies. Il faut des lieux dans lesquels les industriels acceptent de partager des réflexions et des projets qui leur paraissent trop confidentiels dans les instances de contact actuelles. Des lieux où la stratégie scientifique aussi se partage, car la science n'est pas une foire aux résultats dont on n'aurait qu'à attendre les pépites pour les ramasser, c'est une démarche de longue haleine où les scientifiques amènent leur réflexion propre, construite grâce à leurs travaux ainsi qu'aux rencontres et aux collaborations internationales indissociables de leurs activités.

L'industrie chimique européenne évolue dans un contexte extrêmement paradoxal, comme *a priori* contestée dans son existence par le citoyen de base qui l'accuse de tous les maux environnementaux. Cela se traduit par des contraintes qui ouvrent devant elle une nouvelle ère ; elles s'appellent réglementation REACH, lutte contre le changement climatique, participation au Grenelle de l'Environnement. À l'évidence, ces nouvelles contraintes sollicitent de nouveaux efforts scientifiques, à commencer par celui d'en comprendre toutes les conséquences. Une nouvelle fois, une collaboration profonde entre science et industrie apparaît comme indispensable.

La refonte du système public de recherche et d'enseignement supérieur, les efforts de rapprochement recherche/industrie impulsés par les pouvoirs publics, l'action des sociétés savantes – à ne pas oublier, bien sûr, car elles créent les conditions de rapports humains grâce auxquelles tout est plus facile –, tout cela doit être utilisé et adapté. Que le mariage recherche publique-industrie, mariage forcé, devienne un mariage heureux !

Paul Rigny
Rédacteur en chef



Lafarge, créateur d'idées neuves

Partout dans le monde, Lafarge transforme ses sites de production en gisement de performance. Au cœur de la croissance du Groupe, Lafarge-Centre de Recherche, premier au monde dans les matériaux de construction, développe des produits innovants à haute valeur ajoutée et de nouvelles solutions pour les acteurs de la construction. **Innovater, c'est garder un temps d'avance, c'est inventer demain.**

Leader mondial des matériaux de construction, Ciment, Granulats, Béton, Plâtre.

90 000	76	17,6 Mds €
Collaborateurs	Pays	Chiffre d'affaires

Lafarge-Centre de Recherche renforce ses équipes
Pour nous rejoindre, contactez-nous :
rh.lcr@pole-technologique.lafarge.com
ou connectez-vous sur www.lafarge.com



les matériaux au cœur de la vie

Des valeurs « naturalistes »

À plusieurs reprises dans nos précédentes chroniques, nous avons été amenés à évoquer l'émergence de « valeurs naturalistes » dans notre société. Interpellé par un lecteur attentif du blog « *Parlez-vous chimie ?* »⁽¹⁾, nous nous proposons d'expliciter ce que nous entendions par là. Un épisode de l'histoire du rapport entre la chimie et la nature va nous y aider.



Les « valeurs naturalistes » s'expriment aussi bien dans le recours aux « produits naturels » que dans la protection de la nature et le bien-être animal.

Le 5 avril 1894, le chimiste Marcellin Berthelot prononçait une conférence intitulée « *En l'an 2000* », à l'occasion du discours du banquet de la Chambre Syndicale des Produits Chimiques⁽²⁾ : « [L]e problème des aliments, ne l'oublions pas, est un problème chimique. Le jour où l'énergie sera obtenue économiquement, on ne tardera guère à fabriquer des aliments de toutes pièces, avec le carbone emprunté à l'acide carbonique, avec l'hydrogène pris à l'eau, avec l'azote et l'oxygène tirés de l'atmosphère. [...] Car telle est la puissance de la synthèse chimique. Un jour viendra où chacun emportera pour se nourrir sa petite tablette azotée, sa petite motte de matière grasse, son petit morceau de fécule ou de sucre, son petit flacon d'épices aromatiques, accommodés à son goût personnel ; tout cela fabriqué économiquement et en quantités inépuisables par nos usines [...].

L'homme gagnera en douceur et en moralité, parce qu'il cessera de vivre par le carnage et la destruction des créatures vivantes »⁽³⁾.

Cette vision de l'an 2000 n'est pas sans rappeler l'effroyable description par Barjavel, dans *Ravage*, de la production d'un énorme bloc de viande synthétique baignant dans un sérum répugnant. Car en effet, qui de nos jours souhaiterait voir se réaliser la prophétie de Berthelot, alors qu'elle est devenue presque réalisable techniquement ?

Au contraire, pour des raisons trop longues, trop nombreuses à développer ici, et qui feront l'objet de chroniques ultérieures, la tendance actuelle est plutôt aux aliments *bio*, à la phytothérapie et même... aux biocarburants⁽⁴⁾. Autant de pratiques fondées sur des valeurs manifestement différentes de celles de Berthelot, valeur étant à entendre ici au sens de « ce à quoi l'on tient et ce que l'on désire pour le monde et l'environnement dans lesquels on vit. »

Certes les chimistes, bien qu'évidemment préoccupés par les questions environnementales, ne sont pas dupes pour autant de ces « croyances » en la prééminence systématique du naturel sur le synthétique. Purifiés, les médicaments de synthèse ne sont-ils pas également mieux contrôlés que leurs analogues phytothérapeutiques ? N'est-il pas illégitime et capricieux de préférer la vanilline naturelle à la vanilline de synthèse, puisque les molécules en sont parfaitement identiques ? Peut-être...

Mais le (la) chimiste que vous êtes ne restera peut-être plus totalement impassible à la lecture de *Azote*, la 16^e nouvelle du *Système Périodique*⁽⁵⁾ de Primo Levi (1919-1987). Ici, par exemple : « *Que l'alloxanne, destinée à embellir les lèvres des dames, vienne des excréments des poules ou des pythons était une pensée qui ne me tourmentait pas du tout.* [...] *Loïn de*



Sucre roux et sel de Guérande : inconsciemment considérés comme plus proches des besoins de l'organisme ?

me scandaliser, l'idée d'extraire un cosmétique d'un excrément – aurum de stercore – m'amusait et me réchauffait le cœur comme un retour aux origines, au temps où les alchimistes tiraient le phosphore de l'urine »⁽⁶⁾.

Et bien mieux, peut-être même serez-vous obligé(e) d'admettre que vous aussi, vous consommez non plus du sucre et du sel bien blancs et bien purifiés, symboles de richesse après la Seconde Guerre mondiale, mais du sucre roux et du sel de Guérande... parce que sous leur forme brute, ils sont probablement plus proches des besoins de votre organisme.

Richard-Emmanuel Eastes,
le 15 avril 2008

(1) www.sfc.fr/blogs.php où nous attendons vos commentaires !

(2) Un extrait plus complet figure sur le blog de la chronique mentionné ci-dessus.

(3) Berthelot M., *Science et Morale*, Calmann-Lévy, 1896, p. 512-513.

(4) Avec les effets dramatiques que l'on connaît sur l'exploitation des surfaces agricoles initialement destinées à l'alimentation.

(5) Levi P., *Le Système Périodique*, Albin Michel, 1987, p. 195-196.

(6) Une citation complémentaire figure sur le blog de la chronique.



Photo : S. Querbes

Richard-Emmanuel Eastes est agrégé de chimie, responsable du programme Communication-Éducation-Valorisation-Éthique du Département d'Études cognitives à l'École normale supérieure, président de l'association Les Atomes Crochus et membre du Bureau de la Commission Chimie et Société.

Le concours lancé dans la précédente chronique est toujours d'actualité. Trouvez des expressions courantes faisant intervenir l'adjectif « chimique » dans un sens non défavorable, proposez-les en ligne en laissant vos coordonnées et... gagnez !

* www.sfc.fr/blogs.php

Rencontre avec Paul Hagenmuller

Dans le cadre de sa thèse en histoire des sciences (soutenue le 12 décembre 2007), Pierre Teissier, a étudié la carrière du professeur Paul Hagenmuller ; il en propose une analyse en profondeur, axée autour des mécanismes du pouvoir et de la création scientifique. Cette étude a conduit à la rédaction de l'article intitulé « Paul Hagenmuller : itinéraire de l'enfant terrible de la chimie du solide française » que *L'Actualité Chimique* est heureuse de présenter à ses lecteurs.

Le choix de Pierre Teissier de se pencher sur la carrière de Paul Hagenmuller est judicieux, ce scientifique étant une personnalité charismatique, qui a profondément marqué la chimie de sa génération et fait à l'évidence l'objet de controverses. Même si elle est « reconstitution » au sens d'une enquête policière et « reconstruction » pour identifier les cohérences et les motivations profondes, l'Histoire ne peut s'approcher de personnalités vivantes qu'au prix d'approximations que leur inévitable simplification rend souvent frustrantes.

L'Actualité Chimique a voulu rencontrer le professeur Hagenmuller pour qu'à côté de l'article de Pierre Teissier, une interview fasse passer une image personnelle, humaine, venant équilibrer ce qu'un travail d'historien aurait de trop sec. Si nous avions imaginé Paul Hagenmuller maintenant dépassionné, nous aurions vite été détrompés, mais ses

« passions », toujours très vives, semblent aujourd'hui exemptes d'amertume sinon de quelques regrets. Paul Hagenmuller est un conteur de talent et malheureusement, une interview ne pourra vraiment transmettre cette qualité. Nous espérons qu'il nous le pardonnera et le remercions profondément du temps qu'il nous a consacré, et plus encore du travail qu'il a fait pour discuter et commenter cet article « d'historien » qui présente de lui une image extérieure à laquelle on peut ne pas adhérer.

Hagenmuller a profondément marqué la chimie française depuis cinquante ans en la façonnant vers les directions modernes et en lui donnant un rayonnement international spectaculaire dans son domaine. Nous devons tous l'en remercier. En acceptant de participer à cette publication peu conventionnelle dans le milieu scientifique, opération à l'évidence ingrate – se confronter à l'image que peuvent voir les yeux d'un autre –, il a montré une nouvelle fois la richesse de sa personnalité. C'est une fierté pour *L'Actualité Chimique* que d'avoir contribué à cette présentation.



Paul Rigny, rédacteur en chef,
et Michel Pouchard, professeur
émérite, membre de l'Institut



L'Actualité Chimique : Les années de guerre et de camp de concentration ont constitué pour vous des épreuves tellement extraordinaires qu'elles ont profondément marqué toute la suite de votre vie. Toute conversation un peu sérieuse avec vous, semble-t-il, fait remonter ces années terriblement fondatrices. Sont-elles vraiment toujours présentes à votre esprit ?

Paul Hagenmuller : À la déclaration de guerre [Ndlr : il avait 18 ans en 1939], j'ai été réplé de Strasbourg en Dordogne avec mes parents. Mais quand la France a signé l'armistice de 1940, mes parents, comme beaucoup d'Alsaciens, sont retournés chez eux... « *puisque la guerre était perdue !* ».



Prévoyant qu'Hitler, qui était atteint de la folie des grandeurs, maltraiterait tôt ou tard les Alsaciens, et n'ayant pas envie de me faire tuer pour une cause que je rejetais profondément, je me suis inscrit à l'Université de Strasbourg qui s'était repliée à Clermont-Ferrand, où elle bénéficiait du soutien du gouvernement de Vichy. En juin 1943, j'ai été pris par la Gestapo dans une rafle à la résidence universitaire, puis après séparation des juifs et non-juifs entre les camps de rassemblement de Drancy et de Compiègne, expédié aux camps de concentration de Buchenwald puis Dora où beaucoup d'entre nous sont morts sous les coups et dans la misère.

J'ai vite réalisé que ne pas se protéger du froid signifiait la mort. Il m'est arrivé de me cacher dans une armoire pour dormir et j'entendais dire par des camarades « *ce jeune étudiant n'est pas habitué à travailler de ses mains, il ne va pas résister bien longtemps !* » J'ai tout fait pour rester dans des locaux de travail clos et après un examen, j'ai été affecté au montage de pièces de V2, puis de V1. On a pratiqué le sabotage avec les équipes de juifs hongrois et d'Ouzbeks : on avait mis au point des procédures qui affaiblissaient les équipements suffisamment pour qu'ils ne puissent plus fonctionner en régime continu, mais pas assez pour que cela soit décelable à l'œil nu, ce qui nous aurait coûté la vie. À Buchenwald, les Français se disputaient entre eux pour d'obscures raisons politiques ; je ne m'en mêlais jamais. Ils traitaient souvent les Russes de voleurs, mais les provoquaient sans s'en rendre compte en ne partageant pas les colis qu'ils pouvaient recevoir de France, les laissant

crever de faim au point qu'il leur arrivait de manger de l'herbe ou des chardons. J'ai pu leur procurer des médicaments que je recevais de France et sympathiser avec eux. Pour ne pas m'effondrer, il me fallait une activité intellectuelle, j'ai alors appris leur langue. Plus tard, cela m'a servi à de nombreuses collaborations scientifiques.

Comment se reconstruire en France au retour de telles années ? Comment peut naître une vocation scientifique après de telles expériences ?

Le professeur Chrétien, qui était alors à Clermont-Ferrand, m'a offert une bourse d'étude. En fait, plus intéressé par la réflexion spéculative que par le « bricolage » manuel, j'aurais voulu faire de la physique. Mais Jacquinet n'avait pas de bourse à me proposer : *primum vivere*, j'ai accepté la proposition de Chrétien et me suis retrouvé en chimie.

La chimie en solution ne m'a pas convaincu : le système expérimental est trop mal défini – au moins dans les conditions expérimentales de l'époque – et j'ai vite souhaité me définir un autre domaine de recherche. Je me suis tourné vers la chimie du solide où l'on peut contrôler les compositions chimiques sans pâtir des phénomènes d'hydrolyse et varier largement les paramètres expérimentaux.

On vous trouve ensuite professeur au Viêt Nam, un début de carrière marqué d'originalité ou d'esprit d'aventure. Quel plan stratégique personnel doit-on deviner derrière ce parcours ?

La coutume, à l'époque, était que les patrons parisiens envoient les jeunes docteurs en province avant de leur proposer un poste à Paris. Mais Chrétien me trouvait remuant et m'a proposé un poste au Viêt Nam alors en pleine guerre, que j'ai accepté sans hésitation. J'ai donc exercé à l'Université d'Hanoï ; mais après cinq mois, les troupes françaises quittaient le pays. Pour ne pas abandonner des étudiants travailleurs et méritants, j'ai accepté de rester et ai été nommé à Saïgon. Pendant les deux années scolaires suivantes, j'ai pu aider de nombreux étudiants vietnamiens à se rendre en France où certains ont trouvé des affectations définitives. Le professeur Chaudron, directeur de l'ENSCP, m'a aidé en acceptant les meilleurs à l'école sans concours. Ce séjour au Viêt Nam m'a permis de bien connaître l'Asie du Sud-Est (Inde, Thaïlande, Indonésie, Japon), et aussi de réfléchir à la suite de mes recherches entre la chimie et la physique. Cela m'a servi par la suite.

Ensuite, c'est la pleine intégration dans l'université française et le départ d'une formidable aventure scientifique.

En rentrant du Viêt Nam, selon les termes du contrat, on me garantissait un poste de professeur. J'ai eu le choix entre les Universités de Lyon, Marseille, Bordeaux et Rennes. Trop de népotisme à l'époque à Lyon, de politique à Marseille, Bordeaux voulait d'abord faire appel à Pacault, j'ai donc choisi Rennes pour prendre la chaire de chimie minérale laissée vacante par Raymond Rohmer qui souhaitait revenir à Strasbourg.

À Rennes, j'ai vite pu créer un laboratoire, car j'avais un programme de recherches original et réfléchi, dès le début ouvert sur l'international – premières relations par exemple avec Wilhelm Klemm, le pape de la chimie allemande, dont je feignais d'ignorer le passé à Dantzig – et quelques moyens qui ont attiré de bons étudiants.

En 1960, j'ai quitté Rennes pour créer le laboratoire de chimie du solide à Bordeaux. L'initiative de cette opération revenait à l'Université de Bordeaux où le doyen Georges

Brus et les professeurs Raymond Calas (chimie organique) et Adolphe Pacault (chimie physique) voulaient construire une chimie de haut niveau et thématiquement complète. Ils m'ont fait venir pour donner naissance à une chimie minérale moderne et de qualité internationale : cela fut le Laboratoire de Chimie du Solide. À sa direction pendant plus de trente ans et avec l'appui actif de mes collaborateurs, j'ai pu en faire, je crois, l'un des « leaders » au monde en chimie du solide.

Une telle entreprise nécessite d'exceptionnelles capacités de meneur d'hommes. On vous fait parfois le reproche d'avoir davantage utilisé la contrainte, voire la manière brutale – vis-à-vis de vos collègues comme de vos élèves – plutôt que le pouvoir de conviction. Sauriez-vous, avec le recul des années, porter un regard objectif sur vos relations avec vos collègues et élèves, ou avec d'éventuels concurrents ?

Les reproches que l'on me fait me semblent inspirés par un peu de jalousie et ne résistent pas à l'examen. Déjà, le déménagement du laboratoire à Bordeaux, en 1960, a donné une illustration spectaculaire de mes relations avec mes collègues et mes élèves, puisque c'est l'ensemble du laboratoire – y compris Jean Rouxel sur lequel je reviendrai – qui a accepté de me suivre. Depuis ce déménagement et pendant toutes ces décennies, les décisions sur la chimie bordelaise ont fait l'objet d'un accord parfait et totalement équilibré, loyal et concerté entre l'ensemble des responsables. De façon générale, je me suis toujours bien entendu avec mes élèves... Ma coopération avec Michel Pouchard peut être considérée comme exemplaire, elle fut à la fois confiante et complémentaire.

N'est ce pas passer sous silence les heurts avec Jean Galy ?

Ah ! C'était une situation un peu particulière : nous avions besoin d'un cristallographe pour une activité intégrée et Galy voulait son propre laboratoire... Je n'ai pas pu le garder, mais mon collègue Gallais s'est fait un plaisir de l'accueillir à Toulouse. Plus tard d'ailleurs, nous nous sommes réconciliés avec Galy, dont j'ai toujours admiré l'enthousiasme scientifique et le dynamisme.

On perçoit une certaine ironie vis-à-vis de Gallais...

Bof ! Je n'avais pas de conflit avec Gallais, pratiquement pas de relations non plus, d'ailleurs, cela ne m'intéressait pas. C'était un entrepreneur plus encore qu'un scientifique. Quelquefois, il semblait avoir peur de moi, il s'est opposé à mon élection proposée par les Allemands à la vice-présidence de l'IUPAC, puis à l'Académie des sciences. Mais je ne voulais pas rivaliser avec lui considérant qu'il s'agissait de querelles subalternes peu dignes de scientifiques de notre niveau. J'étais d'ailleurs membre de beaucoup d'Académies étrangères !

Et pour revenir plus généralement à vos relations avec vos collègues ou vos élèves...

C'est la qualité scientifique qui a toujours été mon guide. J'ai ainsi pu aider Jean Rouxel, l'un de mes très brillants élèves, à créer l'Institut des Matériaux de Nantes, au moment où je quittais Rennes et où le centre universitaire de Nantes, rattaché à l'Université de Rennes jusque-là, prenait son indépendance. Par la suite, les deux laboratoires ont entretenu les meilleures relations, soucieux de collaborer en restant complémentaires. J'ai aussi soutenu au maximum le remarquable scientifique de ce laboratoire qu'était son ami

et élève Michel Tournoux. Il eût pu brillamment assumer la direction de l'Institut, s'il l'avait désiré à l'époque !
 Je n'ai jamais favorisé mes élèves au détriment de bons scientifiques d'autres laboratoires. J'ai même pu leur apporter des aides efficaces ; je pense par exemple à Bernard Raveau, lors de ses études de nouveaux oxydes supraconducteurs, ou au laboratoire de Lille ou à celui de Montpellier. Par ailleurs, les constructions « école Chrétien/école Chaudron » m'ont toujours paru ridicules. Je me suis toujours très bien entendu avec Robert Collongues dont je différais tant par le parcours scientifique que par le caractère. Je me méfie des classifications que sont les « écoles », les « partis », les catégories...

Votre carrière scientifique ne pourrait se concevoir sans le CNRS. C'est là que vous avez pu trouver d'importants moyens en crédits et en personnel pour le laboratoire, c'est là aussi où vous avez pu exercer une influence déterminante sur la recherche française dans votre domaine, la chimie du solide. Comment jugeriez-vous le rôle et le fonctionnement de ce grand organisme ?

À beaucoup d'égards, le CNRS a exercé une action à la fois très positive et humaine, mais parfois il a fait preuve aussi d'une attitude largement bureaucratique. Il a manqué du courage élémentaire qu'il fallait pour évaluer les résultats des directeurs de laboratoires. Il devait décider par exemple au cas par cas au lieu de s'enfermer dans la règle inique et destructrice d'une limitation arbitraire de la durée des mandats à douze ans. J'ai été voir le directeur général pour lui représenter l'ineptie de cette règle... il était bien embêté ! On a abordé le sujet au Conseil scientifique du CNRS, mais les technocrates du Ministère ne voulaient rien entendre... Je leur parlais de la persécution des juifs pendant la guerre contre laquelle j'avais lutté moi-même... ils ne savaient plus quoi dire !

Notre question sur le CNRS voulait être plus générale, mais nous ne sommes pas surpris de vous voir réagir encore si fort sur cet éloignement de la direction de votre laboratoire que vous n'avez jamais admis. Cependant, que pourriez-vous nous dire sur le rôle et le fonctionnement de cet organisme tel que vous l'avez connu ?

C'est une évidence pour moi qu'une animation nationale de la recherche était indispensable, qu'on ne pouvait pas laisser les universités mener leur recherche sans évaluation par des regards extérieurs et sans la contrainte d'une politique nationale. Et c'est cela qu'apporte le CNRS. Personnellement, j'ai surtout agi au CNRS par le biais du Comité national, ayant présidé la commission de chimie minérale à plusieurs reprises. C'était un système parfois compliqué à gérer. L'action des syndicats devait être équilibrée par les membres nommés, en particulier provenant de l'industrie. Nous avons pu négocier ainsi une politique d'ouverture de nos relations avec l'industrie liée à l'attribution de postes, donc doublement positive pour la science ! Le travail d'évaluation de la commission était très approfondi : les débats se concluaient par des recommandations écrites, communiquées directement aux laboratoires, et par des discussions avec les chercheurs.

Votre commentaire sur les relations avec l'industrie mérite d'être développé. À l'époque de vos recherches en chimie du solide, de très nombreux nouveaux matériaux sont apparus pour de nouvelles applications. Cette sorte d'âge d'or pour la physique et la chimie



Paul Hagenmuller lors de la séance d'ouverture du congrès de Bordeaux en 1964.

du solide devait être idéale pour la valorisation des découvertes du laboratoire : quel en est le bilan pour vous, en termes de brevets ou de licences ?

Nos relations avec l'industrie (Rhône-Poulenc, Pechiney, Saint-Gobain, SNECMA, mais aussi IBM) ont été nombreuses et fructueuses. Elles nous permettaient de renforcer les moyens du laboratoire, mais nous aidions aussi les industriels en participant à leurs conseils scientifiques, en accueillant des ingénieurs dans nos équipes, en formant des chercheurs qui allaient les rejoindre. Cependant, nous n'étions pas équipés pour conduire les recherches au stade du développement qui est celui qui permet les fortes retombées financières. Le laboratoire a certes pris des brevets, mais nous n'avons pas voulu, en les exploitant, nous éloigner des approches scientifiques fondamentales qui étaient si riches dans notre domaine. Notre rôle auprès des industriels ne doit pas être sous-estimé, mais par sa nature d'initiateur de nouvelles idées, il ne pouvait apparaître au premier plan. Il faut souligner toutefois l'extraordinaire percée de Roger Naslain dans le domaine des matériaux composites thermostrostructuraux, tant en France qu'aux États-Unis.

Quiconque vous connaît, ou quiconque voyage, ne peut manquer d'être frappé par votre présence sur la scène internationale. Certes, les laboratoires sont tous actifs au plan international, mais vous l'avez été d'une façon incomparablement plus intense. Qu'est-ce qui fonde chez vous cette politique ?

Elle m'est toujours apparue comme strictement naturelle. Certainement le milieu dans lequel j'ai vécu dans les camps

où se côtoyaient Russes, Polonais, Italiens... à côté des Allemands et des Français y est-il pour quelque chose. Il m'a apporté la maîtrise de plusieurs langues, ce qui constituait un atout qu'il était normal de valoriser. Ensuite, mes années au Vietnam m'ont rendu sensible aux difficultés de pays anciennement colonisés où de nombreux talents sont souvent sous-utilisés. En Asie du Sud-Est ou du Sud, au Brésil, au Maroc par exemple, j'ai pu développer de fructueuses collaborations.

Par ailleurs, dès les années rennaises, j'ai construit mon programme scientifique en m'appuyant sur la collaboration avec de grands scientifiques : John Goodenough, Mike Sienko, Al Cotton, David Wadsley, Wilhelm Klemm, Herbert Roesky par exemple étaient mes partenaires et nos relations se sont poursuivies au fil des années. Tout cela permet aux idées et aux chercheurs qui coopèrent de donner leur maximum.

Cette entrevue vous a entraîné à un coup d'œil synthétique sur votre carrière. Celle-ci a été caractérisée par l'impressionnante construction de tout un pan de la chimie française placé au plus haut niveau mondial. Elle a marqué sa génération et marque aussi les suivantes. Est-ce que dans ces conditions, la question « avez-vous a posteriori des regrets sur votre parcours ? » a tout de même un sens pour vous ?

Les rêves ou les regrets peuvent se nicher partout. Pour en exprimer un, puisque cela semble être une règle du jeu, je dirais que je regrette de ne pas être parti travailler aux États-Unis au moment où je suis allé au Vietnam. C'est un pays qui se perd moins en querelles sémantiques que la vieille Europe ; on donne largement des moyens aux scientifiques et on les juge rigoureusement aux résultats.

Pour clore cette interview, souhaitez-vous nous faire

part de quelques réflexions sur l'article que Pierre Teissier a écrit sur vous ?

Je ne le souhaite pas réellement. L'article, à l'évidence, a été travaillé, mais je ne m'y reconnais guère, en particulier quand il traite de mes relations avec les gens. « *Il s'est joué des hommes qui se sont joués de lui* » est une formule à la fois injuste et fautive. Je crois que l'entretien que nous venons d'avoir le démontre. Mais on trouve beaucoup d'autres aphorismes de ce type. Pour lui, je serais une sorte d'impérialiste persuadé que « la chimie du solide, c'est moi » et intolérant sur ses diverses tendances. Mais non, cette idée que « j'ai voulu régner » en abaissant la science des autres est à la fois inexacte et enfantine... Mais je plaide l'indulgence pour cet article car il a manifestement été travaillé !

L'article contient par ailleurs un certain nombre d'erreurs biographiques ou scientifiques ; elles sont pour la plupart corrigées dans le texte de l'interview. Il faut peut-être rappeler que la majorité des chercheurs bordelais délocalisés dans d'autres universités, françaises ou étrangères, l'ont été à la demande de celles-ci. Mon ami André Casalot, par exemple, a été recruté à la demande de Marseille Saint-Charles qui souhaitait rénover son pôle chimie. Il faut rendre hommage au travail considérable qu'André y a effectué. L'interprétation fantaisiste de ce choix eût mérité un minimum d'objectivité, pour ne pas parler de respect dû à un mort qui fut un homme de devoir exemplaire. L'article eût pu rappeler également que j'ai aidé dans leur carrière de nombreux chercheurs, qui n'étaient même pas mes anciens élèves, à faire œuvre utile dans le cadre du développement de la chimie du solide, simplement parce que c'était mon devoir.

Monsieur le professeur, nous vous remercions de cette conversation.

GRACE

WR Grace, Groupe américain de 6500 personnes dans le monde, sur 40 pays, dont l'histoire a commencé aux USA en 1854, est un des leaders majeurs du secteur de la Chimie de Spécialités, avec un CA annuel 2007 de 3,1 milliards \$ US

GRACE Davison



Darex

En France, WR GRACE intervient dans 3 domaines d'activités à partir de produits de haute technologie, sous 3 Entités ou Marques :

Grace Construction Products : adjuvants pour l'industrie des matériaux de construction (ciment, béton, étanchéité...).

Grace DAREX : pour l'industrie agro-alimentaire, notamment pour les joints et vernis des boîtes de conserves, canettes et bouteilles.

Grace Davison : pour les secteurs de l'industrie : pétrolière, pharmaceutique, plastique, de la peinture, du bâtiment, des cosmétiques, et de la chromatographie.



GRACE

Construction Products

WR GRACE SA en France

Grace Darex : 33, Route de Gallardon - BP 39 F - 28234 Epernon Cedex

Grace Produits de Construction : 1001 rue de Maisonneuve - 71580 Saillenard

Grace Davison : Centre d'Activité l'Épinoy - Bât.2, CD 952 BP 95 F - 59175 **Templemars**

www.grace.com



Contribution invisible. Succès visible

Contribution invisible – Nos systèmes d'isolation innovants sont imperceptibles mais procurent un réel confort. Dans beaucoup de constructions, ils assurent une meilleure isolation thermique et une utilisation plus efficace des matériaux. Ils contribuent ainsi à économiser durablement l'énergie. Le bâtiment Génération E de Fontenay-sous-Bois, près de Paris, en est une parfaite illustration.

Succès visible – C'est en partenariat avec nos clients issus de nombreuses branches industrielles que nous élaborons et optimisons les solutions les meilleures. Avec, pour eux, des résultats bien visibles : l'optimisation des procédés et de la qualité, la réduction des coûts favorisent leur réussite. Elles améliorent aussi la qualité de vie pour tous.

www.basf.fr

 **BASF**

The Chemical Company*

Dans la famille « mousses au chocolat »...

Hervé This

Ne pas confondre mousse au chocolat et mousse de chocolat. Réintroduisons à l'école des notions d'économie domestique, même si le nom de la chose semble désuet.

Les textes des « savants » du passé ont un charme un peu suranné, qui tient à des tournures, à des expressions. « Économie domestique » fait déjà partie de celles-ci ; elle n'est pas « sexy », car qui veut se serrer la ceinture, au fond ? Et puis, en ces temps de passage, de familles recomposées, « domestique » fait un peu « pantoufle », vieux jeu... Au total, l'économie domestique a disparu de l'école, du collège, du lycée...

L'humanité ayant le goût du nouveau (sans doute pour des raisons de biologie de l'évolution), il serait vain de vouloir revenir à d'anciennes lunes sans en changer le nom, et c'est notamment l'un des objectifs des *Ateliers expérimentaux du goût*, introduits en 2001 [1], ou celui des *Ateliers Science et Cuisine*, en prototypage actuellement dans l'Académie de Paris, que de réintroduire de la culture alimentaire dans l'enseignement. Toutefois, il ne s'agit pas seulement de revêtir une idée ancienne avec des habits neufs ; il est également question de changer le contenu, en liant la cuisine aux sciences et, notamment, à cette chimie que les lecteurs de *L'Actualité Chimique* aiment tant.

Contrairement à ce que proposait Marcellin Berthelot (1827-1907) dans un de ses accès de grandiloquence [2], la chimie ne doit pas supplanter l'art culinaire par des tablettes azotées, mais, au contraire, se mettre au service du citoyen qui mange ainsi qu'au service du citoyen qui cuisine ! Le rapport avec la mousse au chocolat, qui fait l'objet de cet article ? Nous verrons que la solution empiriquement trouvée par le monde culinaire – la classique mousse au chocolat – est insensée du point de vue de l'économie domestique.

La mousse classique

Inutile d'utiliser des recettes pour faire la cuisine : nous avons entre nos deux oreilles, et aussi dans nos *Vollhardt* [3] et autres *Atkins* [4], largement de quoi bien manger sans nous laisser aller à la paresse de la tradition. Mousse au chocolat ? Il s'agit donc de faire une mousse, puis de lui donner du goût de chocolat. Classiquement, du chocolat fondu a été ajouté soit à un « appareil moussieux » [5] fait de jaune d'œuf et de sirop de sucre chauffés et battus, soit à du blanc d'œuf battu en neige, soit à de la crème fouettée.

Toutefois, le chimiste sait aussi que le savon permet de stabiliser (relativement) des bulles d'air dans de l'eau. Plus généralement, les surfactants, qui sont composés de deux parties, respectivement hydrophile et hydrophobe, peuvent se placer à l'interface eau/air, autour des bulles introduites dans une solution aqueuse [6].

Évidemment, tous les surfactants ne conviennent pas pour réaliser des mousses alimentaires, et traditionnellement, c'est dans le lait, dans la crème ou dans l'œuf que les cuisiniers ont trouvé de quoi faire mousser des liquides. Dans ces produits alimentaires, l'analyse de la moussabilité est complexe, parce que ces produits sont eux-mêmes des mélanges complexes.

Nous ne reviendrons pas sur la composition de l'œuf, évoquée dans l'article précédent [7], mais nous nous contenterons d'observer que les films protéiques qui se forment lors du battage de blanc d'œuf stabilisent les bulles dispersées dans la solution aqueuse (par « stabilité », il faut entendre plutôt « métastabilité », comme on le verra plus loin). Le phénomène est thermodynamiquement favorable, en raison de l'exposition des segments hydrophobes des protéines à l'occasion du cisaillement qui accompagne généralement le battage [8] : ces segments se placent préférentiellement dans l'air, tandis que les segments hydrophiles demeurent en solution [9]. Cette répartition des protéines à l'interface air/solution aqueuse réduit la tension interfaciale [10-11].

Cette dernière n'est d'ailleurs pas la seule caractéristique des interfaces présentes dans les mousses, et le physicien américain Josiah Willard Gibbs (1839-1903) a proposé de caractériser les interfaces par un module de dilatation interfaciale, égal à la variation de tension interfaciale lors d'une petite variation de l'aire interfaciale, à forme constante [12]. Ce module contient une partie élastique et une partie visqueuse, correspondant respectivement aux énergies récupérée et perdue pendant une déformation interfaciale. On peut aussi caractériser l'interface en examinant non pas



Émulsion de chocolat et chocolat Chantilly.

une augmentation de l'aire interfaciale, mais sa déformation sans changement d'aire [13].

Évidemment, les caractéristiques des films interfaciaux dépendent de nombreux facteurs : le type de protéines présentes, la présence de co-solutés, l'histoire thermique de la solution...

En définitive, le physico-chimiste, qui n'oublie pas qu'il n'est pas seulement physicien et que son cœur est en chimie, interprète ces phénomènes en termes d'interactions moléculaires : liaisons de van der Waals, toujours actives ; liaisons hydrogène, notamment en raison de la présence de groupes latéraux sur les protéines ; ponts disulfures, du fait de la présence de résidus de cystéines dans les protéines ; interactions électrostatiques, notamment parce que les protéines portent des groupes latéraux qui peuvent s'ioniser, quand le pH s'y prête [14].

De même, on devine – et de nombreuses études l'ont établi – que des protéines globulaires telles que la β -lactoglobuline, l'ovalbumine et le lysozyme font des films plus viscoélastiques que des protéines moins ordonnées comme la β -caséine [15]. On devine aussi que les interactions électrostatiques ont un rôle important dans l'adsorption des protéines aux interfaces : les propriétés moussantes sont optimales pour les protéines près de leur point isoélectrique (pI) [16-17].

Le sel ajouté à des pH différents du pI augmente l'adsorption, notamment parce qu'il écrante les charges électriques portées par les protéines. Il y a donc de la rationalité à ajouter un acide, tel le jus de citron, pour augmenter la moussabilité en diminuant le pH du blanc d'œuf (7-8,5 pour des œufs frais, 9,7 pour des œufs âgés) de sorte qu'il soit plus proche du pI des protéines de l'œuf [18]. Toutefois, les mesures ne montrent pas d'effet, en raison des incertitudes considérables qui les accompagnent : par exemple, le simple transvasement d'une mousse conduit à des variations de volume atteignant 20 % !

En revanche, il a été confirmé que de petites quantités de cations multivalents, tel le cuivre, peuvent augmenter notablement la viscoélasticité dilatationnelle des protéines adsorbées, par des interactions électrostatiques [19-20]. Fouetter des blancs d'œufs dans des bols en cuivre augmente la stabilité de la mousse, non pas en augmentant la stabilité de l'ovotransferrine contre la dénaturation, mais en augmentant l'élasticité dilatationnelle [21].

Puisque nous en arrivons à des questions de stabilité, signalons enfin que la gravité est la cause principale de déstabilisation des mousses de protéines [22] : elle agit directement en provoquant crémage et drainage, mais aussi indirectement par d'autres phénomènes – par exemple, des gradients de tension de surface dans les interfaces air/eau sont associés à l'effet Gibbs/Marangoni, qui maintient les films. Les mousses sont également sujettes à la coalescence des bulles voisines et au mûrissement d'Ostwald [23]. Les protéines limitent le drainage en augmentant la viscosité de la phase aqueuse, mais aussi en formant une couche adsorbée viscoélastique qui protège contre les ruptures de films, limitant la coalescence, et en retardant aussi le mûrissement d'Ostwald [24].

Mais au fond, tout cela concerne bien peu celui qui stocke au frais les mousses au chocolat qu'il confectionne ! En effet, le chocolat est une dispersion de particules de sucre et de cacao dans une matrice de beurre de cacao [25]. Pour 100 g de chocolat, il faut compter environ 5 g de protéines, 60 g de glucides (surtout du saccharose), 30 g de lipides... Et aux températures d'un réfrigérateur, la matière

grasse cristallise, formant un ciment qui lie les particules dispersées [26]. Lors de la confection de la mousse, c'est du chocolat chauffé que l'on ajoute, si possible à la limite de la cristallisation, afin de ne pas déstabiliser la mousse de blancs d'œuf, mais rapidement, la cristallisation stabilise la totalité de la préparation.

Combien d'œufs pour huit personnes ?

Le chimiste gourmand fait évidemment sienne cette déclaration de Jean-Anthelme Brillat-Savarin : « *La rareté la plus savoureuse perd de son influence quand elle n'est pas en proportion exubérante.* » D'où la question : puisque les œufs font le volume et le chocolat le goût, combien d'œufs faut-il utiliser pour une mousse raisonnable, pour huit personnes (« *plus que les Grâces, moins que les Muses* ») ?

La science a mesuré que la moussabilité d'une solution de protéines dépend du procédé utilisé pour le foisonnement [25]. En cuisine, on fouette, mais dans les systèmes expérimentaux, on a étudié des dispositifs où l'on injecte des bulles d'air par un fritté, à la base d'une colonne. Pour des blancs d'œufs, on obtient des taux de foisonnement de 500 à 1 700 %, selon le pH, les co-solutés, etc. [16, 19, 26-31]. Toutefois, pourquoi si peu de mousse ? Les blancs en neige sont composés d'air, d'eau et de protéines. Si le volume n'augmente plus après un certain temps de battage, c'est que l'un des trois ingrédients fait défaut. Pas l'air, qui est en excès. Alors, l'eau ou les protéines ? Si l'on suppose toutes les bulles d'air de la même taille, avec un empilement compact, la densité volumique maximale est égale à $\pi/(3\sqrt{2})$, soit environ 0,74, ce qui conduit à un volume de mousse de près de 115 mL. Naturellement, l'hypothèse est fautive : d'une part, un petit microscope suffit pour montrer que toutes les bulles d'air n'ont pas le même rayon, et, d'autre part, on voit que les bulles sont déformées quand la mousse est bien battue. Avec une densité volumique atteignant 0,95, on trouve plutôt un volume de 600 mL, ce qui est cette fois bien supérieur à ce que l'expérience indique.

Les volumes habituels – de l'ordre de 100 à 200 mL – seraient-ils limités par la quantité de protéines présentes ? Faisons d'abord l'expérience simple de battre un blanc d'œuf et d'ajouter de l'eau, cuillerée par cuillerée, à mesure que l'on fouette. À Montréal, lors d'une formation de cuisiniers, nous avons ainsi obtenu un volume supérieur à 25 litres de mousse ; c'est bien la preuve que les protéines ne sont pas en cause.

Peut-on calculer le volume maximal accessible avec les protéines du blanc d'œuf ? Je vous laisse faire le calcul détaillé en vous livrant les données utiles : pour un blanc de 30 g environ, il y a 3 g de protéines, qui ont une masse molaire voisine de $55\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Quelle aire de l'interface est-elle couverte par les protéines ? Si l'on imagine que celles-ci sont constituées de 300 résidus d'acides aminés (355 pour l'ovalbumine), on calcule que la longueur d'une protéine entièrement déroulée atteindrait environ 50 nanomètres. En revanche, si l'on suppose un repliement parfait de la protéine sur elle-même, en pelote absolument compacte (dans cette recherche d'une borne inférieure, on ne tient évidemment pas compte d'éventuelles répulsions, ni d'encombrement stérique des groupes latéraux), on peut se représenter la protéine comme une sorte de chaîne d'arpenteur qui occupe les mailles d'un réseau cubique, et l'on calcule alors que le cube composé a environ trois maillons de côté, soit une longueur de 0,3 nanomètres. Ces deux nombres permettent alors de calculer qu'avec des

bulles de même taille, le volume total accessible est compris entre 0,1 et 100 litres !

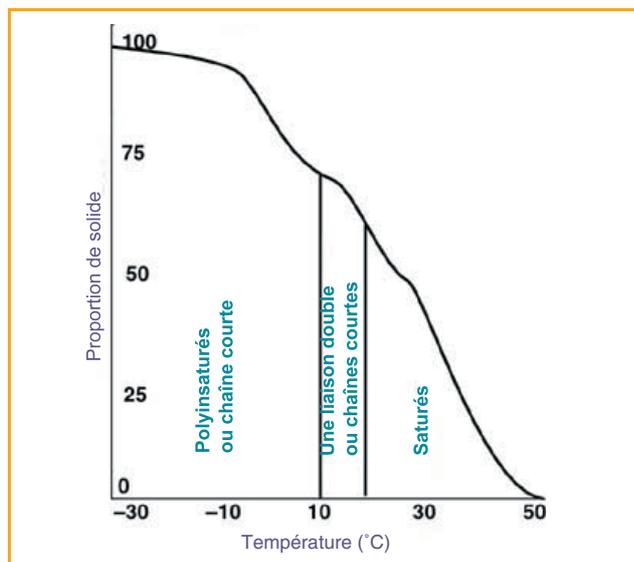
Mieux encore, imaginons maintenant que le blanc en neige ne soit pas formé des bulles habituelles, dont le rayon est de l'ordre de 0,1 mm, mais qu'au contraire, il soit composé d'une seule grosse bulle autour de laquelle le blanc d'œuf serait réparti. Pouvez-vous calculer le volume considérable que l'on obtiendrait ?

Et sans œuf ? Le chocolat Chantilly

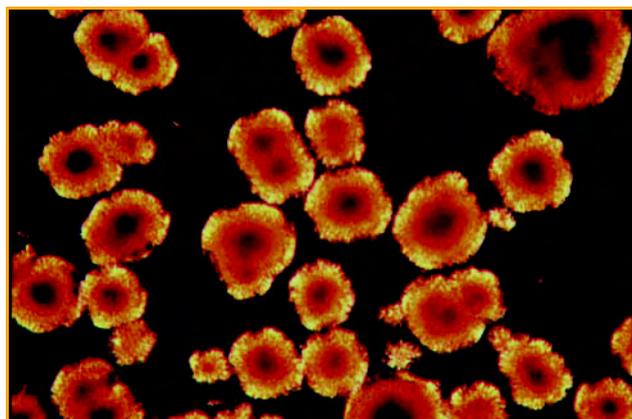
Assez de petits calculs amusants. Posons plutôt des questions de fond : qu'est-ce qu'une mousse au chocolat [32-33] ? C'est une mousse à laquelle on ajoute du chocolat. Toutefois, puisque le chocolat fait tenir la mousse de blanc en neige à laquelle on le mêle, les protéines sont-elles véritablement utiles ? Ne pourrait-on pas directement introduire des bulles dans du chocolat ? Naturellement, la présence d'eau s'impose dans cette affaire, sans quoi le volume risque d'être faible.

Commençons donc par préparer une émulsion de chocolat en plaçant dans une casserole un peu d'eau, puis du chocolat, et en chauffant l'ensemble. Alors que de l'eau ajoutée à du chocolat le fait prendre en masse, le procédé indiqué conduit immédiatement à une émulsion : le sucre du chocolat se dissout dans l'eau et la matière grasse s'émulsionne, notamment grâce aux surfactants présents, parce qu'ajoutés par les chocolatiers lors du conchage*.

L'émulsion est réalisée, il faut maintenant la fouetter... en la refroidissant afin de faire cristalliser la matière grasse, ce qui stabilisera les bulles d'air dans la masse. L'opération est simple : on pose la casserole contenant l'émulsion de chocolat sur des glaçons ou dans un bac d'eau froide, et l'on fouette. La courbe de fusion de la matière grasse du chocolat est assez raide (voir *figure*) [34]. Le chimiste qui fait l'expérience voit d'abord des bulles qui sont progressivement divisées, puis à partir d'un certain stade, la préparation s'éclaircit (au microscope, on observe un grand nombre de bulles dans la préparation), et il faut alors fouetter plus vigoureusement, en cherchant à introduire le plus d'air possible... et en s'arrêtant dès que le fouet laisse des traces dans la préparation chocolatée.



Courbe de fusion de la matière grasse dans du beurre.



La fusion du beurre observée au microscope.

Combien d'eau et de chocolat faut-il utiliser pour obtenir ce produit formellement analogue à la crème Chantilly et que, par conséquent, j'ai nommé « chocolat Chantilly » ? Des proportions précises sont difficiles à donner car les teneurs en matière grasse varient selon les chocolats. Avec un chocolat à croquer habituel, 225 à 250 g de chocolat pour 200 g d'eau conduisent à une préparation qui a la consistance d'une crème Chantilly.

Et puis l'échec n'est pas grave à qui sait raisonner. Les échecs sont de trois types : soit la préparation reste liquide alors que la température de cristallisation a été atteinte, soit la préparation est trop ferme, soit elle est granuleuse. Dans le premier cas, c'est la preuve que la proportion de graisse est insuffisante : il suffit donc de remettre la préparation à chauffer, d'ajouter un peu de chocolat, puis de battre à nouveau en refroidissant. Pour le cas de la préparation trop épaisse, la solution est du même type : on fond doucement la préparation en la chauffant, puis on ajoute un peu d'eau et l'on bat à nouveau en refroidissant. Enfin, le troisième cas est celui qui menace les « débutants en chocolat Chantilly » : le battage prolongé conduit à un « grainage », analogue à celui qui survient quand on bat trop de la crème Chantilly, avec une fusion des gouttelettes de matière grasse et une consistance granuleuse de la préparation. Cette fois, toutes les molécules nécessaires étant présentes, il n'y a rien à ajouter : il suffit de fondre la préparation, puis de la battre à nouveau en refroidissant.

Au fait, il a été question d'eau dans cette préparation... mais « eau » est un terme de chimiste pour signifier « solution aqueuse » : je vous invite à faire l'émulsion non pas à partir d'eau pure, mais de jus d'orange, de thé, de café...

Et puis, quand vous aurez fait ce chocolat Chantilly, pourquoi pas du foie gras Chantilly, du fromage Chantilly, du beurre noisette Chantilly, de l'huile d'olive Chantilly... ?

Notes et références

- * *Conchage* : procédé d'affinage du chocolat par brassage à une température de 80 °C qui permet d'uniformiser le produit avant l'ajout du beurre de cacao.
- [1] http://crdp.ac-paris.fr/d_arts-culture/gout/gout-intro.htm
 - [2] *En l'an 2000*, discours de Marcelin Berthelot prononcé le 5 avril 1894 au banquet de la Chambre syndicale des produits chimiques [Berthelot M., *Science et morale*, 1897, Calmann-Lévy, Paris].
 - [3] Vollhardt P.C., *Organic Chemistry*, W.C. Freeman and Company, New York, 1987.
 - [4] Atkins P.W., *Physical Chemistry*, W.H. Freeman and Company, New York 1990.
 - [5] Dubois U., Bernard E., *La cuisine classique*, Paris, chez les auteurs, 1856 (rééd. Manucius, Pau, 1999).

- [6] de Gennes P.-G., Brochard-Wyart F., Quéré D., *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Belin, **2002**.
- [7] This H., L'œuf dur : un festin de réactions chimiques, *L'Act. Chim.*, **2008**, 316, p. 5.
- [8] Dickinson E., Competitive protein adsorption, *Food Hydrocolloids*, **1986**, 1, p. 3.
- [9] Graham D.E., Phillips M.C., Proteins at liquid interfaces. I. Kinetics of adsorption and surface denaturation, *J. of Colloid and Interface Science*, **1979**, 70, p. 403.
- [10] Bos M.A., van Vliet T., Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2001**, 91, p. 437.
- [11] Wilde P.J., Clark D.C., Foam formation and stability, *Methods of Testing Protein Functionality*, G.M. Hall (ed), Blackie Academic, Londres, **1996**, p. 110-152.
- [12] Lucassen-Reynders E.H., Interfacial viscoelasticity in emulsions and foams, *Food Structure*, **1993**, 12, p. 1.
- [13] Dickinson E., Adsorbed protein layers at fluid interfaces: Interactions, structure and surface rheology, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **1999**, 15, p. 161.
- [14] Prins A., Bos M., Boerboom F.J.G., van Kalsbeek H.K.A.I., Relation between surface rheology and foaming behaviour of aqueous protein solutions, *Proteins at Liquid Interfaces*, 7, D. Möbius, R. Miller (eds), Elsevier, **1998**, p. 221-266.
- [15] Bos M.A., van Vliet T., Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2001**, 91, p. 437.
- [16] Davis J.P., Foegeding E.A., Hansen F.K., Electrostatic effects on the yield stress of whey protein isolate foams, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2004**, 34, p. 13.
- [17] Zhu H.M., Damodaran S., Protease peptones and physical factors affect foaming properties of whey protein isolate, *J. of Food Science*, **1994**, 59, p. 554.
- [18] Li-Chan E., Nakai S., Biochemical basis for the properties of egg white, *CRC Critical Reviews in Poultry Biology*, **1989**, 2, p. 21.
- [19] Davis J.P., Foegeding E.A., Foaming and interfacial properties of polymerized whey protein isolate, *J. of Food Science*, **2004**, 69, p. C404.
- [20] Sarker D.K., Wilde P.J., Clark D.C., Enhancement of the stability of protein-based food foams using trivalent cations, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1996**, 114, p. 227.
- [21] Sagis L.M.C., de Groot-Mostert A.E.A., Prins A., van der Linden E., Effect of copper ions on the drainage stability of foams prepared from egg white, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 180, p. 163.
- [22] Foegeding E.A., Luck P.J., Davis J.P., Factors determining the physical properties of protein foams, *Food Hydrocolloids*, **2006**, 20, p. 284.
- [23] Dickinson E., *An Introduction to Food Colloids*, Oxford University Press, **1992**.
- [24] Maqsood A., Dickinson E., Foaming of aqueous solution of protein+propylene glycol alginate, *Food Hydrocolloids*, **1991**, 4(5), p. 395.
- [25] Ollivon M., Adenier H., Technologie du chocolat et des produits, *Lipides et corps gras alimentaires*, J. Graille (coord.), Tec & Doc, Lavoisier, **2003**, p. 275-315.
- [26] Loisel C., Keller G., Lecocq G., Launay B., Ollivon M., Tempering of chocolate in a scraped surface heat exchanger, *J. of Food Science*, **1997**, 62(4), p. 1.
- [27] Wilde P., Mackie A., Husband F., Gunning P., Morris V., Proteins and emulsifiers at liquid interfaces, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2004**, 108-109, p. 63.
- [28] Halling P.J., Protein-stabilized foams and emulsions, *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **1981**, 15, p. 155.
- [29] Luck P.J., Bray N., Foegeding E.A., Factors determining yield stress and overrun of whey protein foams, *J. of Food Science*, **2002**, 67, p. 1677.
- [30] Pernell C.W., Foegeding E.A., Luck P.J., Davis J.P., Properties of whey and egg white protein foams, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2002a**, 204, p. 9.
- [31] Phillips L.G., Schulman W., Kinsella J.E., pH and heat treatment effects on foaming of whey protein isolate, *J. of Food Science*, **1990**, 55(4), p. 1116.
- [32] This H., Le chocolat Chantilly, *Pour la Science*, **1996**, 230, p. 20.
- [33] This H., From Chocolate Béarnaise to « Chocolat Chantilly », *The Chemical Intelligencer*, juillet **1997**, p. 52.
- [34] Ali A., Selamat J., Che Man Y.B., Suria A.M., Effect of storage temperature on texture, polymorphic structure, bloom formation and sensory attributes of filled dark chocolate, *Food Chemistry*, **2001**, 72, p. 491.



Photo : L. Monier

Hervé This

est physico-chimiste INRA* et directeur scientifique de la Fondation « Science et culture alimentaire » de l'Académie des sciences.

* Équipe de gastronomie moléculaire, UMR 214, INRA/Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (AgroParisTech), 16 rue Claude Bernard, 75005 Paris.

Courriel : herve.this@paris.inra.fr

www.inra.fr/la_sciences_et_vous/apprendre_experimenter/gastronomie_moleculaire
www.inra.fr/fondation_sciences_culture_alimentaire



sanofi aventis

L'essentiel c'est la santé.

Polymères organiques, du monomère à l'objet

Retour sur les JIREC 2006

Les JIREC (Journées pour l'innovation et la recherche dans l'enseignement de la chimie) ont réuni une centaine de participants du 17 au 19 mai 2006 à Strasbourg, sur le thème « *Polymères organiques, du monomère à l'objet* ». Le programme⁽¹⁾, établi par la Commission pédagogique du Groupe Français d'Étude et d'Application des Polymères (GFP), a comporté, comme cela est de tradition dans les JIREC, des conférences longues (une heure), des conférences courtes (30 min), des ateliers, une séance de communications par affiches – malheureusement peu nombreuses – et un dîner exceptionnel dans un restaurant réputé du centre historique de la ville.

L'optique « matériaux » étant privilégiée, les conférences d'une heure ont porté sur la synthèse des polymères (Thierry Hamaide), l'état solide (Bernard Lotz), les solutions et gels (Marguerite Rinaudo), les propriétés électriques et optiques (André Moliton), mécaniques (Robert Schirrer) et la mise en forme des polymères (René Muller). Cet ensemble de conférences a été introduit par Michel Fontanille, lauréat du prix 2006 de la division Enseignement-Formation (DEF) de la Société Française de Chimie, sur le thème « Les polymères : plus que des matériaux. Réflexions pédagogiques ». Son prix lui a été remis par Françoise Rouquerol, présidente de la DEF.

Les conférences courtes avaient pour sujets : les polymères et le feu (Michel Ferriol), la biomasse (Marguerite Rinaudo), la formation à la formulation des systèmes à base de polymères (Gilbert Schorsch), les applications textiles (Guy Nemoz) et biomédicales (Vincent Ball), les revêtements organiques (Claude Bonnebat). D'autre part, cinq ateliers figuraient au programme : « Gels physiques et chimiques » (Bruno Grassl et Dominique Hourdet), « Enseignement

pratique » (Cyril Brochon et Michel Bouquey), « Ressources pour l'enseignement des polymères » (bibliographie, enseignement assisté par ordinateur, didacticiels, autoformation, matériel pédagogique, ressources Internet, enseignement à distance) (Sagraria Pascual et Henry Sautereau), « Conception et amélioration des diaporamas numériques » (Claude Holl), « Autoformation en spectroscopies (RMN, IRTF) et spectrométrie de masse » (Jean-Pierre Rabine).

Le directeur des études de l'École de Chimie de Mulhouse, Jean-Charles Mougénel, a présenté, avec des photographies très impressionnantes, le terrible accident dont cette institution a été victime en mars 2006.

Par ailleurs, trois éditeurs d'ouvrages scientifiques et pédagogiques (Belin, De Boeck et Dunod) ont exposé leurs nouveaux titres et quelques livres plus classiques, ce qui suscite toujours beaucoup d'intérêt.

Les organisateurs remercient pour leur soutien financier : la Région Alsace, la Société Française de Chimie, le ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche (DSPT 4), le Conseil scientifique de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (ULP), l'École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg (ULP), la Faculté de Chimie de l'ULP et le Groupe Français d'Étude et d'Application des Polymères, section Grand Est.

Les articles qui suivent donneront une idée du contenu scientifique de ces journées.

Yves Holl,

président de la Commission pédagogique du GFP

(1) www-ics.u-strasbg.fr/sitanex/JIREC2006/pgm.htm



Michel Fontanille, lauréat 2006 de la division Enseignement-Formation, lors des JIREC 2006.



Yves Holl est professeur à l'ULP*.

* Université Louis Pasteur et Institut Charles Sadron (CNRS), 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg Cedex.
Courriel : holl@ics.u-strasbg.fr

Nous reviendrons en fin d'année sur les JIREC 2007, « *Chimie et développement durable* ». Quant aux Journées 2008, sur le thème « *Valorisation et cycle de vie de la matière minérale* », elles ont lieu cette année du 14 au 16 mai à Ambleuse et le prix CNRS-DEF pour une chimie soucieuse de l'environnement y est attribué pour la première fois.

• www.univ-valenciennes.fr/congres/JIREC2008

Quelques idées à propos de l'enseignement de la chimie macromoléculaire

Thierry Hamaide

Ce texte fait le bilan de plusieurs années d'enseignement de chimie macromoléculaire à l'université et en école d'ingénieur. Il rapporte quelques difficultés rencontrées au cours de cet enseignement, en particulier lors des séances de TD où il est plus facile de rencontrer les étudiants. Par ailleurs, même si cela peut paraître trivial, la chimie macromoléculaire a essentiellement pour base la chimie organique (avec quelques incursions dans le monde de l'inorganique), ce qu'oublie certains étudiants qui ont tendance à travailler par modules « élémentaires » et à n'ouvrir qu'un tiroir à la fois⁽¹⁾. Il est donc important de rappeler en même temps les concepts de base de chimie organique pertinents. Ces différents problèmes ont amené à proposer ici une approche de la chimie macromoléculaire un peu différente de celle que l'on rencontre habituellement, partant de la polymérisation anionique (la plus simple à décrire à notre sens) pour finir par les chimies de polycondensation et de polyaddition. Nous reportons ici quelques points importants de cette approche⁽²⁾.

Un polymère, c'est quoi ? Sur quoi sont fondées les propriétés des matériaux polymères ?

Premières définitions : unités monomères, degré de polymérisation et masse molaire

Un cours de chimie macromoléculaire se doit de commencer par une présentation générale non seulement des macromolécules, mais aussi des matériaux polymères, et de montrer en quoi une macromolécule est un objet aux propriétés très différentes de celles d'une molécule organique classique de faible masse molaire.

Selon la définition de l'IUPAC, une macromolécule est une « molécule de masse molaire élevée dont la structure résulte essentiellement de la répétition d'unités dérivées, de fait ou conceptuellement, de molécules de faible masse molaire »⁽³⁾. La norme ISO 472 préconise l'utilisation du terme « macromolécule » pour des molécules individuelles, le terme « polymère » étant réservé pour une substance constituée de macromolécules, stipulant en outre que par « haut polymère » ou plus généralement « polymère », on désigne un produit constitué de molécules caractérisées par un grand nombre de répétitions d'une ou plusieurs espèces d'atomes ou de groupes d'atomes (motifs constitutionnels), reliés en quantité suffisante pour conduire à un ensemble de propriétés qui ne varient pratiquement pas avec l'addition ou l'élimination d'un seul ou d'un petit nombre de motifs constitutifs. Par ailleurs, l'usage mélange souvent

macromolécule et polymère, ce dernier terme venant du grec πολυ (*poly*, beaucoup) et μέρος (*meros*, partie) et pouvant donc s'appliquer à la macromolécule en tant que telle.

Pour éviter toute confusion ultérieure, on rappellera ici quelques définitions de base, illustrées par deux exemples concrets :

- le monomère est une molécule pouvant être polymérisée, contribuant ainsi à la formation d'unités constitutives et à la structure principale de la macromolécule ;
- une unité constitutive est un atome ou un groupe d'atomes constituant une partie de la structure principale de la macromolécule ;
- l'unité monomère est la plus grande unité constitutive générée par une seule molécule monomère dans la structure d'une macromolécule ;
- l'unité constitutive de répétition est la plus petite partie constitutive dont la répétition constitue une macromolécule ;
- le degré de polymérisation $X^{(4)}$ est le nombre d'unités monomères de la macromolécule.

Cas du poly(chlorure de vinyle) (PVC)

La figure 1 représente une macromolécule de PVC dont le monomère est le chlorure de vinyle :



$-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$ et $-\text{Cl}$ sont des unités constitutives de la macromolécule ; $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ est l'unité constitutive de répétition, c'est aussi l'unité monomère ; le degré de polymérisation X est le nombre d'unités $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ constituant la macromolécule, soit ici le « n » de la formule. La figure présente une macromolécule de faible degré de polymérisation ($X = 12$) avec les deux extrémités de chaîne. Celles-ci sont souvent omises quand la longueur de la macromolécule est suffisamment importante. La masse molaire de la macromolécule s'écrit simplement $M = X \times M_0$.

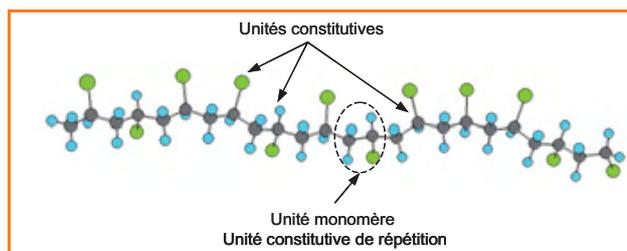
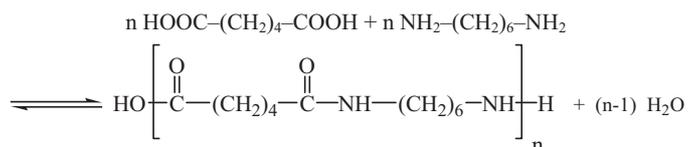


Figure 1 - Représentation d'une macromolécule de poly(chlorure de vinyle) (PVC), mettant en évidence quelques unités constitutives ainsi que les unités de polymérisation.

Cas du polyamide 6-6 (PA 6,6)



Les deux monomères nécessaires à cette synthèse sont l'acide adipique et l'hexaméthylène diamine. L'unité constitutive de répétition écrite entre crochets contient deux unités monomères. Si la stœchiométrie en fonctions réactives est respectée, le degré de polymérisation X est donc ici égal à $2n$.

Cela montre que le degré de polymérisation X n'est donc pas toujours le « n » des formules chimiques. Ces définitions de base sont souvent plus ou moins bien comprises et deviennent source de nombreux problèmes dès lors que l'on aborde le calcul des degrés de polymérisation et des masses molaires des macromolécules⁽⁵⁾.

Si M_{UR} est la masse molaire de l'unité de répétition, la masse molaire M de la macromolécule considérée ici pourra s'écrire simplement :

$$M = n \times M_{UR} + M_{EXT}$$

Mais il sera nécessaire de faire très rapidement la relation entre le degré de polymérisation et la masse molaire des monomères, par exemple dans le cas de la polycondensation :

$$M = X \left(\frac{M_A + M_B}{2} - M_{EXT} \right) + M_{EXT}$$

Macromolécule et matière plastique

Les objets appelés couramment plastiques ou matières plastiques⁽⁶⁾ comportent en fait un nombre plus ou moins important de constituants autres que des macromolécules : on désigne ainsi « toute matière contenant, comme ingrédient essentiel, un « haut polymère » »⁽⁷⁾.

La plupart des matériaux plastiques mis sur le marché résulte d'étapes de formulations plus ou moins complexes destinées à donner aux macromolécules les propriétés d'usage recherchées. On fait appel à des adjuvants tels que des stabilisants et des additifs pour limiter la dégradation des chaînes sous l'effet de la chaleur, des rayonnements, de l'abrasion (antioxydants, charges minérales...) et leur conférer des propriétés particulières (plastifiants, colorants, ignifugeants, renforts...). À la limite, la macromolécule peut ne plus être le constituant majoritaire (en masse) de la matière plastique considérée.

Sur quoi sont fondées les propriétés des matériaux polymères ?

La finalité de la synthèse macromoléculaire est le plus souvent l'obtention de matériaux dont les propriétés chimiques et physiques dépendent essentiellement de la structure chimique des unités de répétition qui, de par leur grand nombre, augmentent d'autant le nombre d'interactions propres apportées par chacune des unités (figure 2). Il suffit par exemple de regarder l'évolution de la température de fusion avec le nombre de groupes méthylène dans la molécule. Les macromolécules peuvent être sous forme amorphe, sans organisation

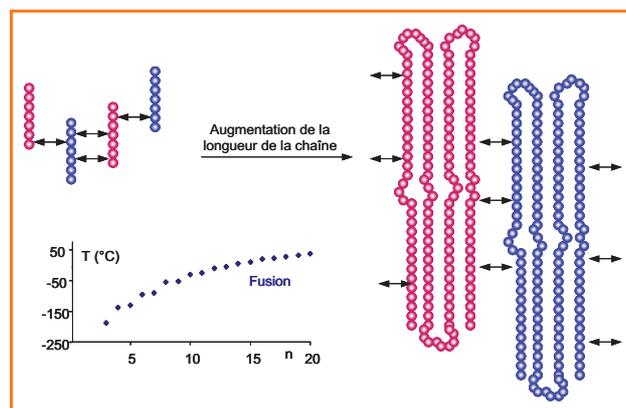


Figure 2 - L'augmentation de la longueur de la macromolécule des alcanes entraîne non seulement une augmentation du nombre de liaisons de van der Waals entre deux molécules, mais aussi entre les segments d'une même macromolécule, d'où une organisation possible en domaines cristallins. La température de fusion augmente pour atteindre 105-135 °C dans le cas du polyéthylène (PE). L'addition de plastifiants diminue le nombre d'interactions entre chaînes d'où un certain assouplissement.

des segments constitutifs, dans un état vitreux ou caoutchoutique selon que la température d'usage sera inférieure ou supérieure à la température de transition vitreuse. Les segments peuvent aussi s'organiser en domaines cristallins, qui contribueront à la cohésion du matériau final⁽⁸⁾.

Conformation des macromolécules : pelote statistique

La conformation totalement étirée d'une chaîne n'est qu'une des très nombreuses possibilités parmi toutes les conformations possibles, dues aux rotations des liaisons chimiques constituant le squelette de la macromolécule. Ces conformations présentent des niveaux d'énergie différents. Le niveau d'énergie le plus bas correspond à une chaîne plus ou moins repliée dont une représentation schématique pourrait être donnée par une pelote de laine débobinée par votre chat, puis ramassée en vitesse par vous (l'image traditionnelle du spaghetti est trop restrictive car celui-ci est souvent trop court). La taille de cette pelote peut s'exprimer en fonction de la distance quadratique moyenne entre les deux extrémités (figure 3).

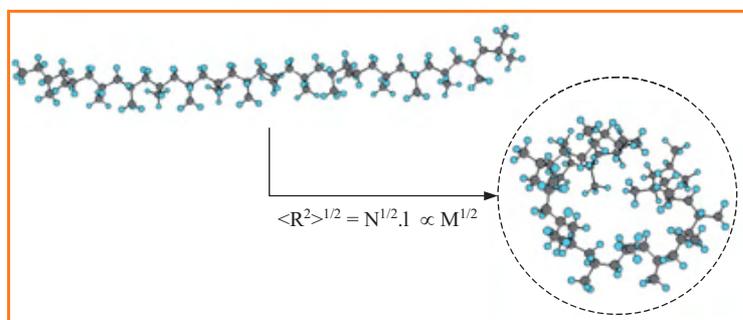


Figure 3 - Une macromolécule adopte généralement une conformation de type pelote statistique.

En première approximation, la distance quadratique moyenne $\langle R^2 \rangle$ dépend du nombre N de liaisons entre atomes constituant la macromolécule et de la longueur l de ces liaisons. La rigidité des segments modifiera plus ou moins fortement cette valeur.

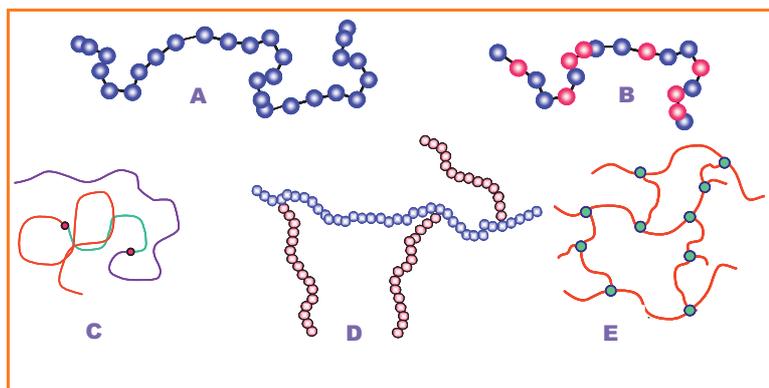


Figure 4 - Les macromolécules peuvent avoir des structures très différentes : homopolymères linéaires (A), copolymères statistiques (B), à blocs (C), greffés (D), systèmes réticulés (E) sont quelques-unes des très nombreuses déclinaisons possibles, selon l'humeur de la nature et/ou du chimiste.

Structure des macromolécules. Thermoplastiques versus thermodurcis

Selon le nombre de monomères mis en jeu et leur agencement dans la macromolécule, on pourra définir des homopolymères linéaires, ramifiés, greffés, ainsi que des copolymères (figure 4). On insistera sur le cas des systèmes

réticulés, dont le degré de polymérisation devient infini et qui conduisent à des composés insolubles, pouvant éventuellement gonfler selon le solvant mis en jeu.

Ayant préalablement introduit les températures de transition vitreuse et de fusion (si elle existe), et leur relation avec le mouvement des segments macromoléculaires, on peut alors définir les matériaux thermoplastiques et thermodurcis⁽⁹⁾, avec ce que cela implique sur la mise en œuvre de ces matériaux.

Macromolécules et « petites » molécules : quelques différences essentielles

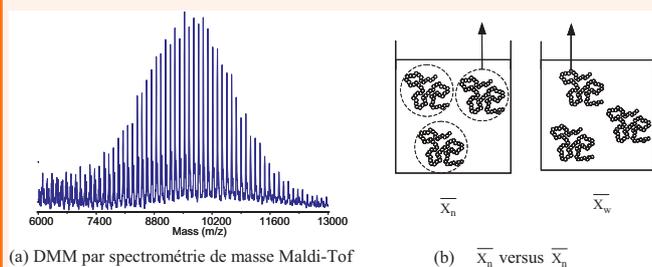
Degrés de polymérisation moyens en nombre et en masse

Les macromolécules constituant un échantillon polymère ne sont jamais de la même longueur. Il est en effet impossible de synthétiser un ensemble de chaînes ayant toutes strictement le même nombre d'unités de répétition. L'échantillon considéré sera donc toujours caractérisé par une valeur moyenne et une largeur de distribution qu'il est important de connaître (voir encadré).

Distribution des degrés de polymérisation

Il est naturel de définir le **degré de polymérisation moyen en nombre** par le nombre de monomères polymérisés rapporté au nombre de chaînes :

$$\bar{X}_n = \frac{\text{nombre d'unités monomère}}{\text{nombre de chaînes}}$$



Distribution des masses molaires (DMM).

(a) la spectrométrie de masse Maldi-Tof permet d'avoir une image de la distribution des macromolécules qui composent un échantillon polymère ainsi que leurs masses molaires réelles. Comme pour toute distribution, on définit plusieurs valeurs moyennes, dont les degrés de polymérisation moyens en nombre et en masse. On considère la macromolécule dans sa globalité, en tant que molécule (pelote) dans le 1^{er} cas, alors que l'on considère les segments constitutifs de la macromolécule dans le 2nd cas.

Cette définition peut se formaliser simplement : soit N_i le nombre de macromolécules dont le degré de polymérisation est X_i strictement. Le produit $N_i X_i$ représentera donc le nombre d'unités

$$\text{monomères constituant ces chaînes, d'où : } \bar{X}_n = \frac{\sum N_i X_i}{\sum N_i}$$

$$\text{soit en fonction des fractions molaires : } x_i = \frac{N_i}{\sum N_i} : \bar{X}_n = \sum x_i X_i .$$

Le **degré de polymérisation moyen en masse** sera défini en remplaçant la fraction molaire par la fraction massique w_i , soit :

$$\bar{X}_w = \sum w_i X_i$$

$$\text{avec } w_i = \frac{W_i}{\sum W_i} = \frac{N_i X_i m_0}{\sum N_i X_i m_0} = \frac{N_i X_i}{\sum N_i X_i} , m_0 \text{ étant la masse de}$$

l'unité monomère.

Une autre approche est détaillée dans l'annexe I* sur le site.

On passera facilement des degrés de polymérisation moyens aux masses molaires moyennes en tenant compte de la masse de l'unité monomère (avec des réserves dans le cas des polymères issus de polycondensation et polyaddition, voir plus loin le chapitre s'y rapportant) :

$$\bar{M}_n = \bar{X}_n \cdot m_0 \quad \text{et} \quad \bar{M}_w = \bar{X}_w \cdot m_0$$

La **largeur de distribution** est généralement caractérisée par l'indice de polymolécularité* :

$$I_p = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} , \text{ toujours } > 1 .$$

* **Annexe** : voir www.lactualitechimique.org, page liée à l'article.

** On trouve très souvent le terme polydispersité (traduction de « polydispersity ») qu'il faut réserver pour la largeur de distribution de tailles de particules. On parlera par exemple de la polydispersité d'un latex ou d'une émulsion. Ainsi, un latex de distribution étroite aura une polydispersité $< 0,1$. D'autre part, la notation « I_p » semble réservée au seul usage franco-français. Les nouvelles notations IUPAC sont $D_X = X_w/X_n$ et $D_M = M_w/M_n$ (D pour « dispersity »).

Quelques problèmes spécifiques de la chimie macromoléculaire

La sélectivité

Les réactions de croissance de chaîne doivent présenter une très haute sélectivité. Par exemple, une chaîne de mille unités monomères nécessite une réaction de propagation mille fois plus efficace que l'ensemble des réactions d'arrêt de croissance de chaîne (transfert ou terminaison). Dans certains cas, il faudra que ces réactions de propagation soient également très stéréospécifiques (cas de la synthèse du polypropylène (PP) isotactique) (figure 5).

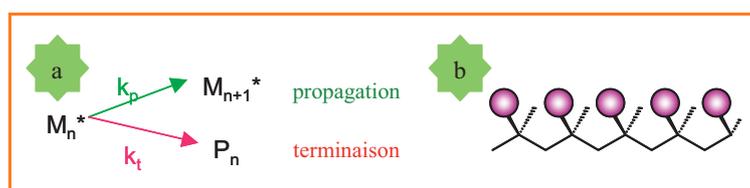


Figure 5 - Exemples de sélectivité en chimie macromoléculaire. (a) Croissance de la macromolécule : compétition entre réactions de propagation et terminaison (* : centre actif) ; (b) Stéréospécificité dans le polypropylène isotactique.

Le solvant

Même en solution diluée, une réaction de polymérisation ou de modification chimique s'effectue dans un milieu dense car au sein de la pelote statistique (le site de réaction visé a peu de chance de se trouver en surface de la pelote). Le réactif (le monomère par exemple) est donc amené à diffuser dans un milieu dense de segments macromoléculaires, puis à rencontrer le centre actif en extrémité de chaîne. La difficulté est d'autant plus grande quand il s'agit de coupler les extrémités de deux chaînes (cas des polycondensations et polyadditions, voir plus loin). D'autre part, dans le cas d'interactions favorables (cas des bons solvants), les « petites » molécules de solvant peuvent solvater les segments macromoléculaires en pénétrant à l'intérieur de la pelote et en provoquant le gonflement de celle-ci. Un mauvais solvant (solvant Θ), qui favorisera au contraire les interactions segment/segment, conduira au repliement de la pelote (figure 6).

Quelle approche pour la chimie macromoléculaire ?

Histoire de terminologie et de classement

Une difficulté apparaît lors de la présentation des grandes réactions de chimie macromoléculaire. Ces dernières

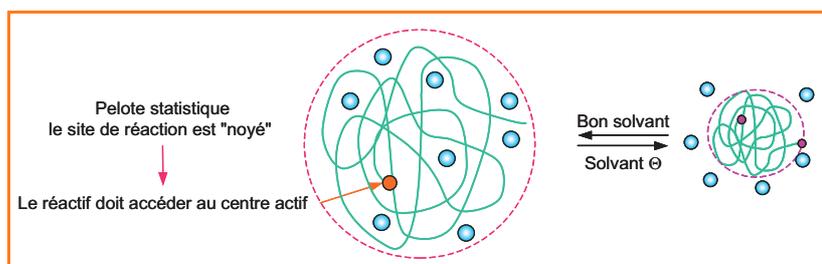


Figure 6 - Quelques problèmes de chimie dus au solvant propres aux macromolécules.

Le site de réaction est « noyé » au sein de la pelote statistique, elle-même plus ou moins gonflée selon les interactions entre molécules de solvant et segments macromoléculaires.

décennies, la terminologie des réactions de polymérisation a constamment évolué, entraînant une confusion certaine dans l'emploi des termes polycondensation, polyaddition et polymérisation en chaîne. L'examen des réactions de polymérisation montre qu'il est possible de distinguer globalement deux grandes classes de réactions :

- Les premières nécessitent l'apport d'un centre actif (radical, ion, liaison métal-carbone ou métal-oxygène...). La croissance des chaînes relève d'un processus de réaction en chaîne ; ces réactions peuvent donc être naturellement regroupées sous le terme de polymérisation en chaîne (cas des polymères vinyliques, polyoléfines, polymérisation par ouverture de cycle...).
- Les secondes mettent en œuvre des monomères de réactivité complémentaire et procèdent par couplage d'entités réactives de plus en plus longues. On distingue ici les réactions de polycondensation et de polyaddition selon qu'il y a formation ou non d'un sous-produit de réaction (polyesters, polyamides, polyuréthanes, résines époxydes par exemple).

Les réactions de polymérisation en chaîne étaient auparavant regroupées sous le terme de polyaddition car l'étape de propagation peut être considérée comme une réaction d'addition du centre actif porté par la chaîne en croissance et du monomère. Le terme polycondensation recouvrait alors les réactions entre monomères de réactivité antagoniste, avec ou sans libération de sous-produits.

Quelle approche pour la chimie macromoléculaire ?

Lorsque l'on ouvre un livre de chimie macromoléculaire, il commence traditionnellement par la description des réactions de polycondensation – plus particulièrement les polyestérifications et les polyamidifications, puis la polyaddition –, continue par la polymérisation radicalaire et la polymérisation ionique pour se terminer par la polymérisation des oléfines, souvent appelée catalyse de polymérisation. Ce plan peut présenter quelques problèmes pédagogiques :

- Débuter par la polycondensation est naturel dans la mesure où les étudiants sont *a priori* plus familiers de la réaction d'estérification. Cependant, pour le calcul des degrés de polymérisation, surtout en situation de non-stœchiométrie, la prise en compte des réactions d'équilibre limitant la longueur des chaînes vient très vite compliquer la situation. Cela est d'autant plus compliqué que l'on est en face de réactions qui diminuent le nombre de chaînes avec en parallèle une augmentation des longueurs de chaîne. L'expérience montre que la résolution de ce problème consiste à rechercher dans le polycopié la formule tenant compte de tous ces paramètres.

– On aborde ensuite la polymérisation en chaîne, en commençant par les réactions radicalaires. Le radical, avec son électron célibataire, est une entité qui reste le plus souvent quelque peu floue⁽¹⁰⁾. D'autre part, le radical primaire peut être issu d'un amorceur avec sa cinétique de décomposition. Enfin, la durée de vie des macroradicaux est très courte. On est donc face à un mélange plus ou moins complexe de réactions élémentaires aboutissant finalement à un mélange de chaînes de longueurs variables. La copolymérisation, avec ses problèmes de dérive de composition, ne simplifie pas le problème.

Il semble ainsi plus pédagogique d'aborder la chimie macromoléculaire par la polymérisation anionique, même si cela ne représente pas le plus gros tonnage en polymère (ce qui impliquerait de commencer par la synthèse des polyoléfines, probablement le processus le plus difficile à comprendre). Dans ce cas, le nombre de chaînes est défini par le nombre de molécules d'amorceur introduites initialement dans le milieu réactionnel et reste constant si l'amorçage est « instantané » et si les centres actifs ne sont pas désactivés par ailleurs.

Bien sûr, on aura auparavant présenté d'emblée les deux grandes classes de polymérisation (figure 7) de façon à établir les similitudes et surtout les différences (amorçage et croissance *via* des centres actifs dans un cas, réactivité intrinsèque dans l'autre...).

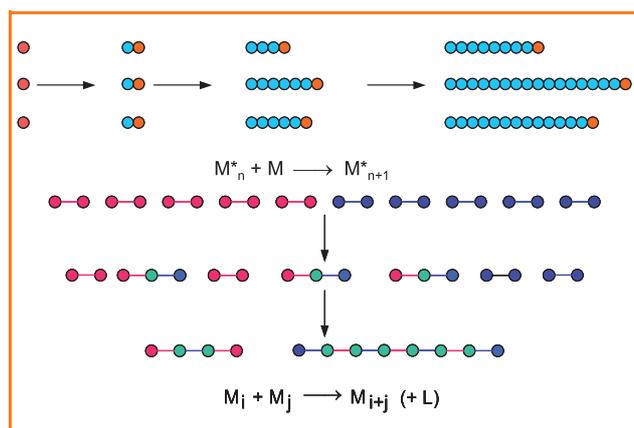


Figure 7 - Schéma comparatif des grandes chimies de polymérisation : polymérisation en chaîne (en haut) et polycondensation-polyaddition.

Polymérisation en chaîne

Schéma général

La figure 8 représente globalement la construction d'une macromolécule par polymérisation en chaîne, qui requiert tout d'abord une étape d'amorçage, suivie de nombreuses étapes de propagation. Cette construction s'arrêtera définitivement (destruction du centre actif par terminaison, transfert) ou temporairement (conversion totale en monomère, transfert réversible)...

La durée de vie des centres actifs est en relation directe avec leur réactivité (couplage ou dismutation très rapide dans le cas des radicaux très réactifs, absence de terminaison bimoléculaire lorsque les centres actifs sont des ions). Cette notion de durée de vie des centres actifs est probablement la plus importante à développer puisque toute la stratégie d'élaboration des chaînes repose sur cette donnée. La faisabilité des copolymères à blocs et de la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) repose sur cette idée.

Polymérisation anionique

La polymérisation anionique « vivante » avec amorçage instantané est probablement la réaction la plus facile à décrire et donc la plus adaptée pour aborder les différentes étapes de construction d'une macromolécule par polymérisation en chaîne⁽¹¹⁾. On prendra les exemples classiques de polymérisation du styrène amorcé par le BuLi et de l'oxyde d'éthylène amorcé par un alcoolate. On montre que la nature chimique du centre actif (carbanion ou alcoolate) est conservée.

On ne manquera pas ici de faire le lien avec le cours de chimie organique :

- Aptitude à la polymérisation anionique des monomères vinyliques : nécessité d'appauvrir la densité électronique de la double liaison par effet inducteur ou mésomère attracteur, et/ou stabilisation du centre actif par mésomérie ;
- Polymérisation par ouverture de cycle ; attaque du centre δ^+ ;
- Cas des méthacrylates qui sont des esters α,β -éthyléniques : par effet mésomère, on fait apparaître la densité électronique des atomes qui montre que le centre actif anionique réagira sur le carbone appauvri en électrons et non pas sur celui de la fonction carbonyle ;
- Influence des contre-ions : le cation peut influencer la régiosélectivité, voire inhiber la réaction de polymérisation ;
- Influence du solvant : dissociation des paires d'ions, influence sur la régiosélectivité.

On montre ainsi facilement que le degré de polymérisation moyen en nombre est égal au rapport du nombre de molécules polymérisées sur le nombre de chaînes⁽¹²⁾. Dans le cas d'un amorçage instantané, la distribution des masses molaires est décrite par la distribution de Poisson. On peut aussi voir le problème sous l'angle des monomères qui se distribuent sur un nombre constant de centres actifs (analogie avec la distribution de n objets dans m boîtes) : la distribution binomiale qui en résulte tend alors vers la distribution de Poisson.

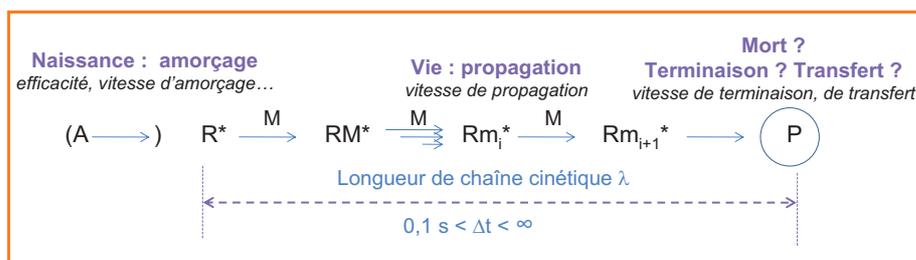


Figure 8 - Schéma général d'une polymérisation en chaîne.

La longueur cinétique est donnée par le nombre d'unités monomères incorporées dans la chaîne après la dernière étape de propagation. Le centre actif peut être encore ou non actif selon la chimie mise en œuvre (polymérisation ionique ou radicalaire).

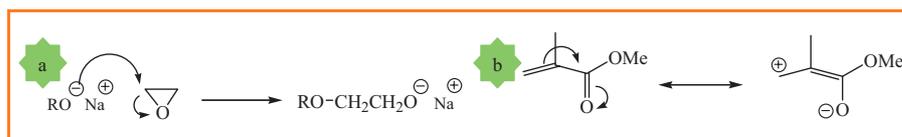


Figure 9 - Quelques aspects de la polymérisation anionique.

(a) Polymérisation des hétérocycles : l'ouverture du cycle redonne un centre actif de même nature chimique ; (b) La délocalisation des charges sur les esters α,β -éthyléniques explique pourquoi il est possible de polymériser ces monomères par voie anionique.

On peut alors montrer que dans le cas d'un amorçage non instantané, le degré de polymérisation moyen en nombre sera conservé en fin de réaction, mais l'indice de polymolécularité sera plus élevé par suite d'un échantillonnage de chaînes présentant une hétérogénéité plus grande en longueurs de chaîne.

Selon l'approfondissement que l'on désire donner à cette partie, on pourra alors introduire les notions de polymérisation vivante, avec le contrôle des masses molaires, ainsi que la possibilité de fonctionnaliser les extrémités de chaînes et d'obtenir des copolymères à blocs. Dans ce dernier cas, il conviendra de parler de l'influence de la réactivité du centre actif et de la hiérarchie à respecter dans l'introduction des monomères, en relation avec les valeurs des pK_b des carbanions et des alcoolates.

En ce qui concerne les lois cinétiques, il est aussi ici plus facile de montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport au monomère, moyennant certaines conditions. On pourra faire ici la distinction entre les constantes de vitesse de propagation k_p et de polymérisation $K^{(13)}$. Cette dernière peut se mesurer expérimentalement, ce qui permet d'en déduire la valeur de k_p :

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[A][M] = K[M]$$

Polymérisation cationique

La polymérisation cationique apporte un degré de complication supplémentaire dans la mesure où les cations sont des espèces beaucoup plus réactives que les anions. Cependant, la plupart des réactions mises en jeu sont déjà connues :

- L'amorçage par les acides de Brønstedt est facile à comprendre, mais la notion d'amorceur et de co-amorceur dans le cas des acides de Lewis⁽¹⁴⁾ demande un peu plus de temps. La comparaison avec les réactions de Friedel-Crafts est un bon moyen pour montrer que la réaction $AlCl_3 + RCl$ est déjà connue.
- L'orientation vers le carbocation le plus substitué est une règle bien connue.
- La transposition des carbocations peut entraîner des unités de répétition dont la structure est différente de celle attendue à partir de la structure du monomère (ex. du méthyl-3-butène et du β -pinène).
- Le problème de la réactivité du contre-ion et de son éventuelle influence sur l'arrêt des chaînes en croissance apporte aussi un élément de discussion intéressant. Un « gros » anion de structure symétrique, dont la charge est délocalisée par mésomérie (sulfate, perchlorate...) ou par effet inducteur attracteur (triflate) sera retenu de préférence à un anion plus nucléophile de type acétate ou chlorure.

L'introduction des réactions de transfert avec un monomère tel que l'isobutène, qui entraînent une limitation de la longueur de la chaîne, permet alors de souligner l'import-

tance de la température sur l'orientation du système lorsque l'on est en présence de réactions compétitives. Enfin, le problème des réactions d'équilibre propagation/dépropagation permettent de mettre en avant des cinétiques de polymérisation en chaîne qui divergent de l'ordre 1 (figure 11).

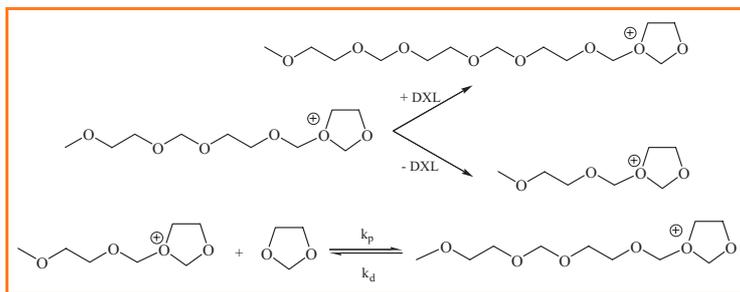


Figure 11 - Exemple de la polymérisation cationique du dioxolane (DXL). L'équilibre propagation/dépropagation entraîne une cinétique qui n'est plus d'ordre 1 : $-\frac{d[DXL]}{dt} = k_p[DXL][C^+] - k_d[C^+]$.

Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est l'exemple le plus difficile à conceptualiser dans la mesure où le produit final est le fruit de réactions successives indépendantes les unes des autres. On passe de la polymérisation anionique vivante évoquée ci-dessus, où toutes les chaînes sont amorcées simultanément et croissent sans réaction de terminaison, à un système plus complexe où l'amorçage se déroule dans le temps et où les chaînes subissent des réactions d'arrêt du fait de la grande réactivité des macroradicaux (alors que les centres actifs ioniques ne peuvent réagir l'un sur l'autre).

L'approche classique passe par la description d'un amorçage de type chimique (peroxyde, azoïque...) au cours duquel l'amorceur, ajouté dans le milieu réactionnel, se décompose en général selon une cinétique du premier ordre en radicaux primaires plus ou moins efficaces pour amorcer la croissance des chaînes. Une petite ambiguïté subsiste dans les termes employés puisque l'entité permettant l'amorçage de la chaîne au sens strict est bien le radical primaire issu de l'amorceur et non pas celui-ci, contrairement aux BuLi, acides sulfurique, triflique et autres composés qui amorcent directement les polymérisations ioniques. Dans la séquence décomposition de l'amorceur/amorçage, la vitesse d'amorçage est bien gouvernée par la vitesse de décomposition de l'amorceur chimique car c'est l'étape limitante. Cette étape n'existe plus dès lors que l'on utilise un amorçage de type redox (sel de Fenton...), thermique ou par rayonnement.

Il convient d'insister dès le départ sur la très courte durée de vie des centres actifs, généralement de l'ordre de la seconde, et donc du très faible temps nécessaire à la construction d'une chaîne par voie radicalaire⁽¹⁵⁾. De la compréhension de cette notion dépend la compréhension des idées de longueurs de chaîne instantanée (longueur cinétique λ) et moyenne, ainsi que de la dérive de composition dans les copolymères.

$$\lambda = \frac{\text{nombre d'unités monomères}}{\text{nombre de chaînes en croissance}} = \frac{V_p}{V_a}$$

avec $\lambda < \bar{X}_n < 2\lambda$.

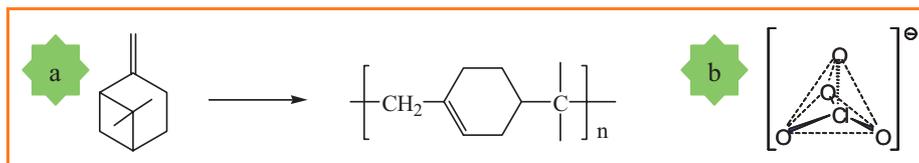


Figure 10 - Quelques aspects de la polymérisation cationique.

(a) La transposition des carbocations vers des espèces plus stables conduit à des unités de répétition dont la structure est parfois très différente de la structure initiale du monomère ; (b) Les contre-ions doivent avoir une nucléophilie suffisamment faible pour ne pas réagir avec le centre actif et terminer la croissance de la chaîne.

Afin de faire le lien avec les polymérisations anioniques, on indiquera que l'indice de polymolécularité est égal à 2 dans le cas d'une terminaison par dismutation et à 1,5 dans celui du couplage.

En ce qui concerne les réactions de transfert, même si celles-ci mettent fin à la croissance des chaînes, il convient de les distinguer des réactions de terminaison dans lesquelles deux centres actifs réagissent ensemble. Comme le nom l'indique, on a ici réaction de la chaîne en croissance avec une autre entité (autre molécule, solvant, polymère...) et transfert du centre actif vers cette entité. Ce type de réaction a déjà été abordé lors de la polymérisation cationique de l'isobutène. On soulignera les deux côtés du transfert, négatif lorsqu'on le subit (transfert sur solvant, monomère, polymère...), mais positif s'il est utilisé pour contrôler la polymérisation (abaissement des masses molaires, télomérisation, polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) par réaction réversible d'addition/fragmentation...).

Polymérisation par coordination

La polymérisation par coordination, en particulier celle des oléfines, est sûrement la partie la plus délicate à enseigner et il est difficile de faire passer les informations nécessaires sans que les étudiants ne décrochent. Cette partie est pourtant fondamentale tant par les mécanismes mis en jeu (au moins leurs principes) que par le tonnage des produits formés.

Tradition historique oblige, le plan du cours débute par la catalyse hétérogène Ziegler-Natta avec la polymérisation de l'éthylène, suivie aussitôt, voire en même temps, par la polymérisation du propylène selon le modèle de Cosse-Arlman, en expliquant que la « lacune » du système reste le basculement de la lacune pour obtenir du polypropylène isotactique. Bien entendu, il aura fallu parler auparavant des modèles cristallins de $TiCl_3$, de leur obtention, du positionnement des lacunes électroniques et de l'activation du catalyseur par un alkyl aluminium.

Si l'on considère maintenant que les deux principaux actes élémentaires de la réaction sont la coordination du monomère sur une lacune suivie de l'insertion de ce monomère dans une liaison Ti-C, il est peut être plus facile

d'aborder la polymérisation par coordination avec un exemple plus simple. Par exemple, la polymérisation de l' ϵ -caprolactone amorcée par l'isopropylate d'aluminium, bien que non catalysée, permet de mettre en évidence les notions de coordination et d'insertion du monomère.

Ces notions acquises, il sera plus facile d'étendre ces concepts à la polymérisation par coordination des oléfines, partant des modèles multi-site, mono- ou bimétalliques, hétérogènes et homogènes, pour aboutir à la catalyse par les métallocènes, mettant en avant la géométrie des catalyseurs pour expliquer la tacticité et leur influence sur les masses molaires⁽¹⁶⁾.

Copolymérisation

La copolymérisation est habituellement traitée juste après la polymérisation radicalaire car ce sont les copolymères faits par voie radicalaire qui sont les plus développés et on présente les copolymères à blocs comme une extension de la polymérisation anionique vivante. Il peut être plus intéressant de montrer que la faisabilité de tels copolymères dépend avant tout de la réactivité des monomères et des centres actifs, ainsi que de la durée de vie de ces derniers. On englobe ainsi la totalité des mécanismes de polymérisation en chaîne, ce qui donne une bonne occasion pour les rappeler.

Il est nécessaire d'insister en préambule sur le fait que les copolymères ne sont pas des alliages de polymères et que leurs propriétés sont totalement différentes de celles d'un mélange des deux homopolymères (par exemple, un poly(styrène-co-butadiène) aura des propriétés physiques totalement différentes d'un mélange de polystyrène et de polybutadiène). Sauf cas particulier, des polymères de nature différente sont rarement miscibles, d'où l'intérêt des copolymères (statistiques et à blocs).

On pourra aussi rappeler les différentes structures possibles des copolymères (statistiques, à blocs, branchés...).

Comment faire un copolymère statistique ?

Pour que les unités monomères soient distribuées dans la chaîne polymère, il faut que les centres actifs issus des monomères puissent réagir sur les monomères, et ce pendant la durée de vie de ces centres actifs. On comprend ainsi que si la voie radicalaire permet de faire « facilement » des copolymères statistiques, la voie ionique offre moins de possibilités dans ce domaine. La notion d'hétérogénéité de composition des copolymères est détaillée dans l'annexe II sur le site*.

Copolymères à blocs

On entend traditionnellement par copolymères à blocs des macromolécules constituées de deux ou trois blocs liées par une liaison covalente tels que poly(A)-b-poly(B) ou poly(A)-b-poly(B)-b-poly(A). Globalement, trois possibilités sont offertes pour les former (figure 13) :

- faire la synthèse des blocs à extrémité réactive et les raccrocher ;
- faire la synthèse du premier puis continuer par celle du second ;
- utiliser un amorceur difonctionnel.

L'un des inconvénients de la première approche réside en l'accrochage des deux blocs

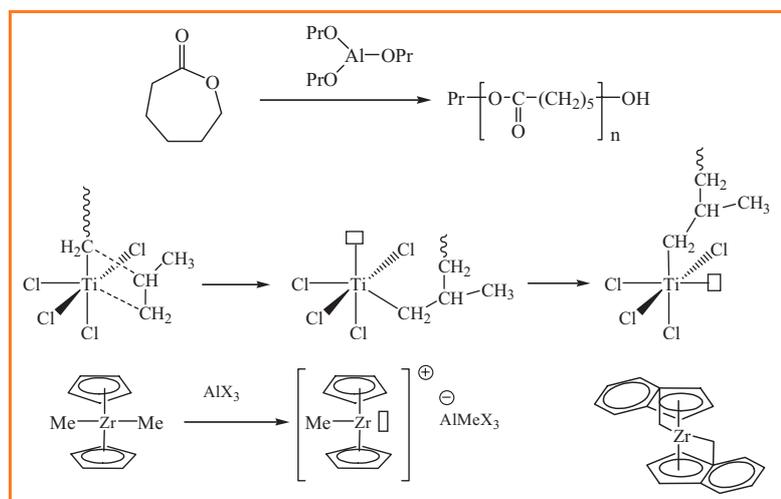


Figure 12 - Illustrations de la polymérisation par coordination : polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone amorcée par l'isopropylate d'aluminium, catalyse Ziegler-Natta, métallocènes.

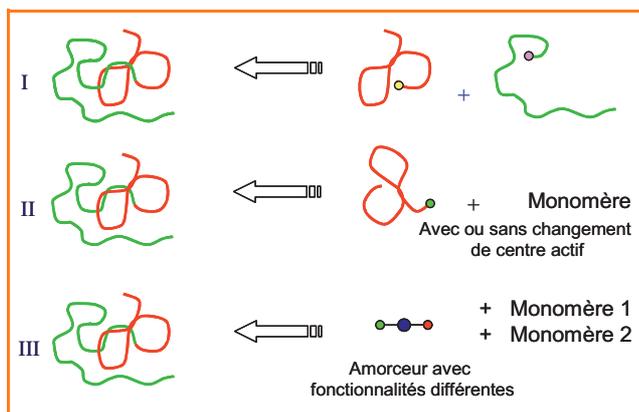


Figure 13 - Quelles stratégies pour la synthèse des copolymères à blocs ?

puisque les deux extrémités réactives doivent d'abord se rencontrer, tâche d'autant plus difficile que les blocs sont longs. Cela implique aussi la fonctionnalisation adéquate des extrémités. Dans la mesure du possible, la structure des blocs doit donc être contrôlée (degré de polymérisation, polymolécularité, extrémités réactives). Cette stratégie se rencontre plus souvent dans le domaine des chimies de polycondensation et polyaddition, avec l'utilisation possible d'agents de couplage, pour conduire à des copolymères multiblocs.

Le deuxième cas implique que l'extrémité active du premier bloc puisse amorcer la polymérisation du second bloc. Compte tenu de la durée de vie des radicaux, on comprend que la voie anionique constitue depuis longtemps le chemin privilégié pour accéder à de telles structures, puisque le centre actif n'est pas détruit en fin de conversion du premier monomère. Il convient alors de parler de la hiérarchie dans l'introduction des monomères, en relation avec la basicité des centres actifs. Toutefois, cette hiérarchie n'autorise pas toutes les structures possibles. Les développements récents de la PRC ouvrent la voie vers de nouveaux copolymères à blocs particulièrement intéressants.

La troisième approche repose avant tout sur la synthèse des amorceurs présentant la structure pertinente, par exemple une fonction ouvrant sur la PRC d'un bloc et une seconde fonction permettant la polymérisation par ouverture de cycle pour donner l'autre bloc.

Polycondensation-polyaddition

Les réactions de polycondensation-polyaddition mettent en œuvre des monomères porteurs de fonctions réactives qui réagissent rapidement les uns sur les autres pour donner des oligomères de petite taille, puis des chaînes de plus en plus longues, contrairement à la polymérisation en chaîne où les monomères réagissent successivement l'un après l'autre sur les centres actifs portés par les chaînes en croissance, et donc sont consommés individuellement tout au long de la réaction. Au cours du temps, on a donc de moins en moins de macromolécules, qui deviennent de plus en plus longues.

Le calcul du degré de polymérisation moyen et de la masse moyenne en nombre dans ce cas sont détaillés dans l'annexe III* sur le site.

Il est important de souligner quelques différences avec les polymérisations en chaîne :

- On considère ici que la totalité des monomères de départ participe à la structure des macromolécules⁽¹⁷⁾. On aura

donc dans tous les cas :

$$\bar{X}_n = \frac{\text{nombre d'unités monomère}}{\text{nombre de chaînes}} = \frac{N_0}{N_t}$$

- Les entités réactionnelles sont les fonctions portées par les molécules et non pas les molécules elles-mêmes. On parlera de conversion en groupes réactifs et non pas en monomères de départ.

Le problème consiste alors à dénombrer les chaînes. Une simple observation permet de simplifier notablement le calcul : les chaînes issues de monomères bifonctionnels (éventuellement en présence d'agents bloquants monofonctionnels) ont toutes deux extrémités. En conséquence, le nombre de chaînes sera égal à la moitié des extrémités. Il suffit donc de dénombrer les extrémités de chaînes, c'est-à-dire le nombre de fonctions n'ayant pas réagi (et éventuellement les structures issues de agents monofonctionnels). Cette considération permet de démontrer facilement la plupart des expressions relatives aux longueurs de chaînes.

On démontre ainsi très facilement la relation $\bar{X}_n = \frac{1}{1-p}$

obtenue en conditions stœchiométriques pour une conversion p en fonctions et les relations dérivées dans le cas de formulations non stœchiométriques, pour des conversions incomplètes, avec des agents bloquants...

Par exemple, cas d'une réaction en conditions non stœchiométriques, très utilisée pour contrôler non seulement le degré de polymérisation, mais aussi la structure chimique des extrémités de chaîne : soit un système constitué de x_0 monomères de type A-A et y_0 monomères de type B-B avec $r = x_0/y_0 < 1$.

- Les fonctions B étant en excès se retrouveront donc en extrémité de chaîne.

- Les $2x_0$ fonctions A réagiront avec la même quantité $2x_0$ de fonctions B. Il restera donc $2(y_0 - x_0)$ fonctions B en fin de chaîne, soit $(y_0 - x_0)$ chaînes.

- Le degré de polymérisation sera donc égal à :

$$\bar{X}_n = \frac{N_0}{N_t} = \frac{y_0 - x_0}{y_0 - x_0} = \frac{1+r}{1-r}$$

Extensions possibles

Une extension intéressante consiste à présenter les résines polyester insaturés, qui permettent de montrer un exemple de formation d'un prépolymère à partir d'un diol et d'un mélange d'anhydrides maléique et phtalique, de discuter de l'influence du rapport maléique/phtalique sur la rigidité de ce polymère, puis de mettre en évidence la réticulation par copolymérisation radicalaire avec le styrène, solvant de prépolymère, avec les doubles liaisons des unités maléate des chaînes polyester.

Par ailleurs, plusieurs réactions de polycondensation et polyaddition utilisent des prépolymères à extrémités diol ou diacide comme « monomères » de départ pour les polyesterifications, polyuréthanes... Cet ordre de présentation permet d'introduire directement ces prépolymères et de profiter de l'opportunité pour rappeler brièvement leurs méthodes de synthèse.

En guise de conclusion

La chimie macromoléculaire a la chance d'exister, non seulement pour faire de belles structures plus ou moins sophistiquées, mais aussi pour faire des matériaux et des produits dont les propriétés finales vont dépendre de

l'habilité du chimiste à assembler les unités de base. La chimie macromoléculaire couvre ainsi tous les domaines de la chimie, de la synthèse du monomère à l'élaboration du matériau final, en passant par la physico-chimie. On peut établir certaines relations structures chimiques/propriétés physiques et mécaniques et montrer pourquoi on utilisera tel polymère plutôt qu'un autre pour une application donnée. Il est facile de montrer l'implication des polymères dans la vie de tous les jours et comment le chimiste peut à loisir moduler les propriétés et donc les applications.

Remerciements

Ce texte a été revu et commenté par plusieurs membres de la Commission Enseignement du GFP, Bernadette Charleux, Sylvie Boileau, Alain Fradet, Laurent Fontaine, Jean-Luc Six et Henri Cramail. Qu'ils en soient tous vivement remerciés.

Bibliographie

En dehors des ouvrages édités par le GFP issus des différents stages pédagogiques, nous proposons ici une liste de quelques ouvrages français ciblés par le GFP, axés principalement sur la chimie macromoléculaire ou constituant une bonne introduction aux matières plastiques.

- Fontanille M., Gnanou Y., *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod, **2005**.
- Maréchal E., Mercier J.-P., *Traité des matériaux tome 13 : Chimie des polymères. Synthèses, réactions et dégradations*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, **1996**.
- Deterre R., Froyer G., *Introduction aux matériaux polymères*, Tec & Doc Lavoisier, **1997**.
- Boudet A., *Voyage au cœur de la matière plastique*, CNRS Éditions, **2003**.
- Trotignon J.-P., Verdu J., Dobraczynski A., Piperaud M., *Matières plastiques. Structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation*, Afnor Nathan, **2006**.
- Bartholin M., Hamaide T., *Exercices et problèmes de chimie macromoléculaire*, Tec & Doc Lavoisier, **1999**.
- Halary J.-L., Lauprêtre F., *De la macromolécule au matériau polymère. Synthèse et propriétés des chaînes*, Belin, **2006**.

Notes

- * **Annexes** : les documents complémentaires à cet article sont téléchargeables librement (format pdf) sur le site www.lactualitechimie.org, page liée à l'article.
- (1) Un cours de chimie macromoléculaire fait appel non seulement à la chimie descriptive avec ses formules de molécules, mais aussi à la chimie physique (cinétique, thermodynamique...) avec ses équations. Il est donc encore plus impératif dans notre discipline de montrer comment « raccrocher les wagons ».
 - (2) Ce texte est en quelque sorte le résumé d'un chapitre du prochain livre édité par la Commission Enseignement du GFP suite au stage pédagogique de juin 2006 consacré aux grands procédés de polymérisation.
 - (3) Recommandations 1996 de la Commission de la nomenclature macromoléculaire. Traduction française par la Commission Enseignement du GFP.

- (4) Dans la mesure du possible, nous adopterons ici la nomenclature et les notations recommandées par le GFP. Ainsi, le degré de polymérisation est noté X plutôt que DP.
- (5) L'erreur habituelle consiste à confondre unité monomère et unité constitutive, ce qui ne pose pas de problème lorsque l'on considère les macromolécules telles que le polystyrène (PS), le PVC, le polypropylène (PP)... pour lesquelles le degré de polymérisation est égal au « n » de la formule chimique, mais devient faux dans le cas des chimies de polycondensation et polyaddition.
- (6) Cette dénomination de « plastiques » et « matières plastiques » vient de la propriété de plasticité caractéristique de beaucoup de matériaux polymères qui peuvent être déformés à volonté sous l'effet de la température (la notion de température est ici relative : certaines matières plastiques sont déformables à température ambiante).
- (7) Normes ISO 472 (novembre 1999) et NF EN ISO 472 (janvier 2002) Plastiques.
- (8) Signalons la difficulté pour faire comprendre la différence entre température de fusion des systèmes cristallins organisés et température de transition vitreuse des systèmes amorphes. La température de transition vitreuse de 100 °C du polystyrène est trop souvent perçue comme une température de fusion puisque ce matériau est solide à la température ambiante !
- (9) L'usage a consacré le terme « thermodurcissable », ce qui « chimiquement parlant », peut apparaître impropre puisque l'on met en œuvre une formulation thermodurcissable qui conduit après réaction de réticulation à un matériau thermodurci. On trouve aussi le terme « élastomère » pour des matériaux faiblement réticulés (par exemple, des chaînes de masse molaire élevée présentant de faibles interactions interchaînes que l'on a ensuite faiblement réticulé, de l'ordre d'une liaison chimique pour dix motifs) par opposition aux matériaux thermodurcis plus fortement réticulés (une réticulation pour dix motifs en moyenne).
- (10) On observe que le radical, électron libre non apparié dans une liaison chimique, fait souvent peur ! Cet électron porteur d'une charge négative peut donner lieu à des radicaux neutres ou chargés (anion-radical par ex.). Il importe donc de reprendre la structure de Lewis mettant en évidence la répartition électronique autour d'un atome.
- (11) Les notions de polymérisation « vivante » et d'amorçage instantané ne seront bien sûr pas abordées directement, mais précisées ultérieurement si nécessaire.
- (12) L'amorçage par des composés tels que le naphthalène sodium entraîne un facteur 2 dans la formule si l'on tient compte de la concentration en amorceur (deux molécules d'amorceur pour une chaîne).
- (13) On peut profiter de l'occasion pour refaire les équations aux dimensions et déterminer les unités de k_p et K .
- (14) C'est l'occasion rêvée de reparler du remplissage des couches électroniques pour faire apparaître la lacune électronique des acides de Lewis.
- (15) Le temps nécessaire pour la croissance d'une chaîne est donc ici beaucoup plus faible que la durée « pratique » de la polymérisation, contrairement à la polymérisation anionique avec amorçage instantané où durée de polymérisation et temps de croissance sont identiques.
- (16) L'addition de groupements encombrants gêne la libre rotation autour de l'atome de Zr et conduit à un polymère partiellement régulier. Dans le cas du blocage total de la libre rotation par l'établissement d'un lien rigide (complexe ansa), le catalyseur devient stéréospécifique.
- (17) On considère toutes les molécules présentes, même les monomères de départ n'ayant pas encore réagi au moins une fois, alors qu'en polymérisation en chaîne, on tient compte de la conversion en monomère, c'est-à-dire du monomère ayant effectivement réagi. Dans ce cas, le degré de polymérisation des monomères est égal à 1, en accord avec la relation $X_n = 1/(1-p) = 1$ pour une conversion nulle.



Thierry Hamaide

est professeur à l'Université de Lyon 1*.

* Ingénierie des Matériaux Polymères, Laboratoire des matériaux polymères et biomatériaux (LMPB), Université de Lyon 1, 69622 Villeurbanne Cedex.
Courriel : thierry.hamaide@univ-lyon1.fr

« Comment ça marche ? »

Agroalimentaire, carburants, colles, cosmétiques, matériaux, peintures, pharmacie, produits d'entretien...

La rubrique de L'Actualité Chimique qui répond à vos questions sur la chimie de votre quotidien.

Proposez-nous vos sujets, vos projets d'articles...

Coordinatrice de la rubrique : Véronique Nardello-Rataj (Université de Lille)

Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr - Tél./fax : 03 20 33 63 69.



Propriétés électriques et optiques des polymères

André Moliton

Les propriétés électriques et optiques correspondent aux propriétés respectivement mises en évidence soit dans le domaine des fréquences hertziennes (la limite étant conventionnellement fixée vers 3 000 GHz, fréquence correspondant plus précisément aux propriétés infrarouges), soit dans le domaine optique, c'est-à-dire essentiellement le domaine du visible, auquel on adjoindra l'ultraviolet où les mécanismes d'interaction des matériaux avec les ondes électromagnétiques relèvent des mêmes processus.

De façon classique, à la suite d'un signal électromagnétique, la réponse des matériaux en général et des polymères en particulier se fait par un mécanisme de polarisation spécifique à chaque domaine de fréquence du champ d'excitation et en relation avec la nature des charges dans le polymère (charges liées, plus ou moins libres, charges ioniques, dipolaires...). En partant du principe de la vie courante « qui peut le plus peut le moins », le déplacement des charges induit par l'excitation sera la résultante du déplacement de toutes les charges lorsque l'excitation sera faite par un champ continu. En effet, ce dernier laisse le temps à tous les types de charge de se déplacer (aussi bien les électrons très mobiles qui peuvent suivre des champs de très haute fréquence que les charges très lentes et par exemple liées au réseau), alors qu'un champ de haute fréquence ne peut déplacer que les entités très mobiles, les autres entités (dipôles, charges liées au réseau) ne pouvant pas suivre les variations trop rapides du champ électrique, si bien que leur contribution à la polarisation est alors nulle. Finalement, en se plaçant à des fréquences si élevées qu'aucune charge constituant la matière ne puisse suivre le champ électrique, la matière se comporte au niveau électrique comme le vide, et sa permittivité diélectrique relative pour de telles fréquences ($> 10^{20}$ Hz) est égale à 1. En partant de cette valeur origine, on peut donner par une sommation appropriée la valeur de la permittivité à une fréquence donnée, dont l'évolution autour de cette fréquence permet de préciser les propriétés du matériau dans le domaine électromagnétique considéré.

En fait, l'approche classique de la polarisation permet de décrire de façon satisfaisante les propriétés électriques/diélectriques des polymères, alors qu'une approche plus fine doit être menée pour décrire les propriétés optiques.

On considèrera alors au niveau des applications le cas des polymères π -conjugués dont les propriétés optiques seront plus approfondies ; leur exploitation dans le domaine de l'affichage est déjà passée au stade commercial, alors que leur usage dans les cellules solaires n'en est qu'au stade de la recherche-développement. Avant de présenter les caractéristiques électriques et optiques de ces polymères π -conjugués qui font appel à des théories plus élaborées, nous décrirons les grandes lignes du comportement des polymères dans le champ électromagnétique à partir des théories classiques.

Propriétés électriques et optiques en théorie classique

Étude de la polarisation

De façon globale, on peut considérer que la polarisation – soit le moment dipolaire par unité de volume – résultante d'un polymère, sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} , est la somme de toutes les composantes de polarisation susceptibles d'apparaître dans le milieu (polarisation à l'interface, dipolaire, ionique et électronique), selon la formule :

$$\vec{P}_{\text{Totale}} = \vec{P}_{\text{interface}} + \vec{P}_{\text{dipolaire}} + \vec{P}_{\text{ionique}} + \vec{P}_{\text{électronique}} \quad (1)$$

avec $\vec{P}_{\text{interface}} = \varepsilon_0 \chi_{\text{int}} \vec{E}$, $\vec{P}_{\text{dipolaire}} = \varepsilon_0 \chi_{\text{dip}} \vec{E}$, $\vec{P}_{\text{ionique}} = \varepsilon_0 \chi_{\text{ion}} \vec{E}$, $\vec{P}_{\text{électronique}} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E}$ (ε_0 étant la permittivité diélectrique absolue et χ la susceptibilité diélectrique), on a :

$$\vec{P}_{\text{Totale}} = \varepsilon_0 (\chi_{\text{int}} + \chi_{\text{dip}} + \chi_{\text{ion}} + \chi_e) \vec{E} = \varepsilon_0 \chi_{\text{Tot}} \vec{E}$$

La susceptibilité diélectrique totale apparaît, elle aussi, comme la somme des différentes composantes qui la constituent :

$$\chi_{\text{Tot}} = \chi_{\text{int}} + \chi_{\text{dip}} + \chi_{\text{ion}} + \chi_e \quad (2)$$

De même, en utilisant la relation générale $\vec{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) \vec{E}$, on obtient (avec $\chi = \varepsilon_r - 1$) :

$$\varepsilon_{r\text{Tot}} = \varepsilon_{r\text{int}} + \varepsilon_{r\text{dip}} + \varepsilon_{r\text{ion}} + \varepsilon_{r\text{e}} \quad (3)$$

On se limitera ici à l'étude des phénomènes linéaires, pour lesquels la susceptibilité χ (ou la permittivité diélectrique absolue ε ou relative ε_r) est indépendante de l'intensité du champ électrique \vec{E} . Dans le cas contraire où $\chi = \chi(E)$, on a un comportement qui peut être du type ferroélectrique (dans le domaine électrique), ou qui correspond aux aspects de l'optique non linéaire que l'on n'abordera pas dans cet exposé (effet Pockels ou effet Kerr par exemple).

La loi d'évolution de la susceptibilité ou de la permittivité dans chaque domaine du spectre électromagnétique est obtenue à partir de l'étude du mouvement des charges (constituant le polymère) sous l'influence du champ appliqué et de leurs forces d'interaction avec le polymère, celles-ci dépendant de la nature des charges.

Contribution des charges reliées au milieu par une force de rappel et subissant des forces de frottement

Le mouvement \vec{r} des charges polymères, sous l'action d'un champ \vec{E} et subissant des forces de rappel et de

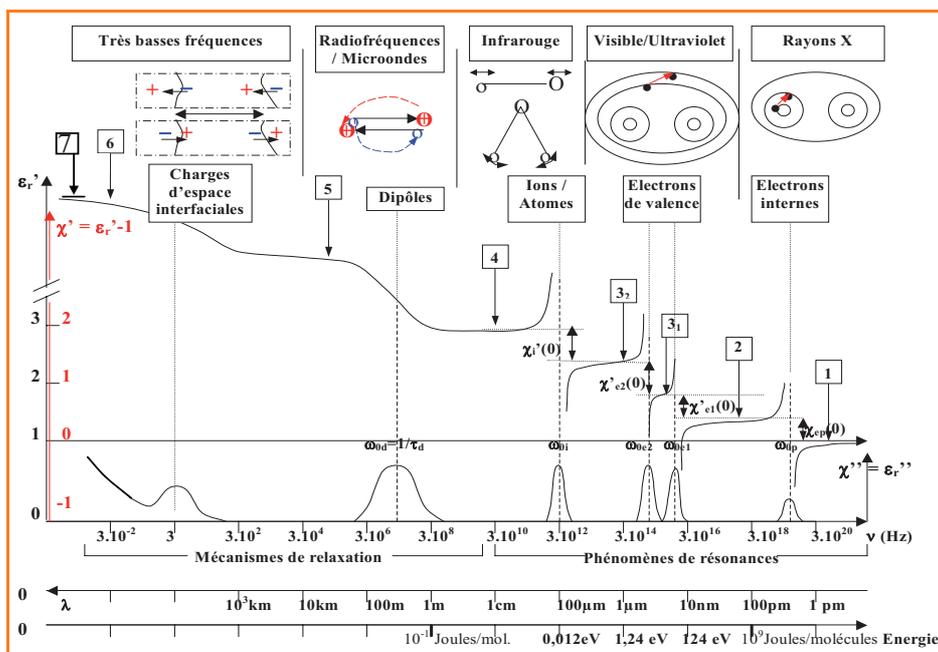


Figure 1 - Réponse générale d'un polymère dans le spectre des fréquences d'un champ électromagnétique.

frottement, peut être déterminé à partir de l'équation fondamentale de la dynamique. On peut ensuite calculer les dérivées première et seconde de la susceptibilité χ' et χ'' (encadré 1), permettant d'établir un diagramme représentant la réponse du polymère sous l'action d'un champ électrique \vec{E} , en fonction de la fréquence de ce dernier (figure 1, régions 2,3 et 4).

La polarisation peut, pour sa part, être exprimée en fonction du déplacement des charges \vec{r} . En effet, déplacer une charge q de \vec{r} , ou appliquer un dipôle de moment $\mu = q\vec{r}$, conduit au même état physique, comme on peut le constater sur la comparaison des deux transformations décrites dans la figure 2.

Contribution des électrons

Une contribution peut être apportée par les électrons de valence, chaque type apportant sa propre contribution, caractérisée en particulier par une valeur de ω_{0e} (notation de ω_0 pour les électrons) différente, que l'on notera ω_{0ei} . Cependant, une structure fine apparaît autour de chaque valeur ω_{0ei} à cause de l'intervention de l'énergie de vibration du système atomique (énergie certes plus faible mais elle-même excitée aux énergies électroniques). Aussi cette théorie classique ne rend pas compte directement de la structure fine des spectres aux fréquences UV-visibles que l'on présentera par la suite (avec les systèmes conjugués) et qui font intervenir des règles de sélection que seule la mécanique quantique permet de préciser. La figure 3 donne à titre d'exemple le spectre UV-visible de la molécule de benzène, où l'on peut voir les raies associées à la structure fine vibrationnelle.

Contribution des noyaux atomiques

D'autre part, les liaisons internucléaires introduisent les fréquences propres d'absorption, que l'on notera ω_{0i} , et qui dépendent de la masse des atomes. La quantification des vibrations dans le modèle quantique, plus élaboré, conduit à la définition des spectres de vibration dont la position

des raies est caractéristique des atomes (ou groupes d'atomes) constituant le polymère ; là encore, la théorie classique est insuffisante pour rendre compte de ce comportement.

Absorption dipolaire et interfaciale

Les groupements polaires des macromolécules peuvent être orientés par le champ électrique ; mais compte tenu de leur taille et de leur masse, les dipôles associés ne peuvent suivre que les champs électriques dont les fréquences appartiennent au domaine des radiofréquences (figure 1, régions 5 et 6). À titre d'exemple, le cas du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) est développé dans l'annexe I* accessible librement sur le site.

Lorsqu'on diminue la fréquence, et dans des systèmes hétérogènes (composites par exemple), des charges lentes (éventuellement liées à des impuretés) peuvent migrer vers les

Encadré 1

Calcul des composantes de la susceptibilité

Si des charges q (de masse m) sont reliées au milieu (à leur position d'équilibre) par une force de rappel et si des forces de frottement apparaissent (cas des polymères suffisamment denses) suite aux mouvements induits par un champ électrique, l'équation fondamentale de la dynamique s'écrit :

$$\vec{F} = \vec{F}_{\text{Coulomb}} + \vec{F}_{\text{rappel}} + \vec{F}_{\text{frottement}} = q\vec{E} - k\vec{r} - m\Gamma \frac{d\vec{r}}{dt} = m \frac{d^2\vec{r}}{dt^2}$$

avec $\Gamma = \frac{1}{\tau}$, τ étant le temps de relaxation du mouvement des charges q , et $k = m\omega_0^2$, avec ω_0 , la fréquence du mouvement des charges q .

D'où l'équation différentielle (en faisant intervenir les grandeurs complexes suite à l'écriture du champ sous la forme $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$) :

$$\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{d\vec{r}}{dt} + \omega_0^2 \vec{r} = -\frac{e}{m} \vec{E}$$

La recherche de la solution en régime forcé sous la forme $\vec{r} = \vec{r}_0 e^{i\omega t}$ conduit à la détermination du déplacement des charges dans les polymères :

$$\vec{r}_0 = \frac{q}{m[(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega]} \vec{E}_0$$

En appelant n la densité des charges déplacées, on a donc pour expression en grandeurs complexes de la polarisation :

$$\vec{P} = n(\vec{\mu} = nq\vec{r})$$

L'identification avec l'expression de la polarisation en fonction de la susceptibilité ou de la permittivité $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E}$

permet d'obtenir (avec $\epsilon_r = \epsilon_r' - i\epsilon_r''$ et $\omega_p^2 = \frac{nq^2}{\epsilon_0 m}$) :

$$\begin{cases} \chi' = (\epsilon_r' - 1) = \omega_p^2 \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} & (4) \\ \chi'' = \epsilon_r'' = \omega_p^2 \frac{\omega \Gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} & (5) \end{cases}$$

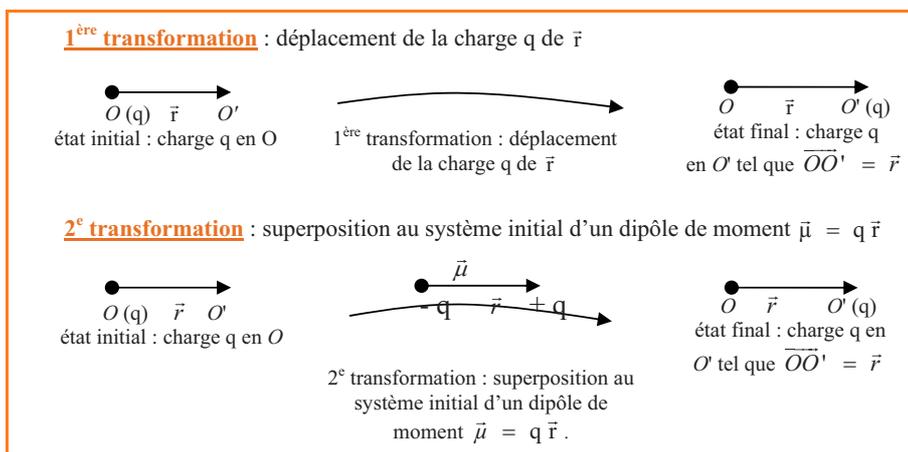


Figure 2 - Lien entre la polarisation d'un dipôle et le déplacement d'une charge q.

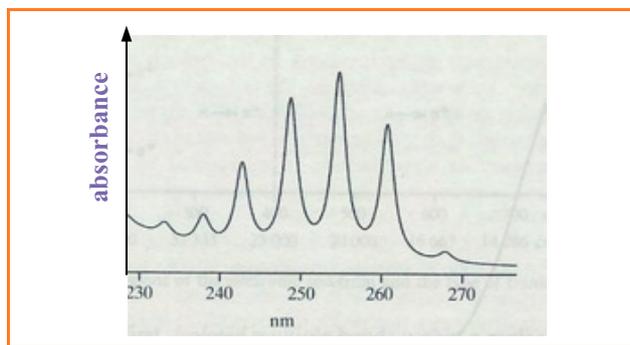


Figure 3 - Structure fine vibrationnelle du benzène.

jointes de grain du système (région 6 de la figure 1). Ainsi, avec des charges de signes opposés de part et d'autre de l'interface, on crée un dipôle dit interfacial, caractérisé par des courbes de permittivité de forme semblable à celles décrivant la relaxation dipolaire, mais avec une absorption (valeur de ϵ'') renforcée vers les très basses fréquences.

Contribution très basse fréquence de charges libres/pseudo libres [1]

Pour un tel diélectrique (région 7 de la figure 1) [milieu polaire (apportant une contribution ϵ_{dip} à la permittivité), avec charges libres résiduelles telles que la conductivité associée γ_0 indépendante de la fréquence, soit de la forme $\gamma_0 = \omega \epsilon''_l$], la permittivité diélectrique est : $\underline{\epsilon} = \epsilon' - i \epsilon'' = \epsilon' - i (\epsilon''_l + \epsilon''_{dip})$. On peut ainsi écrire :
 - soit : $\underline{\epsilon} = \epsilon' - i (\epsilon''_{dip} + \epsilon''_l)$, d'où, avec des pertes diélectriques de type absorption dipolaire Debye :

$$\underline{\epsilon} = (\epsilon' - i \epsilon''_{dip}) - i \epsilon''_l = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau} - i \frac{\gamma_0}{\omega}$$

$\epsilon'' = f(\epsilon')$ n'est plus un cercle mais présente la forme tracée sur la figure 4,

- soit $\epsilon'' = \epsilon''_l + \epsilon''_{dip}$. Si les pertes diélectriques sont modélisées selon la théorie de Debye, on a :

$$\epsilon'' = \frac{\gamma_0}{\omega} + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

Le tracé de $\log \epsilon''$ en fonction du logarithme de la fréquence permet de distinguer facilement la conductivité alternative associée à la relaxation dipolaire (des charges

liées de façon plus générale) de la conductivité due aux charges libres (figure 5).

Cas des polymères π -conjugués

Structure électronique

De la façon la plus simple, un système est dit conjugué lorsqu'il est constitué par un ensemble alterné de simples et de doubles liaisons. Chaque atome de carbone d'un tel système conjugué a trois voisins, avec lesquels il forme trois liaisons σ équivalentes provenant de l'hybridation trigonale sp^2 . La quatrième orbitale de valence du carbone, $2p_z$, est perpendiculaire au plan des liaisons σ . C'est le recouvrement latéral de ces orbitales atomiques $2p_z$ qui donne naissance aux liaisons π (figure 6).

En fait, le recouvrement entre C_1 et C_2 d'une part et entre C_3 et C_4 d'autre part est prépondérant (localisation des doubles liaisons), mais le recouvrement entre C_2 et C_3 n'est pas négligeable (délocalisation) ; cela conduit à une définition améliorée selon laquelle un système conjugué est un ensemble d'atomes qui a des orbitales p qui se recouvrent latéralement.

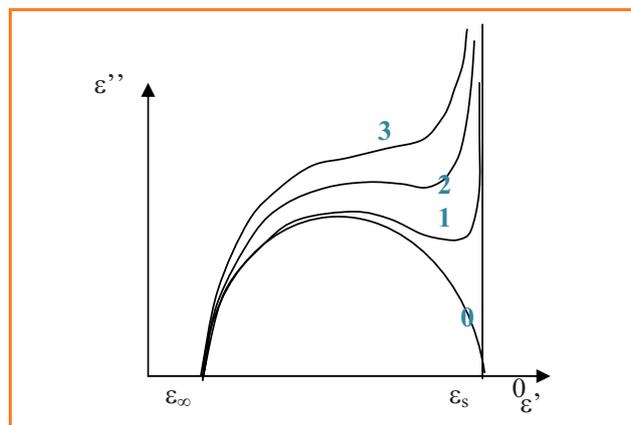


Figure 4 - Influence de la conductivité continue (avec $\gamma_{03} > \gamma_{02} > \gamma_{01} > \gamma_{00}$) sur le diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$.

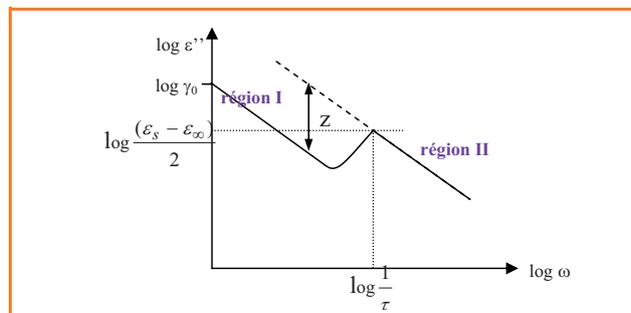


Figure 5 - Représentation de $\log \epsilon'' = f(\log \omega)$ permettant de séparer la région I (conductivité par charges libres) de la région II (ADD).

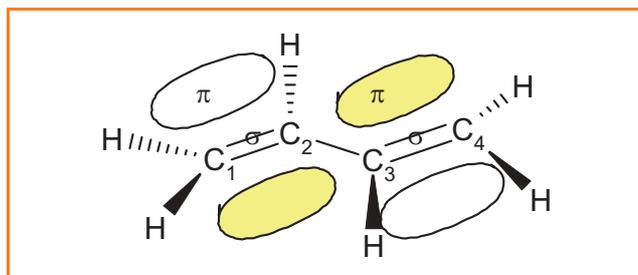
Figure 6 - Système π -conjugué.

Schéma de bande

La forme du schéma de bande peut être établie ici dans le cadre des milieux unidimensionnels périodiques ; on se place dans le cas de la liaison forte (liaison covalente intramoléculaire) qui convient le mieux aux milieux organiques (les liaisons intermoléculaires ne sont pas considérées pour l'instant à ce stade du raisonnement qui ne fait intervenir qu'une chaîne isolée). Les recouvrements entre orbitales π étant plus faibles qu'entre orbitales σ , les écarts énergétiques $\pi - \pi^*$ sont plus faibles que les écarts $\sigma - \sigma^*$. On limite ainsi l'étude des bandes à celles issues des orbitales moléculaires $\pi - \pi^*$ et qui correspondent aux bandes HOMO (pour « highest occupied molecular orbital ») et aux bandes LUMO (pour « lowest unoccupied molecular orbital ») ; ces bandes sont donc en fait les analogues des bandes de valence (BV : dernière bande pleine) et de conduction (BC : première bande vide ou très partiellement occupée) traditionnellement introduites en physique du solide avec le schéma de bande de la liaison faible. La figure 7 présente le schéma de bande d'un polymère π -conjugué, tel que le polyparaphénylène $-(C_6H_4)_n-$ (PPP), dont l'étude des niveaux d'énergie est détaillée dans l'annexe II*, avec une comparaison avec le benzène.

Charges et niveaux polaroniques associés

Toute charge supplémentaire génère des niveaux excités. Les charges peuvent être introduites :

- soit de façon unipolaire pour correspondre à l'introduction d'un seul type de charge (électron ou trou). Dans le cas des polymères π -conjugués, cela correspond typiquement à la réduction (dopage de type n) ou à l'oxydation (dopage de type p) par transfert de charge lors d'un dopage chimique par exemple, ou à l'aide d'un effet de champ ;
- soit lors de la génération de paires électrons-trous par photoexcitation (photoluminescence) ou par double injection aux électrodes (électron à la cathode et trou à l'anode qui migrent ensuite l'un vers l'autre : électroluminescence).

L'effet de charges supplémentaires est étudié dans le cas du PPP dans l'annexe III*.

Propriétés de transport et propriétés optiques

Transport électronique

Au point de vue des mécanismes de transport par polarons**, nous nous limiterons à dire qualitativement que le polaron doit surmonter la barrière de potentiel associée au puits de potentiel creusé par le porteur suite à la déformation du réseau qu'il a induite ; trois mécanismes de transport différents peuvent être alors envisagés en fonction du domaine de température considéré. À haute température, la mobilité est thermiquement activée : $\mu = \mu_0 e^{-U/kT}$, avec U variant selon les différents modèles.

La conductivité peut elle-aussi être considérée comme thermiquement activée dans un modèle (trop) simple : $\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E/kT}$.

Dans un modèle plus élaboré, particulièrement valable à des températures modérées, on peut considérer :

- que le saut au plus proche voisin est peu probable lorsque la différence d'énergie entre les deux niveaux A et B immédiatement voisins est trop grande ;
- que les sauts les plus probables se feront à une distance optimisée en fonction de la faible valeur d'énergie entre deux états A et B non proches voisins. C'est la loi VRH du saut dit à distance variable, qui donne pour la conductivité : $\sigma = \sigma_0 e^{-(T/T_0)^\gamma}$, avec $\gamma = [1/(d + 1)]$, i.e. $\gamma = 1/4$ à 3D, $\gamma = 1/3$ à 2D, et $\gamma = 1/2$ à 1D.

La loi la plus générale pour la résistivité a été obtenue par Zabrodskii (1984) : $\rho = BT^{-m} e^{(T_0/T)^x}$, avec $(T_0/T)^x = (T_0^x T^{1-x})/T = \varepsilon(T)/T$, tel que :

- quand $x = 1$, $\varepsilon(T) = T_0 = \text{constante}$, le régime est simplement activé : $\rho = \rho_0 e^{\Delta E/kT}$, avec $\Delta E = k T_0$;

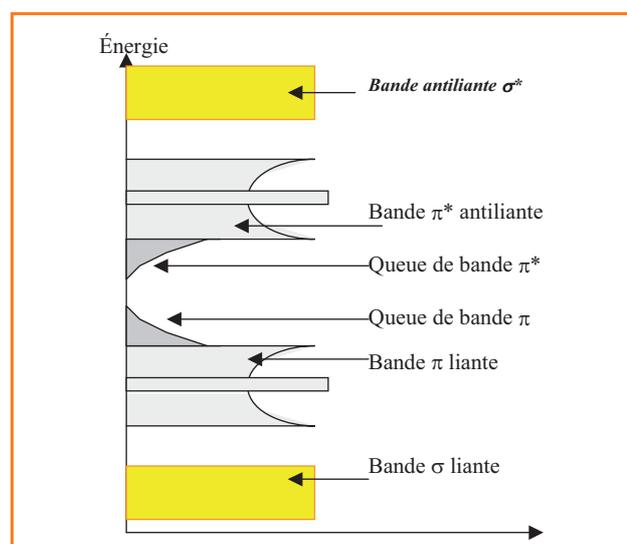
- quand $x = 1/4$, $\varepsilon(T) = (T_0^x T^{3/4}) \rightarrow \varepsilon(T)$ décroît avec $T \rightarrow$ VRH ;
- $x = 1/2$ a été obtenu dans le modèle du polaron transverse, le modèle granulaire de Sheng ainsi que par Efros-Shklovskii dans un modèle où interviennent les effets coulombiens.

Dans les milieux intrinsèques étudiés (et donc de faible conductivité), le transport est en fait soit conditionné par les lois d'injection des porteurs aux électrodes (émission thermoélectronique, par effet de champ, par effet tunnel), soit gouverné par une loi (avec plusieurs variantes) dite de type SCL (pour « space charge limited » current) établie initialement par Mott et Gurney dans le cas des isolants ; cette loi correspond à un courant de saturation limité en volume par la charge d'espace qui apparaît au voisinage des électrodes lors d'un contact pratiquement ohmique.

Propriétés optiques

De façon générale, les propriétés optiques sont gouvernées par :

- les niveaux d'énergie dans les puits quantiques décrivant l'énergie potentielle des molécules/macromolécules à l'état fondamental et excité ;

Figure 7 - Schéma de bande résultant pour un polymère π -conjugué.

- les règles de sélection qui conditionnent les transitions permises entre les niveaux quantiques.
- De façon plus précise, on peut dire que :
- après excitation, la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ est accompagnée d'un changement de la distribution électronique qui elle-même induit un changement des forces et des distances d'équilibre entre atomes voisins (en approximativement 10^{-13} s) ;
 - les transitions entre états électroniques fondamental et excité (en 10^{-15} s) sont beaucoup plus rapides que les réarrangements de structure des atomes (10^{-13} s), si bien que les transitions sont verticales dans le diagramme de configuration (principe de Franck et Condon) (figure 8) ;

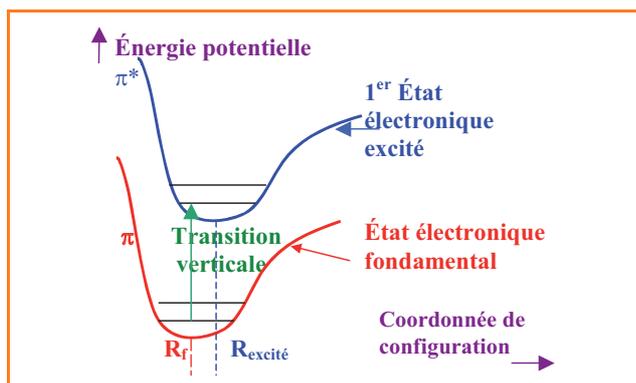


Figure 8 - Configuration électronique de l'état fondamental et excité.

- l'énergie des transitions électroniques dépend des valeurs des coordonnées de configuration et des niveaux de vibration ;
- sur le plan de l'intensité des transitions, ce sont les règles de sélection qui déterminent la forme des spectres d'absorption et d'émission.

Ces règles sont obtenues dans l'approximation de Born-Oppenheimer (vitesse noyaux \ll vitesse électrons) et avec le couplage Russell Saunders (faible énergie de couplage spin orbite). Le résultat est que :

- les états initial et final sont de parité opposée (ce qui est le cas des orbitales π et π^*) ;
- les raies sont d'autant plus intenses qu'il y a un fort surcassement entre les fonctions d'onde de vibration de l'état initial et de l'état final (facteur de Franck et Condon), ce qui produit une large bande d'absorption ou d'émission (polychromatique) ;
- les états de spin (des états initial et final) sont identiques : S se conserve lors de la transition et les transitions entre états singulet ($S = 0$) et triplet sont interdites.

La statistique de spin indiquant qu'il y a trois fois plus d'états triplets ($M_S = -1, 0, 1$) que d'états singulets ($M_S = 0$), les trois états triplets de l'état excité ne peuvent *a priori* se recombiner avec le seul état singulet du niveau fondamental ; il en résulte un rendement radiatif ainsi limité à 25 %.

Le modèle des transitions électroniques (localisées sur une molécule) ainsi présenté pour les systèmes moléculaires peut être étendu aux polymères, en considérant que les interactions électron/réseau observées dans les polymères donnent lieu à des états suffisamment localisés (sur une macromolécule) durant l'émission radiative (état excitonique de type exciton de Frenkel localisé sur une chaîne ou à transfert de charge localisé sur

des chaînes adjacentes). Un exemple des spectres décrivant ces propriétés optiques est donné dans l'annexe IV*, pour le polyparaphénylènevinylène (PPV).

Domaines d'application des polymères conducteurs

Conduction des polymères

Nature de la conduction

De façon intrinsèque, les polymères sont bien souvent de type p à cause de leur oxydation : l'oxygène (adsorbé ou chimisorbé) se charge négativement avec création d'un site déficitaire en électron sur la chaîne du polymère ; le site positif ainsi créé se déplace comme un trou dans le polymère considéré de type p. De même, les traitements thermiques/radiatifs génèrent des liaisons pendantes qui fixent des électrons de la chaîne, créant autant de sites positifs le long de la chaîne ainsi de type p.

L'ajustement du type de conduction peut être réalisé en « travaillant » le squelette du matériau organique dans lequel on insère des groupements donneurs ou attracteurs d'électrons. Par exemple, le PPV peut être « travaillé » pour faciliter :

- soit l'injection d'électrons (cela est réalisable en plaçant des groupements attracteurs d'électrons comme les groupements cyano CN sur le squelette du polymère – cas du CN-PPV (voir tableau I p. 31) ;
- soit l'injection de trous (réalisable en stabilisant les trous à l'aide de groupements donneurs d'électrons comme les groupements alcoxy -OR ou -NH₂).

Schéma des conductivités

Les valeurs des conductivités intrinsèques et extrinsèques sont reportées, de façon comparative, à la figure 9. On remarquera que dans l'application de l'électroluminescence, le dopage des polymères doit être proscrit car les dopants joueraient alors le rôle de centres recombinants non radiatifs et abaisseraient le rendement quantique du composant.

Électroluminescence et PLED (« polymer light emitting diodes »)

Principe

Les diodes sont réalisées selon des structures multicouches avec deux électrodes métalliques qui prennent en sandwich les différentes couches de matériaux organiques nécessaires : couche pour l'injection des trous/film organique émetteur/couche pour l'injection des électrons.

En fait, on doit souligner que dans les matériaux organiques, la faible mobilité des charges, ainsi que la forte interaction électrostatique (petite permittivité diélectrique des polymères favorisant la formation d'excitons), fait en sorte que lorsque les deux types de charges sont situées à proximité l'une de l'autre (exciton), la recombinaison devient inévitable (contrairement aux inorganiques dans lesquels la haute mobilité de ces charges fait qu'il devient nécessaire d'introduire des centres recombinants pour obtenir des recombinaisons en quantité satisfaisante) : **c'est en quelque sorte la revanche au niveau optique (nombreuses recombinaisons des porteurs induisant un important rayonnement) du handicap que présentent**

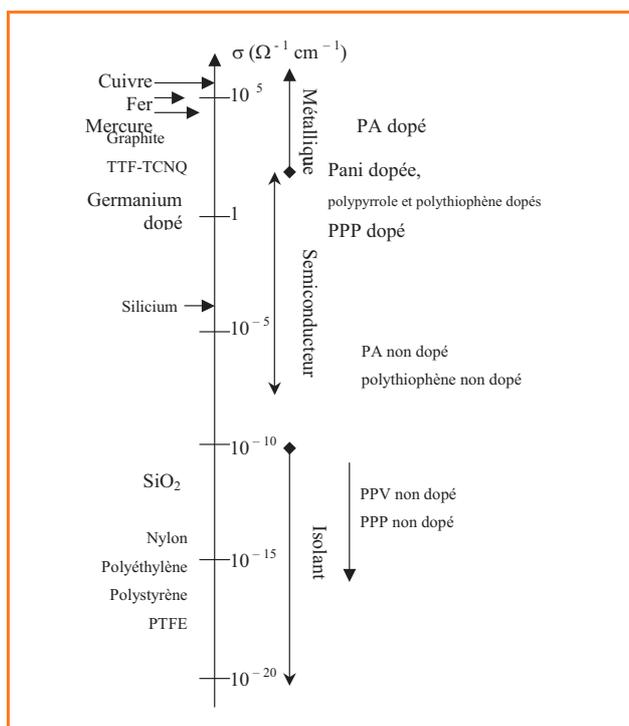


Figure 9 - Échelle de conductivité des polymères π -conjugués.

les matériaux organiques en électronique de par la faible mobilité des porteurs.

Cependant, il ne faut pas perdre de vue le fait que dans les milieux organiques, un des porteurs est toujours beaucoup plus mobile que l'autre et que la densité de courant est dominée par un type de porteurs (porteurs majoritaires). Le nombre de recombinaisons étant gouverné par la densité des porteurs minoritaires, une solution a été apportée au niveau de la configuration des structures pour optimiser (et augmenter) le nombre de ces recombinaisons ; pour cela, on utilise plusieurs types de couches, notamment une couche qui facilite le transport des trous à partir de l'anode, et une couche qui facilite le transport d'électrons à partir de la cathode. De plus, pour renforcer le nombre des recombinaisons, les couches précédentes sont choisies pour qu'à leur interface, un confinement des électrons et des trous soit réalisé. La figure 10 résume les étapes qui ont lieu dans une telle structure électroluminescente, et tient compte du fait que seules les recombinaisons vérifiant la règle de sélection $\Delta S = 0$ sont radiatives.

Ajustement des propriétés électriques

La densité de courant est gouvernée par sa composante qui limite le transport à travers la structure (cathode/matériaux organiques/anode). Si le courant injecté est plus faible que le courant qui peut être transporté dans le volume, c'est la densité fixée par les émissions aux électrodes qui fixera la densité de courant résultante ; inversement, si c'est l'écoulement des charges à travers le volume qui est le facteur limitant (les électrodes fournissant suffisamment de charges), la densité de courant suit typiquement une loi SCLC (courant limité par la charge d'espace, comme souvent rencontré dans les diélectriques).

De plus, l'ajustement de l'équilibre du courant d'injection des électrons et des trous est essentiel pour générer les excitons, sinon :

– un important courant (d'électrons ou de trous) traverse la structure sans produire en contrepartie des excitons (abaissement du rendement), étape incontournable à l'émission de lumière ;

– la formation puis la décroissance des excitons produits malgré tout aurait lieu au voisinage d'une des électrodes (près de la cathode ou de l'anode si le courant majoritaire est respectivement de type trous ou électrons), avec les problèmes liés à la présence de sites d'extinction (défauts) à l'interface organique/inorganique.

Deux méthodes existent pour optimiser cet équilibre (cette double injection) lorsque le courant est conditionné par l'injection et non par le volume :

– l'une consiste à ajuster les travaux de sortie des électrodes métalliques pour que les barrières aux deux interfaces solide organique/électrode soient voisines (ceci peut conduire à l'utilisation de métaux d'électrode réactifs qui peuvent poser problème) ;

– l'autre consiste à « ajuster » le solide organique aux travaux de sortie des électrodes métalliques pour générer encore des barrières voisines aux deux interfaces.

Ajustement des propriétés optiques (longueur d'onde d'émission)

Cet ajustement peut être basé sur différentes propriétés :

- L'évolution de la largeur de la bande interdite en fonction de la longueur de conjugaison n : lorsque cette dernière décroît (polymère \rightarrow oligomère), il y a augmentation de la largeur de bande interdite et décalage vers le bleu. La loi de variation pour le pic d'absorption E_a est donnée par :

$$E_a = \left[3,36 + \frac{3,16}{n} \right] \text{eV}$$

- Lorsque les unités monomères présentent au niveau du système π des interactions (des recouvrements) plus faibles (entre noyaux phényles par exemple), le gap résultant est plus grand : les PPP sont de bons candidats pour l'émission dans le bleu. L'introduction de séquences non conjuguées dans des PPV a été utilisée pour produire un décalage d'émission vers le bleu.

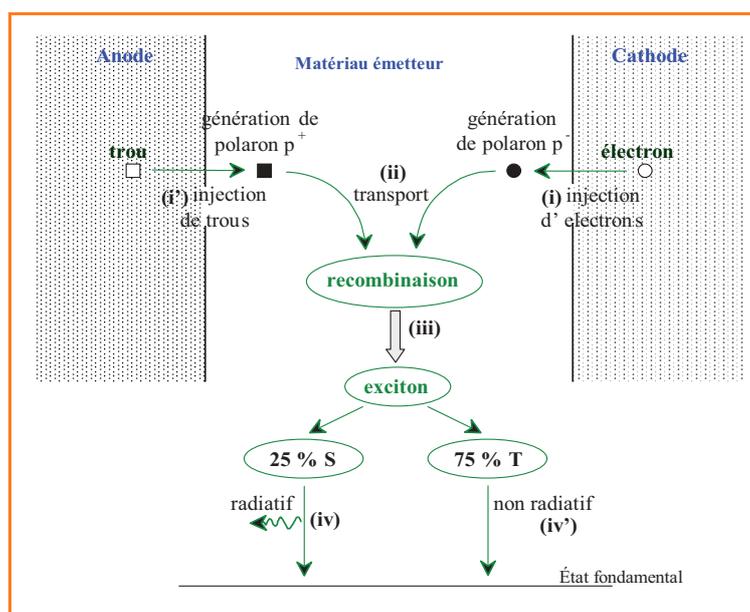


Figure 10 - Étapes du processus d'électroluminescence.

- Une stratégie a consisté à introduire de petites molécules électroluminescentes sur les chaînes (en substitution, groupe pendant) de polymères (lorsqu'ils sont seuls, ces colorants ont tendance à recristalliser avec une perte de l'efficacité en émission) ou en solution avec différentes concentrations (de molécules de colorant comme la coumarine) ; le problème de telles structures est qu'elles nécessitent de fortes tensions de démarrage et qu'elles ne se révèlent pas stables.

Principaux polymères utilisés

Les principaux polymères utilisés sont présentés dans le *tableau 1* : polymères émetteurs, polymères pour l'injection des trous, transporteurs de trous et d'électrons.

Cellules photovoltaïques organiques

La possibilité de développer des systèmes photovoltaïques polymères (en « matières plastiques » dans le langage courant) bon marché, faciles à fabriquer, souples et légers (permettant par exemple une insertion aisée dans/sur un bâtiment), a suscité ces dernières années de nombreuses recherches.

Principe

Après des balbutiements en structure Schottky où les rendements restent inférieurs à 1 %, les matériaux organiques ont été testés en configuration d'hétérojonction qui juxtapose un polymère donneur (type p) et un polymère accepteur (type n) ; les diverses étapes de la conversion photovoltaïque sont résumées dans l'*encadré 2*, auxquelles correspondent différents rendements η .

Il est à noter que l'accepteur peut également contribuer à la création d'excitons si son domaine d'absorption photonique lui permet une excitation de ses molécules. Le processus de conversion reste identique à celui décrit ci-dessus.

En fait, le système bicouche présente des limites de performance, car malgré un fort coefficient d'absorption des polymères ($\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$), la zone d'absorption doit être nettement plus grande que la longueur de diffusion des excitons. Comme un exciton ne peut se dissocier qu'à l'interface D-A qui doit ainsi être localisée à proximité de la zone d'existence de l'exciton, toutes photoexcitations générées en deçà de cette zone (de largeur égale à la longueur de diffusion excitonique) proche de l'interface D-A sont condamnées à une recombinaison sans contribution à la génération de porteurs libres. Il en résulte une perte de la puissance lumineuse puisque l'effet photovoltaïque n'est en fait alimenté que par les photons absorbés dans le mince volume autour de l'interface D-A.

Une amélioration de cette situation de perte d'énergie lumineuse incidente peut être réalisée en introduisant des couches d'épaisseur de l'ordre de la longueur de diffusion des excitons, avec de forts niveaux d'absorptions optiques ou, alternativement, en utilisant comme dans les semi-conducteurs cristallins, des matériaux (polymères) présentant un haut niveau de pureté permettant des longueurs de diffusion plus importantes.

Structures interpénétrées

Une approche plus efficace avec les polymères organiques consiste à fabriquer

des systèmes plus élaborés de films minces composites, constitués par des mélanges intimes des deux éléments polymères (donneur et accepteur) qui présentent alors une grande surface d'absorption et tels que toute zone d'absorption se trouve près d'une interface où la dissociation de l'exciton peut alors être assurée (*figure 11*).

Le choix des polymères est conditionné par :

- l'adaptation du spectre d'absorption des polymères au rayonnement solaire ;
- les paramètres électroniques des polymères : affinité électronique... (position respective des bandes HOMO et LUMO et intensité du champ interne dissociant l'exciton) ;
- un bon transport des charges par chaque polymère (avec une mobilité des charges suffisante).

Les principaux polymères utilisés sont :

- polymères donneurs : le poly(3-hexylthiophène) (P3HT), le poly[2-méthoxy-5-(2'-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène vinylène] (MEH PPV) et le poly(2-méthoxy-5-(3',7'-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylènevinylène) (MDMO-PPV) ;
- matériaux accepteurs : le C_{60} , le méthano-fullerène[6,6]-phényl C_{61} -butyric acid méthylester (PCBM).

Pour essayer de renforcer le contact donneur-accepteur et empêcher la séparation de phase, un système (par exemple C_{60} -oligophénylènevinylène) obtenu par greffage du donneur sur l'accepteur a été également évalué : des résultats encourageants ont été obtenus avec l'oligomère de degré 4.

Le premier système interpénétré conduisant à des résultats significatifs a été testé par Brabec *et al.* [2] : le mélange du MDMO-PPV avec le PCBM a montré un rendement de 3,3 %. Des progrès importants ont été accomplis en 2005 par deux groupes américains qui ont travaillé sur le composite P3HT : PCBM ; ils ont montré dans les deux cas la nécessité d'un recuit à 150 °C du système complet, avec la cathode en aluminium déposée préalablement au recuit. En effet, des observations par microscopie à transmission ont montré que sans recuit, le réseau interpénétré n'est que peu développé, alors qu'un recuit thermique à 150 °C durant 30 min, puis durant 2 h, permet de développer de plus en plus le réseau interpénétré dont les domaines finissent par atteindre une taille caractéristique de 10 nm. Les zones interfaciales présentent alors des dimensions conséquentes pour assurer la séparation des charges ; dans le même temps, la cristallinité est améliorée, avec comme conséquence une amélioration des propriétés de transport des charges jusqu'aux électrodes. D'autre part, des observations par AFM ont montré que l'effet du recuit est d'accroître la surface de contact entre l'aluminium et le réseau organique, ce qui a pour finalité de diminuer la résistance série de contact, et

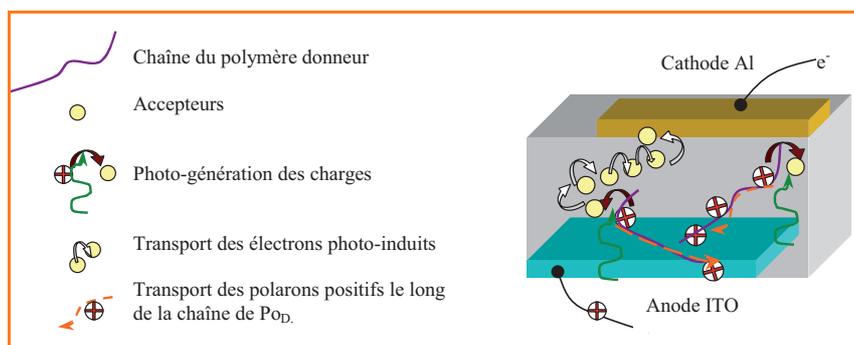
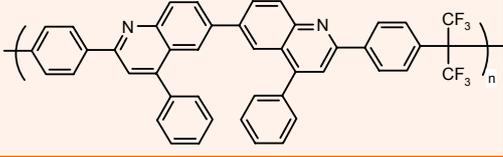
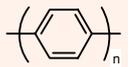
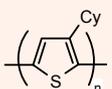
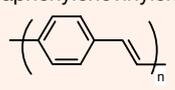
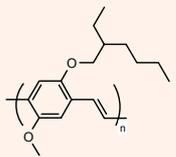
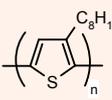
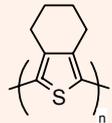
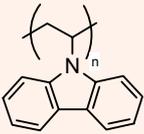
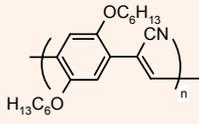


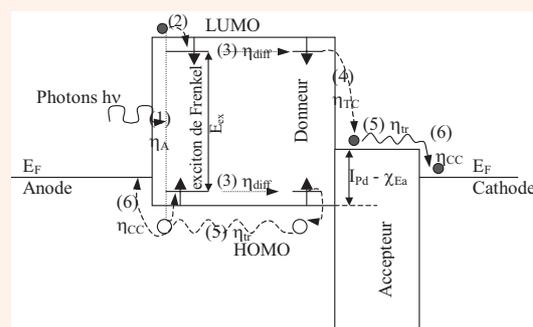
Figure 11 - Modèle du système interpénétré.

Tableau I - Principaux polymères utilisés : comme émetteurs, pour l'injection des trous, transporteur de trous et transporteur d'électrons.

• Comme émetteurs :	
Polymères	Émission λ_{\max} (nm)
polyquinoline fluorée (F-PQ) 	450
polyparaphénylène (PPP) 	465
poly(alkylfluorène) 	470
poly(3-cyclohexylthiophène) (PCHT) 	555
polyparaphénylènevinylène (PPV) 	565
poly[2-méthoxy-5-(2'-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène vinylène] (MEH-PPV) 	605
poly(3-octylthiophène) (P3OT) 	690
• Polymère pour l'injection des trous :	
PEDOT: poly(3,4-éthylènedioxythiophène) 	
• Polymère transporteur de trous :	
poly(N-vinylcarbazole) (PKV) 	
• Polymère transporteur d'électrons :	
CN-PPV 	

Encadré 2**Les étapes de la conversion photovoltaïque organique**

- Absorption photonique (η_A) : la lumière incidente génère des paires électron-trou dans le matériau de type p (Po_D) dues aux transitions électroniques des bandes π HOMO à π^* LUMO. η_A dépend de la valeur du coefficient d'absorption optique et de l'épaisseur du Po_D .
- Génération des excitons : la génération d'une paire électron-trou par photoexcitation résulte d'un état excité mais globalement neutre avec une durée de vie définie : exciton non recombiné observé dans les matériaux organiques et comme décrit précédemment.
- Diffusion de l'exciton (η_{diff}) : cette quasi-particule diffuse à travers le donneur aussi longtemps que les processus de recombinaison de la paire électron-trou n'entraînent pas sa diffusion. Les transferts de Förster (à longue distance) ou de Dexter (entre molécules adjacentes) peuvent s'appliquer entre la molécule excitée et une autre molécule prête à recevoir l'excitation, η_{diff} est inférieur à 1 à cause des diverses recombinaisons apparaissant dans l'épaisseur du donneur.
- Séparation des charges (dissociation de l'exciton, η_{TC}) : si la durée de vie de l'excitation est suffisante pour que l'exciton rencontre un champ interne, il apparaît une séparation du trou et de l'électron. Le champ interne peut être créé à l'interface donneur/accepteur, tant que le niveau de la LUMO de l'accepteur est plus bas que l'état excitonique localisé en bas de la bande de conduction du donneur. Plus précisément, la condition à remplir est la suivante : $E_{\text{ex}} > I_{\text{pd}} - \chi_{\text{Ea}}$, où E_{ex} est la séparation énergétique électron-trou dans un exciton (inférieure au gap E_G et telle que $E_G - E_{\text{ex}}$ représente l'énergie de liaison de l'exciton), I_{pd} est l'énergie d'ionisation du donneur et χ_{Ea} est l'affinité électronique de l'accepteur. Dans ces conditions, $\eta_{\text{TC}} \approx 1$.
- Transport des charges vers les électrodes (η_{tr}) : ce transport s'opère par le mécanisme classique de saut dans les matériaux organiques (sauts polaroniques éventuellement). Les pièges peuvent évidemment réduire la mobilité des charges. Avec l'hypothèse que les porteurs ne sont pas infiniment piégés (comme par exemple dans les défauts de réseau telles des dislocations), nous pouvons considérer que $\eta_{\text{tr}} \approx 1$.
- Collecte des charges aux électrodes respectives (η_{CC}) : pour qu'une collecte efficace s'opère, il faut que $(E_{\text{F}})_{\text{cathode}} < (E_{\text{LUMO}})_{\text{accepteur}}$ et $(E_{\text{F}})_{\text{anode}} > (E_{\text{HOMO}})_{\text{donneur}}$. Dans ce cas, et lorsque les pièges d'interface sont remplis : $\eta_{\text{CC}} \approx 1$.



également de renforcer la protection de la couche organique vis-à-vis des attaques par les agents chimiques extérieurs (oxygène notamment).

Conclusion

Alors que jusqu'au début de ce XXI^e siècle, les propriétés électriques et optiques des polymères n'avaient comme applications essentielles que des systèmes passifs (polymères pour l'isolation, l'encapsulation...), un

essor considérable apparaît dans ce qu'il est maintenant convenu d'appeler l'électronique/ optoélectronique plastique, dont un exemple est montré *figure 12* avec l'écran de téléviseur 40" présenté en 2005 par Samsung.



Figure 12 - Écran 40" de téléviseur constitué par une seule dalle organique, présenté en 2005 par Samsung.

Il ne nous reste plus, en tant que chercheurs/ enseignants français, qu'à assurer l'enseignement de cette « nouvelle » discipline.

Notes et références

- * **Annexes** : les compléments à cet article sont téléchargeables librement (format pdf) sur le site www.lactualitechimique.org, page liée à l'article.
- ** **Polaron** : « quasi particule » utilisée en physique des solides pour décrire l'effet de la polarisation électrique d'un électron sur son voisinage.
- [1] Pour plus de détails, voir Moliton A., *Applications de l'électromagnétisme dans les milieux matériels*, chap. 3, Hermès-Lavoisier, **2004**.
- [2] Brabec C.J., Shaheen S.E., Winder C., Sariciftci N.S., Denk P., *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80(7), p. 1288.

Pour en savoir plus

- Moliton A., *Applications de l'électromagnétisme dans les milieux matériels*, Hermès-Lavoisier, **2004**.
- Moliton A., *Optoelectronics of Molecules and Polymers*, Springer, **2005**.



André Moliton

est professeur à l'Université de Limoges, où il dirige l'Unité de Microélectronique, Optoélectronique et Polymères*.

* Université de Limoges, Faculté des Sciences et Techniques, CNRS-UMR 6172, XLIM-MINACOM, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges.
Courriel : andre.moliton@unilim.fr



Depuis 1988

Les Editions **D'Ile de France**

Expérience, la différence

102, avenue Georges Clemenceau
94700 Maisons-Alfort
Tél. : 01 43 53 64 00 • Fax : 01 43 53 48 00
e-mail : edition@edif.fr

Régisseur exclusif
de la revue *Actualité Chimique*

Votre contact : André BERDAH

Web : www.edif.fr

Endommagement et rupture des polymères amorphes résistant au choc

Une vue basée sur la mécanique des milieux continus

Robert Schirrer et Christophe Fond

Les propriétés mécaniques des polymères constituent un sujet extrêmement vaste. Cet exposé est donc un simple guide dans le dédale des mécanismes d'endommagement restreint aux polymères choc amorphes. Les polymères choc amorphes industriels sont quasiment toujours des assemblages plus ou moins complexes de plusieurs phases très différentes les unes des autres, à des échelles largement supérieures à la macromolécule. Les bonnes propriétés finales découlent alors de mécanismes de synergie entre ces phases, beaucoup plus que de mécanismes moléculaires individuels. Les explications données pour le renforcement des polymères amorphes peuvent également s'appliquer aux semi-cristallins, soit parce qu'on y ajoute des nodules élastomères, soit parce qu'à la température d'usage, la phase amorphe est au-dessus de sa transition vitreuse et joue le rôle de renfort.

Nous n'avons donc pas cherché à donner une vision moléculaire des mécanismes d'endommagement. En effet, la plupart des mécanismes s'expliquent assez bien à partir de considérations de mécanique des milieux continus appliquées à l'échelle de la microstructure des polymères choc. Les mécanismes moléculaires sont bien entendu présents de manière sous-jacente : le choix de tel ou tel élastomère comme charge du polymère vitreux fragile se fera en fonction de propriétés bien définies de l'élastomère (tension de surface, élongation maximale, souplesse...) qui seront obtenues par le chimiste *via* une structure moléculaire bien choisie. Mais cette structure moléculaire n'intervient dans les bonnes propriétés d'endommagement que de manière indirecte à travers un aspect du comportement mécanique tels le module d'élasticité ou l'extensibilité maximale par exemple (figure 1). Ainsi, le mécanicien peut s'affranchir de remonter à l'échelle moléculaire, ce qui permet de résoudre un grand nombre de problèmes impossibles à traiter à cette échelle.

On trouvera souvent l'expression « polymères à usage structural » ci-après. Contrairement au sens habituel du chimiste, le mot « structural » n'a pas ici de rapport avec la structure chimique du polymère, mais avec l'usage qui en est fait en tant que matériau, à savoir construire un objet qui

devra avoir des qualités de résistance mécanique. Pour le concepteur d'une pièce à usage mécanique, la première question qui se pose est le choix du matériau qu'il va utiliser pour construire l'objet. Si l'on considère très schématiquement les avantages et les inconvénients des polymères pour un usage structural, on peut montrer qu'ils sont souvent excellents si l'on regarde le rapport « propriétés/masse spécifique », mais on peut aussi montrer qu'ils sont assez médiocres en valeur absolue comparativement aux autres matériaux.

La microstructure des polymères à usage structural est souvent très compliquée, mal définie et multi-échelle. Cela va du copolymère à blocs aux mélanges divers en passant par les semi-cristallins. L'un de ces cas de figure nous intéresse particulièrement : celui des mélanges d'une matrice rigide amorphe et d'un élastomère qui y est incorporé sous forme d'une phase de forme géométrique bien définie. La clé de tels assemblages dont des exemples sont donnés ci-après réside dans le contraste élevé de leurs propriétés de raideur, qui peut conduire à un comportement mécanique tenace. Rappelons que la ténacité est la capacité d'un matériau à se rompre en consommant beaucoup d'énergie et après une déformation irréversible importante. On est donc amené à étudier le comportement des polymères vitreux, des élastomères, et enfin de leur mélange.

Propriétés mécaniques et microstructures macromoléculaires

L'image mécanique macromoléculaire très simplifiée que l'on peut se faire des propriétés de déformation d'un **amorphe vitreux** est celle d'un assemblage de longues molécules ayant entre elles des enchevêtrements topologiques (nœuds) et de fortes interactions de « frottement » en cas de mouvement (van der Waals) ; ce sont surtout ces interactions de « frottement » entre molécules qui assurent la cohésion et font que l'ensemble est un solide. Ce qui est important est que ces propriétés sont très dépendantes de la température et qu'elles disparaissent à température élevée. Le thermo-

plastique est dit « vitreux » quand la température d'utilisation est en dessous de T_g et que ces deux propriétés sont actives. Le module d'élasticité est élevé, le seuil de plasticité aussi, la déformation à la rupture est faible.

L'image d'un **amorphe élastomère** est celle d'un assemblage de longues molécules ayant entre elles des enchevêtrements topologiques

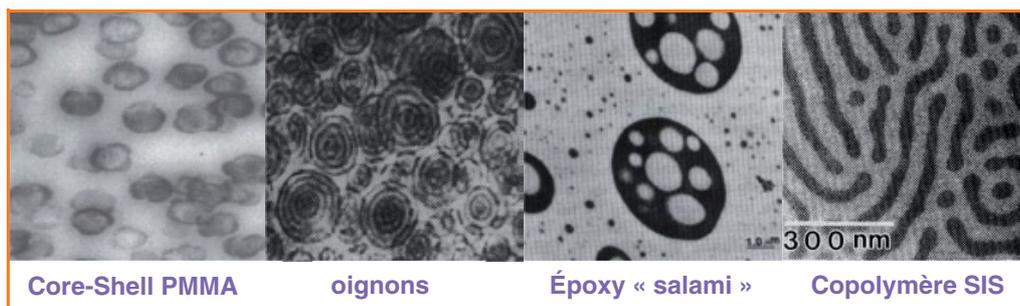


Figure 1 - Exemples de microstructures optimisées pour les propriétés mécaniques.

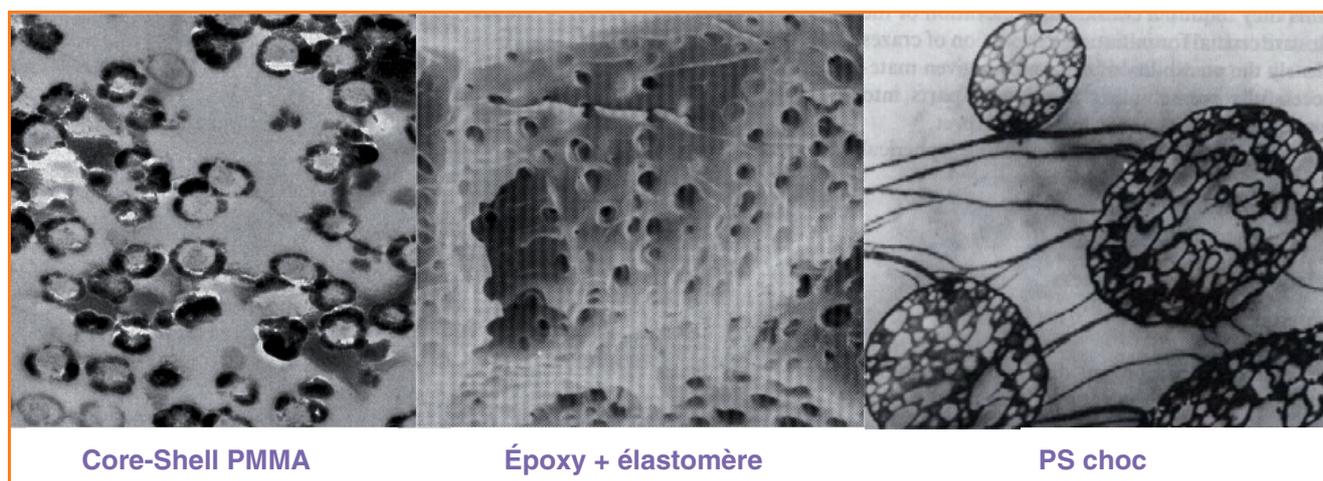


Figure 2 - Exemple d'endommagement de microstructures classiques.

ou des jonctions chimiques et de faibles interactions de frottement en cas de mouvement. Seuls les nœuds topologiques ou chimiques assurent la cohésion et font que l'ensemble est un solide. En général, tout polymère amorphe vitreux est un élastomère quand la température d'utilisation est supérieure à T_g . Le module d'élasticité est faible, la déformation à la rupture est très grande. Si les nœuds sont des jonctions chimiques, ils sont irréversibles et l'élastomère conserve ses propriétés mécaniques jusqu'à sa température de destruction par combustion. Si les nœuds sont topologiques, ils vont s'ouvrir à haute température, et du point de vue de la mécanique, l'élastomère devient un liquide visqueux.

Endommagement mécanique

La notion d'endommagement d'un matériau doit nécessairement se référer à une propriété du matériau en quantifiant la dégradation de celle-ci en fonction de l'histoire du matériau. Le plus souvent, ce terme d'endommagement est associé aux propriétés mécaniques et dans la majorité des cas, on parle de la dégradation du module d'élasticité par la formation de cavités ou discontinuités dans le matériau (figure 2). Si des cavités se forment, la contrainte n'est transmise que par une partie de la section mise sous charge. On peut alors définir simplement le nouveau module d'élasticité comme étant lié à la projection des défauts sur une section de surface normale à la contrainte. Évidemment, cette définition historique simple a été considérablement améliorée ultérieurement. On examinera les divers mécanismes d'endommagement des polymères amorphes homogènes.

Lorsque des nodules d'élastomère beaucoup moins rigide que la matrice sont ajoutés à un vitreux pour le renforcer, ils agissent essentiellement comme un « écran à cisaillement » (figure 3). En effet, le module de compressibilité volumique du caoutchouc est du même ordre de grandeur que celui de la matrice alors que son module de cisaillement est quasiment nul par rapport à celui de la matrice. Or l'interface entre matrice et nodule assure la continuité des déplacements et les contraintes sont égales au produit des déformations par les modules. Il en résulte que si le tenseur de déformation dans la matrice est complet (avec une partie déviatorique* et une partie hydrostatique),

seule la partie hydrostatique créera des contraintes dans le nodule en caoutchouc car seul le module de compressibilité volumique est non nul. Dans ces conditions, le seul endommagement que le nodule peut subir est une cavitation. Au moment où le nodule « cavite », il relâche la composante hydrostatique des déformations dans la matrice en libérant le volume nécessaire pour cela. En conséquence, le champ de contraintes autour du nodule dans la matrice est considérablement modifié, puis les interactions entre les nodules vont piloter la diffusion de l'endommagement qui envahira progressivement l'échantillon.

- Si le seuil de cavitation est inférieur au seuil de plasticité, la matrice sera encore dans son régime élastique quand les nodules caviteront. Il en résultera un blanchiment précoce du matériau, peu de plasticité de la matrice, donc peu d'énergie consommée durant l'endommagement.
- Si le seuil de cavitation est supérieur au seuil de plasticité, la contrainte de cavitation ne sera jamais atteinte dans les nodules, les nodules en interagissant vont faire diffuser le mécanisme de plasticité de la matrice, et l'endommagement sera très consommateur d'énergie. On aura alors un polymère dissipatif, sauf en sommet de fissure : comme il n'y a pas de cavitation, les champs de contraintes triaxiales ayant une forte composante dilatationnelle ne pourront être relâchés par la cavitation.
- Si le seuil de cavitation est égal au seuil de plasticité, alors le cas est idéal : la diffusion de la plasticité donnera la ténacité

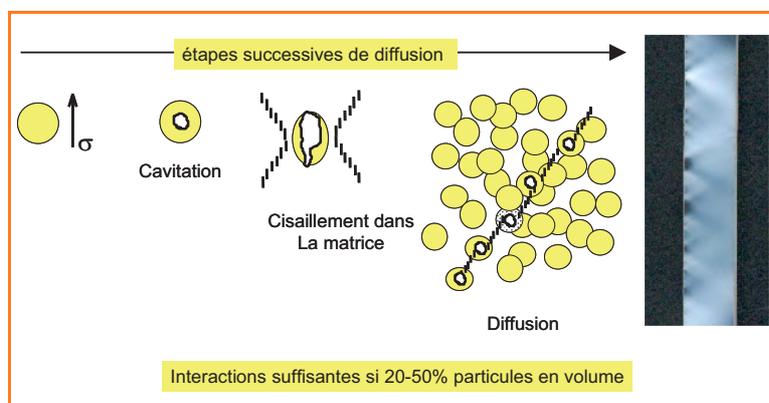


Figure 3 - Mécanisme de cavitation pour des nodules élastomères dans une matrice rigide.

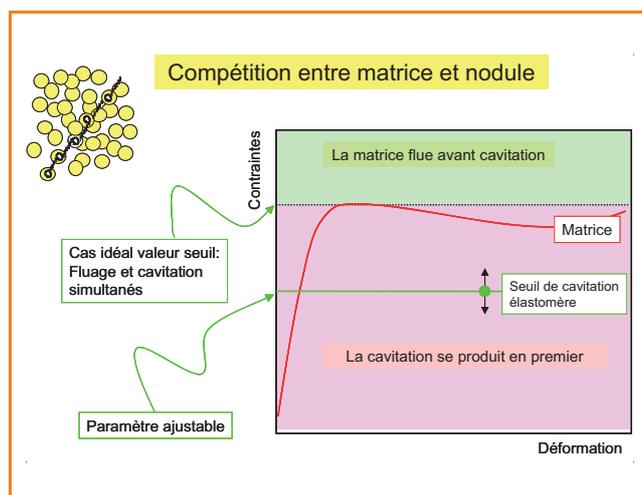


Figure 4 - La compétition entre cavitation et cisaillement en fonction du seuil de cavitation de l'élastomère.

et la diffusion de la cavitation des nodules permettra le relâchement des contraintes hydrostatiques en sommet de fissure (figure 4).

Si on se limite au comportement mécanique d'endommagement et de rupture d'un polymère choc assez simple, c'est-à-dire composé d'une matrice rigide et d'une charge de particules d'élastomère qui cavitent, on peut résumer le comportement avec le schéma suivant : à très basse température (ou très haute vitesse de déformation), l'élastomère est passé en dessous de sa transition vitreuse et ne joue plus son rôle normal de renforçant. Au-dessus de ce seuil, l'élastomère aura les bonnes propriétés caoutchoutiques, et celles-ci seront assez invariantes dans une large gamme de températures par définition même d'un élastomère. On peut alors distinguer trois cas (figure 5).

À assez basse température (ou assez haute vitesse de déformation), le seuil de plasticité de la matrice est très élevé. Les contraintes que la matrice peut transmettre aux nodules élastomères sont très élevées et ils vont caviter bien avant que la matrice n'entre en plasticité. Le matériau sera globalement très rigide, peu déformable avant endommagement intensif par cavitation. La cavitation envahira rapidement le matériau et la rupture suivra en se localisant à un point faible, la déformation globale moyenne restant assez faible. L'énergie dissipée n'est pas très grande, car peu de plasticité de la matrice aura eu lieu. Le matériau va rapidement blanchir et s'opacifier à cause des propriétés de diffusion de la lumière des cavités dans l'élastomère.

À très haute température (ou très basse vitesse de déformation), le seuil de plasticité de la matrice est très bas. Les contraintes qui peuvent être transmises aux nodules sont donc faibles et seront incapables de les faire caviter. Le matériau sera assez facilement déformable par plasticité de la matrice sans cavitation. L'énergie dissipée sera importante grâce à la plasticité de la matrice. Par contre, l'absence de cavitation sera défavorable lorsqu'il s'agit d'un sommet de fissure par exemple, où il y a de fortes contraintes triaxiales qui nécessitent une augmentation de volume pour être relâchées.

Enfin, entre ces deux extrêmes, il y a la zone pour laquelle le polymère a été optimisé : le seuil de plasticité de la matrice correspond également au seuil de cavitation des nodules

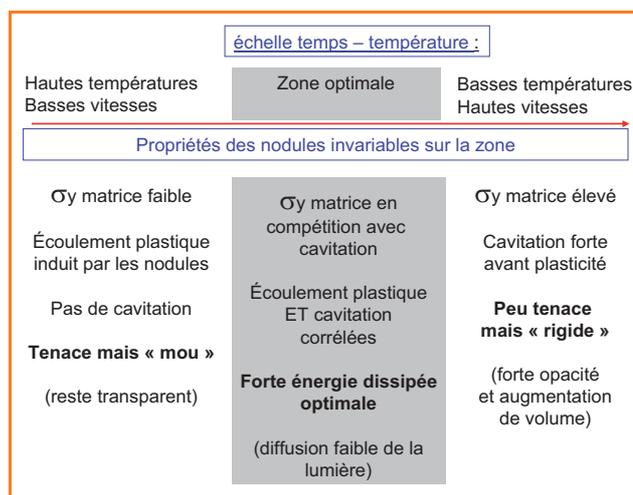


Figure 5 - Vue globale du temps et température.

en élastomère. Les deux mécanismes vont donc s'auto-entretenir, conduisant à une grande stabilité de l'endommagement qui va envahir tout le matériau sans rupture. Celle-ci interviendra très tard dans le processus, après une consommation d'énergie maximale. Le matériau va s'opacifier doucement et progressivement à cause de la cavitation. Et surtout, en sommet de fissure il est capable de créer par cavitation un volume qui relâchera et diffusera les contraintes triaxiales.

* *Déviatorique* : termes qui ne sont pas sur la diagonale de la matrice des contraintes.

Bibliographie

- Ashby M., Brechet Y., Salvo L., *Sélection des Matériaux et des Procédés de Mise en Œuvre*, Collection *Traité des Matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, **2001**, p. 141-174.
- Kausch H.-H., Heymans N., Plummer C., Decroly P., *Matériaux Polymères : Propriétés Mécaniques et Physiques*, Collection *Traité des Matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, **2001**.
- Oudet C., *Polymères, Structure et Propriétés*, Masson, Paris, **1998**.
- Reyne M., *Les Plastiques, Polymères. Transformation et Applications*, Hermès, Paris, **1992**.
- Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J., *Structure and Properties of Polymers*, collection *Material Science and Technology*, VCH, Weinheim, **1998**.
- Ward I.M., *Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Sons, Chichester, **2004**.
- Kausch H.-H., *Crazing in Polymers, Advances in Polymer Science 91/92*, Springer Verlag, Berlin, **1991**.
- Brostow W., Cornelius R.D., *Failure of Plastics*, Hanser Publishers, Munich, **1986**.
- Roulin-Moloney A.C., *Fractography and Failure Mechanisms of Polymers and Composites*, Elsevier Applied Science, Londres, **1989**.



R. Schirrer

Robert Schirrer est directeur de recherche et **Christophe Fond** est professeur à l'Institut Charles Sadron, Strasbourg*.



C. Fond

* Institut Charles Sadron, CNRS
UPR 22, 23 rue du Liess, BP
84047, 67034 Strasbourg Cedex 2
Courriels :
schirrer@ics.u-strasbg.fr, cfond@ics.u-strasbg.fr

Solutions et gels polymères

Marguerite Rinaudo

Résumé Cet article décrit les propriétés originales des polymères hydrosolubles dont celles des polyélectrolytes, en prenant pour exemples les polysaccharides naturels ou modifiés, ainsi que les principales techniques de caractérisation de ces polymères qui sont souvent utilisés comme épaississants. Certains de ces polymères conduisent à des gels physiques, dont les mécanismes de formation sont brièvement abordés.

Mots-clés **Polymère hydrosoluble, polyélectrolyte, gel physique, épaississant, gélifiant.**

Abstract **Polymeric solutions and gels**

The original properties of water soluble polymers and especially of polyelectrolytes with some examples chosen among natural or chemically modified polysaccharides, and the main techniques applied to characterize these polymers often used as thickeners are described in this paper. Some of these polymers give physical gels for which the mechanism of formation is briefly described.

Keywords **Water-soluble polymer, polyelectrolyte, physical gel, thickener, gel forming polymer.**

Les polymères en solution ont très généralement des propriétés physiques originales par rapport aux petites molécules ; nous nous limitons ici à l'étude du comportement en solution des polymères hydrosolubles, à leur caractérisation, en choisissant comme exemple de comportement celui des polymères naturels (comme les carraghénanes ou les alginates extraits des algues marines), des polysaccharides de biosynthèse (xanthane ou gellane, produits par des bactéries) ou des polysaccharides modifiés (alkylchitosane, méthylcellulose). Parmi ces polymères, et en fonction des conditions thermodynamiques, certains conduisent à la formation de gels physiques stabilisés par des liaisons coopératives interchaînes.

Comportement des polymères en solution

Les différentes classes de polymères hydrosolubles

Les polymères hydrosolubles sont obtenus :

- soit par synthèse à partir de monomères hydrophiles (par exemple, le polyacrylamide), soit par modification chimique (par exemple par hydrolyse du poly(acétate de vinyle) conduisant à l'alcool polyvinylique) ;
- soit par extraction à partir d'une substance végétale (plantes, algues) ou animale (crustacés, crête de coq...) : il s'agit de polymères de biosynthèse mais dont les caractéristiques dépendent des conditions climatiques, de l'âge, etc. ;
- soit par biosynthèse à l'aide de micro-organismes (bactéries ou champignons) : il est plus facile de contrôler les conditions de fermentation, d'isolement et de purification de ces polysaccharides [1-2].

Ces polymères sont neutres ou portent des sites ionisables distribués le long de la chaîne ; dans ce dernier cas, ils sont appelés polyélectrolytes et sont ionisés dans un solvant polaire de constante diélectrique élevée (souvent l'eau).

Les polyélectrolytes

Un exemple simple de polyélectrolyte serait celui du poly(acide acrylique). Ce polyacide a un degré d'ionisation (α) qui dépend du pH ; à pH = 7,5, par addition de NaOH, on obtient le polyacrylate de sodium ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COONa})-$) qui est totalement dissocié en solution dans l'eau. Ces systèmes acquièrent des propriétés originales associées à l'établissement d'un potentiel électrostatique élevé qui contrôle la distribution des ions compensateurs (ici Na^+) autour du polyanion. Le potentiel élevé distingue les polyélectrolytes des électrolytes simples ; de plus, une symétrie cylindrique indépendante du degré de polymérisation⁽¹⁾ (dès que DP est supérieur à ~15) permet de décrire ce potentiel, l'activité des ions compensateurs et les interactions électrostatiques à courte et moyenne portées (de l'ordre de la longueur de Debye).

Les propriétés électrostatiques sont caractérisées par le paramètre de charge λ avec :

$$\lambda = v e^2 / D h k T = (\alpha / b) l_B \quad (1)$$

avec v le nombre de sites ionisés sur une longueur h du polymère, $(v/h) = (\alpha/b)$ pour un homopolymère dont b est la longueur de l'unité de répétition (par exemple $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})-$ pour le poly(acide acrylique)) et α le degré de neutralisation du polyacide, e la charge de l'électron et kT le terme de Boltzmann, l_B la longueur de Bjerrum, égale à 0,72 nm à 25 °C dans l'eau. λ est très faible pour la forme acide (en raison de l'autodissociation du polyacide) et maximum pour la forme de sel de sodium. Dans le cas du poly(acrylate de sodium), $b = 0,25$ nm et $\lambda = 2,8$. Le coefficient d'activité des ions compensateurs est prédit égal à $\gamma = 1/(2 z \lambda)$, avec z la valence de l'ion compensateur. On a donc un coefficient d'activité de 0,18 et 0,09 pour le sodium et le calcium dans une solution de polyacrylate de sodium et de calcium, respectivement. Le potentiel électrostatique augmente avec le taux d'ionisation et dépend donc également du pH ; il en découle une influence sur le pK, qui serait déterminé à partir des valeurs de pH prises sur la courbe de

neutralisation. Le seul pK significatif pour un polyélectrolyte est le pK₀ ou pK intrinsèque, qui doit être obtenu par extrapolation à densité de charge nulle pour le polyion [3].

Le potentiel de Coulomb est à l'origine des répulsions électrostatiques interchaînes en absence d'électrolyte simple conduisant à un réseau électrostatique mis en évidence par la présence d'un pic de corrélation en diffusion du rayonnement (rayon X, neutrons ou diffusion de lumière selon la concentration en polymère) [4]. Il justifie également le comportement original lorsqu'on représente la viscosité réduite en fonction de la concentration en polymère (figure 1) [5].

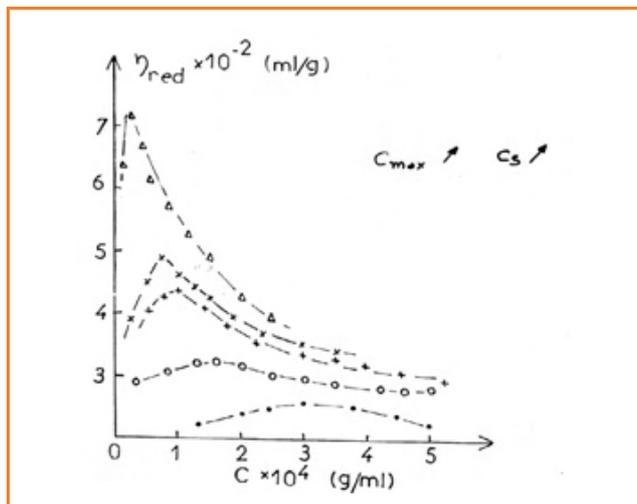


Figure 1 - Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration en polygalacturonate de sodium (Cp) en solution aqueuse et en présence de différentes concentrations en NaCl. Cs = Δ 10^{-5} M, \times 5×10^{-5} M, $+$ 10^{-4} M, \circ 2×10^{-4} M, \bullet 5×10^{-4} M [5].

La portée des interactions électrostatiques peut être assimilée à la longueur de Debye ; l'ajout de sels joue donc un rôle sur l'écrantage des charges ioniques portées par le polymère puisqu'il réduit la portée des interactions. Dès lors, le potentiel électrostatique se limite à des répulsions intra-chaînes qui conduisent à une diminution des dimensions de la chaîne à concentration faible en polymère lorsque la concentration ionique augmente. Cette évolution est caractérisée par le coefficient de volume exclu électrostatique et par la contribution électrostatique à la longueur de persistance (Le). Les dimensions des chaînes, de même que la viscosité intrinsèque, sont bien décrites en prenant en compte ces deux facteurs [6].

En excès d'électrolyte ajouté à une solution de polyélectrolyte (0,1 M en électrolyte 1-1), le polymère chargé a un comportement qui se rapproche de celui d'un polymère neutre et peut être caractérisé en utilisant les techniques classiques de la physico-chimie macromoléculaire (viscosimétrie, diffusion de la lumière, chromatographie d'exclusion stérique (SEC)). Une propriété complémentaire est l'apparition d'une sélectivité ionique lorsque le paramètre de charge λ est supérieur à 1 ; il a clairement été montré que cette limite correspond à la formation de paires d'ions avec perturbation des couches d'hydratation [7].

Viscosité des solutions et relation avec les caractéristiques moléculaires

Une technique très utilisée par les polyméristes est la viscosimétrie, c'est-à-dire la détermination de la viscosité d'une

solution de polymères qui est reliée à la masse molaire et à la conformation des chaînes en solution [8]. On prépare des solutions à concentration variable en polymère et on reporte graphiquement la variation (qui est linéaire en régime dilué) de la viscosité réduite $[(\eta - \eta_0)/(\eta_0 C)]$ en fonction de la concentration en polymère (C en g/mL) selon la relation de Huggins :

$$\eta_{sp}/C = (\eta - \eta_0)/(\eta_0 C) = [\eta] + k'[\eta]^2 C \quad (2)$$

avec η la viscosité de la solution de polymère, η_0 la viscosité du solvant, k' la constante de Huggins, égale à 0,4 en bon solvant. $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque du polymère (en mL/g) représentant le volume spécifique hydrodynamique du polymère ; elle est obtenue par extrapolation à dilution infinie de la viscosité réduite. Ce paramètre permet, en une première approximation, une estimation de la concentration critique de recouvrement $C^{*(2)}$ ($C^* \sim [\eta]^{-1}$). La relation (2), valable en régime dilué, peut être développée pour l'ensemble du domaine de concentration [9] ; cette relation permet de relier la viscosité d'une solution de polymère obtenue à gradient de vitesse nulle au paramètre de recouvrement $C[\eta]$:

$$\eta_{sp} = [\eta]C [1 + k_1 [\eta]C + k_2 ([\eta]C)^2 + k_3 ([\eta]C)^3] \quad (3)$$

avec $k_1 = 0,4$, $k_2 = k_1^2/2$!, $k_3 = k_1^3/3$!

Généralement, on utilise une technique d'écoulement à travers un viscosimètre capillaire ; cependant, cette méthode ne permet pas de contrôler le gradient de vitesse, qui joue un rôle important sur la viscosité mesurée pour un fluide non newtonien (ce qui est souvent le cas pour les polymères semi-rigides de masse molaire élevée, soit $M > 500\,000$ g/mol). La viscosité intrinsèque est reliée à la masse molaire par une relation empirique, la relation de Mark-Houwink :

$$[\eta] \text{ (mL/g)} = KM^a \quad (4)$$

K et a sont des paramètres caractéristiques du polymère étudié, du solvant utilisé et de la température ; K est relié aux dimensions de la chaîne et « a » à sa conformation ($a = 0,5$ pour une chaîne flexible en solvant θ et augmente en bon solvant ; $a = 0$ pour une sphère rigide et tend vers 2 pour une macromolécule rigide ; $a \sim 1$ pour un polymère semi-rigide tel que le polysaccharide xanthane).

Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Il s'agit d'une chromatographie liquide sur un support poreux constitué par un polymère réticulé dont les pores sont calibrés ; cette technique, qui a vu le jour en 1966, permet d'établir la courbe de distribution en masse molaire des polymères. L'éluion d'un polymère en solution diluée conduit à un partage entre la phase liquide et le volume poreux sur la base du volume hydrodynamique (V_H) du polymère ($V_H \sim [\eta]M = KM^{a+1}$). Les molécules ayant le volume le plus faible sont éluées en dernier. Pour l'analyse chromatographique, le détecteur de base est généralement un réfractomètre différentiel (donnant la concentration en polymère), auquel on peut ajouter un détecteur de diffusion de la lumière multi-angle (donnant la masse molaire et le rayon de giration) et un viscosimètre capillaire. Un étalonnage permet de relier le volume hydrodynamique du polymère au volume d'éluion pour un solvant donné et à une température donnée ; il est utilisé lorsque l'on n'utilise qu'un détecteur réfractométrique. Si les paramètres K et a de la relation de Mark-Houwink sont

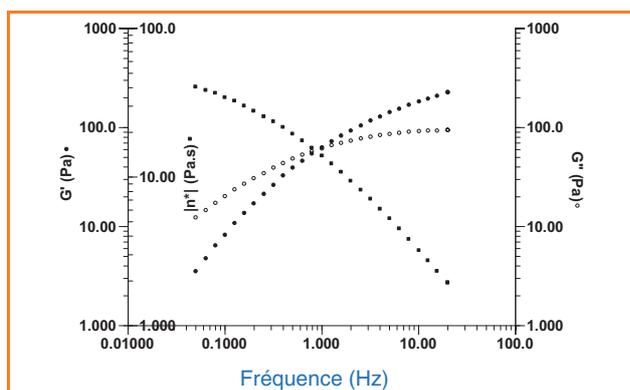


Figure 2 - Comportement rhéologique en régime linéaire pour une solution de hyaluronane à 20 g/L en solution de NaCl 0,15 M à 37 °C.

connus pour le polymère élué, on obtient la courbe de distribution en masse molaire du polymère et il est ainsi possible de calculer les masses molaires moyennes (en nombre M_n et en masse M_w , en particulier). L'utilisation d'un détecteur de diffusion de la lumière évite d'avoir recours à un étalonnage préalable.

Rhéologie des solutions de polymère

L'analyse rhéologique des solutions de polymère caractérise le comportement viscoélastique du système, très utilisé dans les applications des polymères. Ce comportement peut être étudié en mode écoulement, en fonction du gradient de vitesse de cisaillement ($\dot{\eta}(\dot{\gamma})$ déjà mentionné) et en mode dynamique. Dans ce cas, les modules G' (module de conservation en relation avec le caractère élastique de la solution) et G'' (module de perte reflétant le caractère visqueux de la solution) sont étudiés dans le régime linéaire en fonction de la fréquence de déformation imposée (ω en rad/s ou en Hz). La dynamique du système est caractérisée par des courbes telles que représentées *figure 2*.

Pour une solution de polymères enchevêtrés, $G' < G''$ à basse fréquence et $G' > G''$ à haute fréquence au-dessus d'une fréquence caractéristique (ω_0), ω_0 diminue et les modules augmentent quand la concentration en polymère augmente. Ce type de courbe caractérise le comportement dynamique d'une solution de polymère bien mis en évidence dans le cas de la viscosupplémentation⁽³⁾ avec des solutions de hyaluronane dans le cas d'arthrose.

Gels physiques de polysaccharides

De nombreux polysaccharides naturels forment des gels en relation directe avec les conditions thermodynamiques. Ils ont un comportement original par rapport aux gels chimiques (*figure 3a*) qui ont une élasticité entropique associée à l'existence de chaînons flexibles entre points de réticulation covalents [10]. Ce sont en effet des gels physiques (*figure 3b*) dont les nœuds de réticulation sont des zones de jonction plus ou moins longues, résultant d'interactions secondaires, qui sont réversibles par nature. Quelques-uns de ces systèmes sont décrits ci-après [11-12].

Pontage ionique : alginates, pectines

Deux systèmes sont bien décrits dans le domaine des polysaccharides : les pectines, extraites des pulpes d'agrumes, qui sont des polymères dont la structure est constituée

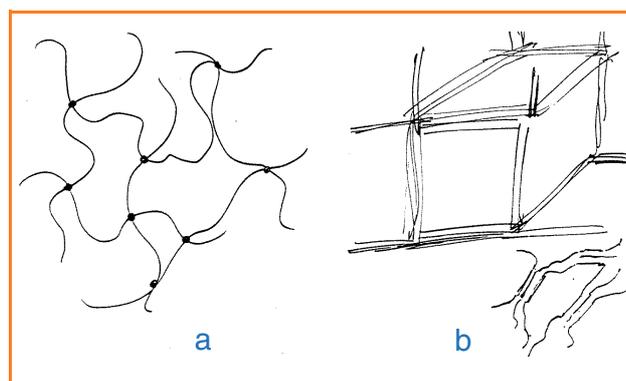


Figure 3 - Représentation schématique d'un gel chimique (a) et d'un gel physique rigide (b).

de blocs d'acide D-galacturonique partiellement méthoxylé (estérifié). Les pectines à faible degré d'estérification forment des gels en présence d'ions calcium de même que les alginates, extraits d'algues marines, qui sont des copolymères à blocs dont l'un des blocs est constitué d'acide L-guluronique [13]. La configuration de ces acides uroniques (groupe $-\text{COOH}$ en position C-6) conduit à la formation d'un complexe spécifique avec des cations bivalents (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} en particulier). La formation du gel est bien mise en évidence par rhéologie comme le montre la *figure 4* ; les modules sont alors indépendants de la fréquence de déformation.

La zone de jonction nécessite 4 à 5 cations pour être stable ; ce mécanisme a été appelé « modèle de la boîte à œufs » (*figure 5*). Le mécanisme procède en deux étapes : formation de dimères d'hélices 2_1 , puis association de dimères. L'ion Mg^{+2} , plus petit, ne forme pas de dimère ni de gel. La stabilité des gels dépend de la longueur des blocs carboxyliques, de la distribution des sites carboxyliques le long des chaînes polymères, de la configuration des acides uroniques, de la nature des cations et de la présence de sels extérieurs. La réticulation est un mécanisme réversible ; on déplace les ions bivalents par un excès d'ions monovalents. Les gels d'alginates ou de pectines sous forme de leur sel de calcium peuvent être mis en œuvre sous forme de billes, de fibres ou de films. Les fibres sont utilisées dans des pansements hémostatiques par exemple, les billes servent à encapsuler des bactéries ou des levures et deviennent des réacteurs produisant différents types de métabolites [14-17].

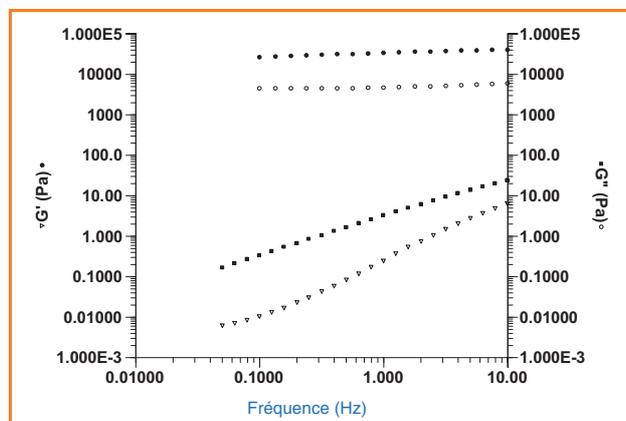


Figure 4 - Module de conservation $G'(\omega)$ et module de perte $G''(\omega)$ pour un alginate à 20g/L dans l'eau à 25 °C sous forme sel de sodium (∇ , \blacksquare) et en présence d'ions calcium (\bullet , \circ).

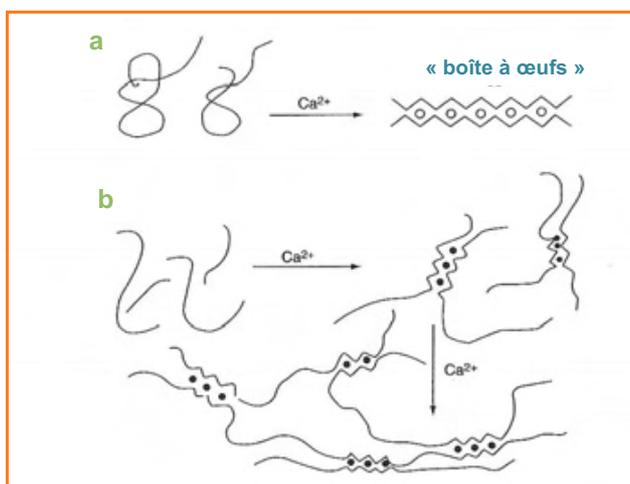
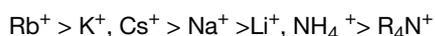


Figure 5 - Mécanisme de réticulation des alginate.

(a) Formation de la boîte à œufs : les œufs (les ions calcium) pontent deux segments hélicoïdaux d'acides guluroniques avec formation d'un réseau de liaisons de coordination. Le même mécanisme s'appliquerait à la formation de gels de pectines déméthylées en présence de calcium ; (b) Formation d'un réseau 3D.

Gels thermoréversibles : carraghénane, gellane, mélanges de polysaccharides

Les carraghénanes sont des polysaccharides extraits d'algues marines ; les κ -carraghénanes, et à un degré moindre les ι -carraghénanes, sont des gélifiants souvent utilisés dans le domaine alimentaire (figure 6). Il s'agit de polysaccharides sulfatés de type copolymère alterné (constitués d'anhydrogalactose et de galactose sulfate). Nous avons établi le mécanisme de gélification des κ -carraghénanes (avec un groupe sulfate par disaccharide), qui est un processus en deux étapes dépendant de la concentration ionique de la solution et de la nature des cations, en particulier monovalents. En augmentant la concentration ionique, on réduit les répulsions électrostatiques interchaînes permettant la formation de doubles hélices qui s'associent pour former un réseau 3D. Ces gels, qui sont connus pour être préférentiellement stabilisés en présence d'ions potassium, suivent la sélectivité ionique [18] :



Les différentes phases du système (pelote-hélice, sol-gel) sont bien décrites par le diagramme de phases que nous avons établi [18]. Le ι -carraghénane contient deux sulfates et conduit à des gels beaucoup moins rigides que les κ -carraghénanes. Ces polymères sont surtout utilisés comme

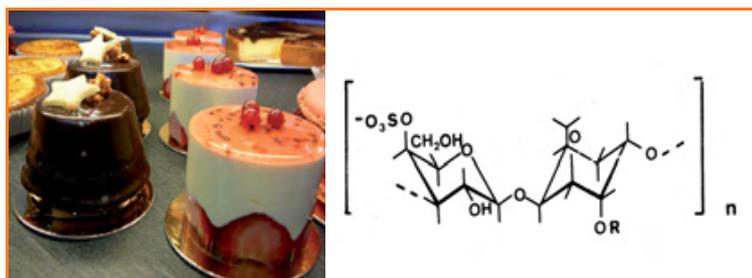


Figure 6 - Le κ -carraghénane (gélifiant E407) est un additif utilisé dans de nombreuses applications alimentaires comme gélifiant et/ou stabilisant (lait chocolaté, crème glacée...) [14].

gélifiants dans le domaine des produits alimentaires lactés. Les gels sont stabilisés par un ensemble de liaisons hydrogène, détruites par augmentation de température ; on observe une transition gel-sol qui est associée à une transition hélice-pelote.

Le gellane est un polysaccharide bactérien qui, après désacylation, conduit à un gel rigide concurrençant l'agarose comme support de cultures bactériologiques ; il forme un gel par un mécanisme analogue à celui des κ -carraghénanes [19]. Cette gélification résulte d'un équilibre entre les répulsions électrostatiques interchaînes et les attractions par liaisons hydrogène coopératives. La stabilité des gels dépend donc de la structure moléculaire, de la température, de la concentration ionique, de la nature des cations et des anions (en particulier, l'iode stabilise la double hélice et inhibe la formation du gel).

Le mélange de polymères de structures différentes conduit généralement à une séparation de phases ; cependant, certains mélanges de polysaccharides hydrosolubles conduisent à la formation d'un gel physique lié à une interaction coopérative (par ponts hydrogène) entre les deux polymères. L'exemple le plus étudié est le mélange de xanthane et de galactomannane [20].

Gels thermo-inductibles (auto-associatifs) : alkylchitosane, méthylcellulose

Par modification chimique, on peut obtenir des polysaccharides amphiphiles qui sont susceptibles de former un gel thermosensible par attraction entre les parties hydrophobes des molécules. Les alkylchitosanes greffés avec des chaînes de longueur C12 sont des polycations et les gels se forment en présence de sels, à pH acide [21]. Les méthylcelluloses, obtenues par réaction en phase hétérogène avec un degré de substitution⁽⁴⁾ de l'ordre de 1,7, se comportent comme des copolymères à blocs (constitués de blocs hydrophobes de triméthylglucoses et de segments hydrophiles à taux de substitution plus faibles). Il a été démontré que la gélification est un mécanisme en deux étapes : lorsque la température augmente entre 35 et 50 °C, il se forme un gel clair et mou suivi par la formation d'un gel beaucoup plus rigide et turbide à $T > 50$ °C [22]. Ces polymères sont utilisés également dans le domaine alimentaire.

Complexes polyélectrolytes

Le mélange de polycations et de polyanions en solution diluée conduit généralement à une séparation de phases. Ces complexes ont été étudiés en particulier par le groupe de V. Kabanov à Moscou [23]. Actuellement, les interactions électrostatiques fortes sont mises à profit dans la formation de complexes multicouches permettant l'encapsulation d'enzymes ou de médicaments et le contrôle des cinétiques de relargage [24].

Reconnaissance spécifique AD/CD

Des assemblages supramoléculaires ont été élaborés par modification chimique du chitosane à faible taux de substitution ; le chitosane a été greffé avec des cyclodextrines (Chit-CD) d'une part et de l'adamantane (Chit-AD) d'autre part. Le choix des substituants est basé sur la possibilité de faire un complexe spécifique par reconnaissance AD/CD (les β -cyclodextrines ont une cavité thorique hydrophobe

donnant le complexe le plus stable avec les molécules hydrophobes AD). Ces deux types de polymères sont hydro-solubles et forment un gel physique quand on les mélange. Ces réseaux ont été étudiés en fonction du degré de substitution, de la température et de la concentration en sel [25].

Conclusion

Nous avons fait une synthèse sur les propriétés essentielles et les méthodes de caractérisation des polysaccharides et, par extension des polymères hydrosolubles. Nous avons présenté les propriétés originales des polyélectrolytes, en montrant le rôle des interactions électrostatiques intra- et interchaînes ainsi que le rôle de l'effet d'écrantage des sels ajoutés au polyélectrolyte en solution aqueuse. Ces polymères sont souvent utilisés comme épaississant dans différents domaines comme la cosmétique, le biomédical ou l'alimentaire.

Certains de ces polymères naturels ou modifiés chimiquement forment des gels physiques en relation avec la composition de la solution et les conditions thermodynamiques. Ces gels se forment en relation avec le caractère semi-rigide des chaînes et leur structure moléculaire dont leur stéréorégularité, permettant la formation de liaisons secondaires coopératives. Les différents systèmes rencontrés dans le domaine des polysaccharides ont été brièvement décrits.

Notes et références

- (1) Le *degré de polymérisation* (DP) est le nombre de motifs de répétition d'une chaîne de polymère.
 - (2) La *concentration de recouvrement* C^* indique la concentration minimale en polymère au delà de laquelle les chaînes de polymère commencent à s'enchevêtrer.
 - (3) La *viscosupplémentation* consiste à remplacer une partie au moins du liquide synovial déficient (liquide dans lequel baigne le cartilage des os du genou et de la hanche), en injectant dans l'articulation une solution ou un gel de hyaluronane (ou d'acide hyaluronique) possédant des propriétés proche du liquide synovial d'un sujet sain.
 - (4) Le *degré de substitution* (DS) est le nombre moyen de substituants sur les groupes hydroxyle par motif sucre dans la chaîne de polymère modifiée.
- [1] Rinaudo M., Auzely R., Mazeau K., Polysaccharides and carbohydrate polymers, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, **2004**, 11, p. 200.
 - [2] Rinaudo M., Advances in characterisation of polysaccharides in aqueous solution and gel state, *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*, S. Dimitriu (ed), M. Dekker, **2004**, 8, p. 237.
 - [3] Milas M., Rinaudo M., On the electrostatic interactions of ionic polysaccharides in solution, *Curr. Trends Polym. Sci.*, **1997**, 2, p. 47.
 - [4] Morfin I., Reed W.F., Rinaudo M., Borsali R., Further evidence of liquid-like correlations in polyelectrolyte solutions, *J. Phys. II*, **1994**, 4, p. 1001.
 - [5] Malovikova A., Milas M., Rinaudo M., Borsali R., Viscometric behavior of Na-polygalacturonate in the presence of low salt content, *Macro-ion characterization from dilute solutions to complex fluids*, ACS symposium series n° 548, K. Schmitz (ed), **1994**, p. 315.
 - [6] Reed W., Light-scattering results on polyelectrolyte conformations, diffusion and interparticle interactions and correlations, *Macro-ion characterization from dilute solutions to complex fluids*, ACS symposium series n° 548, K. Schmitz (ed), **1994**, p. 315.
 - [7] Zana R., Tondre C., Rinaudo M., Milas M., Étude ultrasonore de la fixation sur site des ions alcalins de densités de charge variable, *J. Chim. Phys.*, **1971**, 68, p. 1258.
 - [8] *Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaire*, GFP, Strasbourg, vol. 1 et 8.
 - [9] Matsuoka S., Cowman M.K., Viscosity of polymer solutions revisited, *Hyaluronan, vol. 1: Chemical, Biochemical and Biological Aspects*, J.F. Kennedy, G.O. Phillips, P.A. Williams, V.C. Hascall (eds), Woodhead Pub., **2002**, p. 37.
 - [10] Hourdet D., Maîtrise des propriétés de gonflement des hydrogels, *Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaire*, GFP, Strasbourg, **2000**, vol. 12, p. 205.
 - [11] Rinaudo M., Gelation of polysaccharides, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **1993**, 4, p. 210.
 - [12] Rinaudo M., Non-covalent interactions in polysaccharide systems, *Macromolecular Bioscience*, **2006**, 6, p. 590.
 - [13] Rinaudo M., Les alginates et les carraghénanes, *L'Act. Chim.*, nov.-déc. **2002**, p. 35.
 - [14] Rinaudo M., Seaweed polysaccharides, *Comprehensive Glycoscience. 2.2: Polysaccharide Functional Properties*, J.P. Kamerling (ed), Elsevier, **2007**, p. 691.
 - [15] Malovikova A., Rinaudo M., Milas M., Comparative interactions of magnesium and calcium counterions with polygalacturonic acid, *Biopolymers*, **1994**, 34, p. 1059.
 - [16] Fundueanu G., Esposito E., Mihai D., Carpov A., Desbrieres J., Rinaudo M., Nastruzzi C., Preparation and characterization of Ca-alginate microspheres by a new emulsification method, *Int. J. Pharm.*, **1998**, 170, p. 11.
 - [17] Thibault J.-F., Rinaudo M., Gelation of pectinic acids in the presence of calcium counterions, *Br. Polym. J.*, **1985**, 17, p. 181.
 - [18] Rochas C., Rinaudo M., Activity coefficients of counterions and conformation in kappa-carrageenan systems, *Biopolymers*, **1980**, 19, p. 1675.
 - [19] Milas M., Shi X., Rinaudo M., On the physicochemical properties of gellan gum, *Biopolymers*, **1990**, 30, p. 451.
 - [20] Goycoolea F.M., Milas M., Rinaudo M., Associative phenomena in galactomannan-deacetylated xanthan system, *Int. J. Biol. Macromol.*, **2001**, 29, p. 181.
 - [21] Rinaudo M., Auzely R., Vallin C., Mullagaliev I., Specific interactions in modified chitosan systems, *Biomacromolecules*, **2005**, 6, p. 2396.
 - [22] Hirrien M., Chevillard C., Desbrieres J., Axelos M.A., Rinaudo M., Thermogelation of methylcelluloses: new evidence for understanding the gelation mechanism, *Polymer*, **1998**, 39, p. 6251.
 - [23] Zezin A.B., Izumrudov V.A., Kabanov V.A., Interpolyelectrolyte complexes as a new family of enzyme carriers, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1989**, 26, p. 249.
 - [24] Rusu-Balaita L., Desbrieres J., Rinaudo M., Formation of a biocompatible polyelectrolyte complex: chitosan-hyaluronan complex stability, *Polym. Bull.*, **2003**, 50, p. 91.
 - [25] Charlot A., Auzely-Velty R., Rinaudo M., Specific interactions in model charged polysaccharide systems, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, p. 8248.



Marguerite Rinaudo

est professeur émérite à l'Université Joseph Fourier de Grenoble*, spécialiste des études sur la physico-chimie des polysaccharides et de la relation structure moléculaire-propriétés des polysaccharides en solution et en gel.

* CERMAV-CNRS, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9.
Courriel : marguerite.rinaudo@cermav.cnrs.fr

STREM Chemicals, Inc.

Since 1964

15-5710
non-pyridine,
water soluble
PMe₃ analog

79-0200
Au-NHC

46-0274
Pd-NHC

15-1135
water soluble
Buchwald
Ligand

15, rue de l'Atome, Zone Industrielle
67800 BISCHHEIM, France

Tel.: (33) 03 88 62 52 60 • Fax: (33) 03 88 62 26 81
email: strem.europe@wanadoo.fr • www.strem.com

Les polymères et le feu

Michel Ferriol, Marianne Cochez et José-Marie Lopez-Cuesta

Résumé Les matériaux polymères, porteurs d'une charge combustible importante, sont utilisés de plus en plus massivement dans la plupart des secteurs d'activité. La limitation des conséquences dramatiques d'éventuels incendies les impliquant nécessite l'étude et le développement de solutions de retard au feu de plus en plus performantes. Cet article présente succinctement cette problématique, les composés utilisés pour améliorer la résistance au feu des polymères et les principaux modes d'action mis en jeu.

Mots-clés **Polymères, retard au feu, sécurité incendie, combustion, retardateurs de flamme.**

Abstract **Polymers and fire**

Polymeric materials, carrying a high combustible load, are used more and more massively in the majority of branches of industry. The limitation of the dramatic consequences of possible fires in which they are involved requires the study and development of increasingly powerful solutions for fire retardancy. This article briefly presents these problems, the compounds used to improve the fire resistance of polymers and their major modes of action.

Keywords **Polymers, fire retardancy, fire safety, combustion, flame retardants.**

Nos habitations, lieux de travail et moyens de transport contiennent un potentiel calorifique de plus en plus important sous forme de matériaux polymères fortement combustibles visant à remplacer des matériaux plus traditionnels (bois, alliages métalliques...) et à améliorer notre confort (meubles, tapis, jouets, équipements électriques ménagers et de loisirs, informatique...). Les sources potentielles d'incendie tendent également à augmenter avec la multiplication et la miniaturisation des équipements électriques et électroniques.

Outre les atteintes directes aux biens, à la santé et à la vie des personnes (en Europe, il y a chaque jour environ douze morts et 120 blessés graves dus à des incendies [1]), les incendies peuvent avoir des répercussions non négligeables en termes de développement durable et d'environnement (destruction totale ou partielle d'infrastructures, production et dissémination de composés toxiques et/ou corrosifs : CO, dioxines, HCN, composés aromatiques polycycliques...). L'impact créé par ces graves conséquences conduit à une exigence accrue vis-à-vis du feu. Différents secteurs d'activité majeurs (bâtiment et génie civil, transports, câblerie et matériel électrotechnique...) sont directement concernés.

Le but principal de cet article est de présenter, de manière générale, la problématique du feu dans le domaine des polymères et les solutions qui y sont apportées usuellement.

La combustion des polymères

Un polymère est un matériau à forte concentration en carbone et hydrogène, éléments bien connus pour leur comportement réducteur. Il contient donc une charge combustible importante libérant de grandes quantités d'énergie si les conditions nécessaires pour qu'il s'enflamme sont réunies. Pour que la combustion ait lieu, il faut que soit constitué le « triangle du feu » (figure 1) qui nécessite la réunion de trois éléments : un combustible (le polymère), un comburant (l'oxygène de l'air) et une source de chaleur.

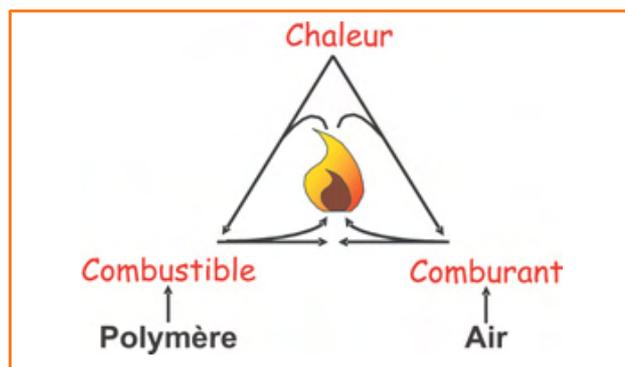


Figure 1 - Triangle du feu.

La combustion se passe schématiquement en deux temps :

- la dégradation thermique du polymère, génératrice de gaz combustibles ou non, s'effectuant généralement selon trois mécanismes pouvant entrer éventuellement en compétition : dépolymérisation, scission aléatoire de la chaîne polymère, dégradation des groupes latéraux [2] ;
- l'inflammation des gaz combustibles et la propagation de la flamme selon un mécanisme radicalaire fortement exothermique où les radicaux H° et HO° , dits « radicaux chauds », jouent un rôle prépondérant et conduisant aux produits de combustion (CO, CO_2 , suies, gaz toxiques ou non...). La chaleur produite à ce niveau et les transferts thermiques qui s'ensuivent entretiennent la dégradation du polymère et ainsi, l'alimentation de la flamme en gaz combustibles (figure 2). Le phénomène est donc auto-entretenu.

La réduction du risque de départ de feu en cas de contact avec une source de chaleur ou le ralentissement de la combustion si le polymère ou un matériau proche a déjà pris feu nécessite l'adjonction de composés spécifiques : les « retardateurs de flamme ». La diversité des polymères à

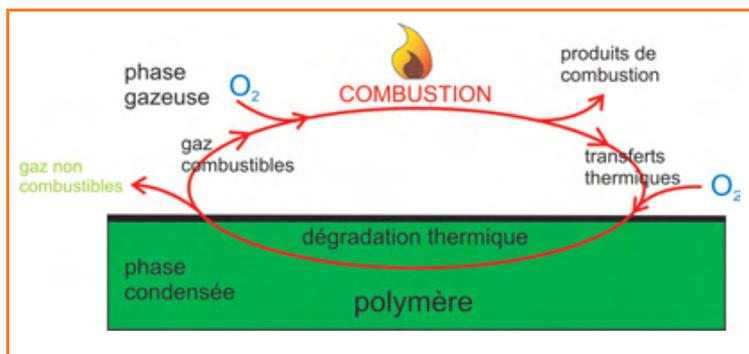


Figure 2 - Schéma de combustion d'un polymère.

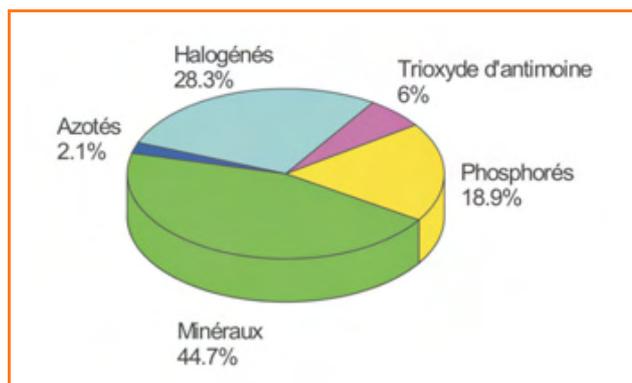


Figure 3 - Répartition du marché des retardateurs de flamme usuels (d'après [1]).

protéger, les différentes exigences en termes de tenue au feu selon les secteurs d'applications et les réglementations et normes en vigueur nécessitent une grande diversité de composés utilisables. De plus, l'optimisation du comportement au feu impose également l'utilisation d'une combinaison de composés opérant en synergie afin de limiter les quantités introduites et la détérioration des propriétés mécaniques et fonctionnelles du matériau.

Les retardateurs de flamme usuels

Les retardateurs de flamme constituent le groupe le plus important des additifs pour matières plastiques avec un marché global d'environ 2 milliards d'euros sur un total de 9 milliards d'euros [1]. Ils sont généralement mélangés physiquement au polymère (voie additive), mais peuvent aussi être incorporés par réaction chimique sur la chaîne macromoléculaire (voie réactive).

Il y a quatre grandes catégories de composés retardateurs de flamme couramment utilisés. La figure 3 illustre la répartition des parts de marché de chaque catégorie [1].

La première est celle des composés minéraux dont les deux principaux sont $\text{Al}(\text{OH})_3$ (ATH) et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (MDH) qui sont utilisés sous forme d'additifs (poudre micronique $< 2 \mu\text{m}$), après avoir été éventuellement compatibilisés avec le polymère pour une meilleure dispersion. Cependant, une bonne efficacité nécessite des taux de charge très importants de l'ordre de 60 %

en masse. Ces composés sont très utilisés dans l'extrusion de plastiques thermoformés, mais aussi dans des résines liquides thermodurcissables (époxydes, polyesters).

La seconde catégorie est celle des composés phosphorés organiques ou minéraux. Les organiques sont des phosphates, des phosphonates ou des phosphinates, ainsi que leurs dérivés halogénés. Ils peuvent être intégrés par réaction chimique à la chaîne polymère ou utilisés comme additifs. Les minéraux sont le phosphore rouge encapsulé, les polyphosphates d'ammonium, les phosphonates et phosphinates métalliques (aluminium, calcium, zinc...). Leurs principaux domaines d'utilisation sont les thermoplastiques, thermodurcissables, mousses de polyuréthane, peintures, textiles...

La troisième catégorie de retardateurs de flamme correspond aux composés azotés et comprend essentiellement la mélamine, ses sels d'acide comme l'acide borique, cyanurique, phosphorique (poly et pyro), et des dérivés comme le melam, le melem et le melon (figure 4). D'autres dérivés porteurs de fonctions phosphorées sont aussi utilisés afin de mettre à profit la synergie reconnue azote-phosphore. Les composés azotés sont employés surtout dans les polyamides, les polyesters thermoplastiques et les mousses de polyuréthane.

La dernière catégorie est celle des composés halogénés (liquides ou solides) et plus particulièrement bromés, incorporés soit par voie additive, soit par voie réactive. Plusieurs dizaines de molécules sont disponibles commercialement de type polybromodiphényléthers (PBDE), hexabromocyclododécane (HBCD), bromophénols et tétrabromobisphénol A (TBBPA) et ses dérivés. Ces composés assurent la protection de plus de la moitié des équipements électriques et électroniques (boîtiers de téléviseurs ou ordinateurs, circuits imprimés, câbles, fils...) et sont aussi utilisés dans les mousses d'isolation et les meubles rembourrés. Cependant, la toxicité avérée ou soupçonnée de certains d'entre eux a conduit l'Union européenne à en interdire l'usage depuis le 15 août 2004 (directive 2003/11/EC), entraînant la suspicion sur les autres composés et le développement de recherches sur la mise au point de solutions sans halogènes.

Modes d'action

Les composés retardateurs de flamme agissent soit en phase gazeuse, soit en phase condensée.

En phase gazeuse

En se décomposant, le retardateur de flamme génère des espèces radicalaires qui vont piéger et capter les radicaux

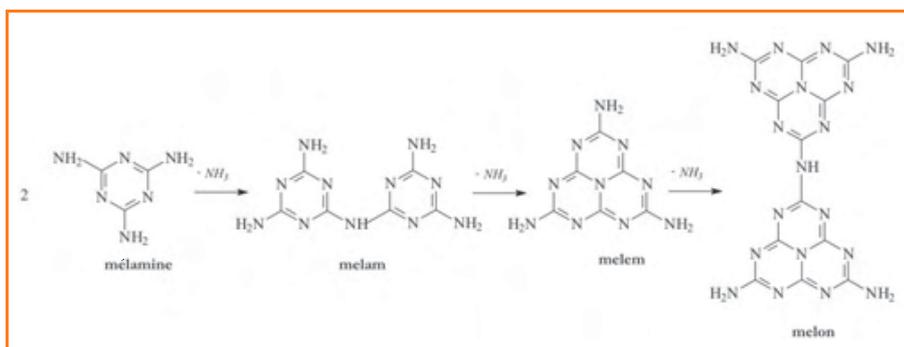


Figure 4 - Structure de la mélamine et de ses dérivés.

chauds de la flamme, responsables de sa propagation, ralentissant ainsi notablement la réaction de combustion (empoisonnement de la flamme). C'est le mode d'action essentiel et très efficace des composés halogénés et plus particulièrement bromés, ainsi que de certains composés phosphorés.

Un autre mode d'action correspond à l'émission (lors de la décomposition thermique du retardateur) de gaz inertes comme H_2O , CO_2 , NH_3 , venant diluer les gaz combustibles dans la zone de flamme et ralentir également la vitesse de combustion du matériau. C'est le cas, par exemple, du carbonate de calcium $CaCO_3$ ou du trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$.

En phase condensée

Le retardateur de flamme peut être le siège de réactions endothermiques permettant de refroidir efficacement le matériau de façon à abaisser suffisamment sa température pour limiter sa décomposition. Ce mode d'action est entre autres mis en jeu par le trihydroxyde d'aluminium dont l'enthalpie de la réaction de décomposition $2 Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3 H_2O$ qui intervient vers $200\text{ }^\circ\text{C}$ est de $1\ 050\text{ kJ.kg}^{-1}$.

Une autre possibilité d'action du composé retardateur est de créer un effet barrière en favorisant la formation d'une couche protectrice, éventuellement expansée, obtenue par charbonnement du polymère. Cette couche charbonnée est destinée à limiter au maximum les transferts de chaleur et de matière gazeuse entre la phase condensée et la zone de flamme. La décomposition du retardateur libère des acides qui vont permettre la déshydratation de la phase condensée, conduisant à des insaturations et à une graphitisation du matériau dans la zone exposée à la chaleur. Ce comportement est observé par exemple avec les composés phosphorés (organiques ou minéraux).

Dans d'autres cas, le retardateur de flamme participe seulement à l'organisation structurale de la couche barrière charbonnée. Ainsi, l'efficacité de la couche barrière est notablement accrue par incorporation de charges minérales micro ou nanométriques comme des oxydes (Al_2O_3 , TiO_2 , $AlOOH$, SiO_2 ...) [3-4] ou d'argiles de silicates d'aluminium comme les montmorillonites (composés lamellaires), préalablement organiquement modifiées afin de leur assurer une dispersion maximale dans le polymère. Le rôle de ces charges est surtout de renforcer la couche charbonnée afin d'éviter la formation de trous ou de fissures favorables à l'émission de gaz. Les silicates lamellaires sont très efficaces car les particules (exfoliées ou intercalées au départ) se réorganisent apparemment durant la combustion pour former, dans la zone d'ablation du polymère, une structure silicate intercalée avec le résidu charbonné, structure très uniforme renforçant mécaniquement le résidu et augmentant l'effet barrière [5]. Cependant, une efficacité maximale en termes de comportement au feu nécessite d'associer ces particules à d'autres composés comme des retardateurs phosphorés ou azotés [4]. Il faut également noter l'influence de l'état de dispersion des nanocharges sur l'efficacité des performances au feu.

Autres retardateurs de flamme

Les composés borés (borate de zinc, mélanges d'acides boriques et de borax) sont d'une utilisation plus marginale. Par exemple, le borate de zinc est généralement utilisé en synergie avec les composés minéraux comme l'ATH ou en association avec des composés halogénés et de l'oxyde

d'antimoine. Sous l'action de la chaleur, les composés borés se déshydratent selon un processus endothermique permettant le refroidissement du matériau et la dilution des gaz combustibles. D'autre part, les composés borés peuvent former une couche vitreuse ou participer à la formation de la croûte charbonnée, renforçant ainsi l'effet barrière. Ces formulations sont surtout destinées au PVC et aux polyoléfinés.

L'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) est utilisé en synergie avec les composés halogénés. Les effets obtenus s'expliquent par la formation dans la flamme d'oxyhalogénures d'antimoine plus lourds que les acides halohydriques et y séjournant donc plus longtemps. L'antimoine agit de plus en phase condensée et Sb_2O_3 favorise la formation d'une couche charbonnée, et donc de l'effet barrière.

Les systèmes intumescents⁽¹⁾ sont destinés à former une couche charbonnée expansée (figure 5), très efficace pour ralentir les transferts de chaleur et de matière entre phase gazeuse et phase condensée. Une composition intumescence comprend trois éléments fondamentaux :

- un agent promoteur de couche charbonnée, riche en oxygène (polyols, carbohydrates...);
- une source d'acide (comme les polyphosphates d'ammonium) générant les réactions de déshydratation et de graphitisation de l'agent promoteur et du polymère;
- un agent d'expansion capable de libérer des gaz non combustibles comme H_2O , CO_2 ou NH_3 , par exemple la mélamine.

Ces systèmes trouvent des applications essentiellement dans les peintures (protection du bois, des structures métalliques...).

Enfin, il convient de signaler l'émergence des nanocomposites à base de nanotubes de carbone. Dans ce cas, il y aurait formation d'une couche barrière très efficace par formation d'une structure entre le polymère et le réseau de nanotubes assimilable à un « gel » [6].

Les principaux modes d'action des différents types de retardateurs de flamme usuels sont résumés dans le *tableau*.

Tests au feu

Le rôle des tests est de déterminer le comportement au feu des solutions envisagées pour améliorer les propriétés au feu des matériaux polymères en simulant au mieux les conditions d'un incendie réel. Les formulations retenues doivent ainsi atteindre les conditions définies par les normes



Figure 5 - Illustration du phénomène d'intumescence.

Principaux modes d'action des retardateurs de flamme.

* : action en phase gazeuse ; * : action en phase condensée.

TYPES DE RETARDATEURS	MODES D'ACTION PRINCIPAUX				
	Piégeage radicalux chauds*	Dilution gaz combustibles*	Formation couche barrière*	Renforcement couche barrière*	Refroidissement*
Composés minéraux		X		X	X
Composés phosphorés	X		X		
Composés azotés		X	X		X
Composés halogénés	X				
Composés borés		X	X		X
Mélanges intumescents			X		
Nanocomposites			X	X	

fixées pour chaque type de test. Dans ces tests, la taille de l'échantillon peut varier d'une petite bande de matériau dont les dimensions ne dépassent pas quelques centimètres à des panneaux de grande taille de l'ordre du mètre, voire au-delà. Les tests au feu doivent permettre de répondre aux questions suivantes :

- inflammabilité : soumis à une flamme ou source de chaleur, le matériau s'enflamme-t-il ? Quel est le temps d'inflammation ?

- combustibilité : une fois enflammé, va-t-il brûler ? Quelle est la durée de la combustion ?

- dégagement de chaleur : à quelle vitesse le feu va-t-il se propager ? Avec quelle puissance ? On évalue pour cela la quantité de chaleur libérée et le débit calorifique (vitesse de libération de chaleur) dont la valeur maximale constitue l'indicateur essentiel de la propension du matériau à propager la flamme.

Au laboratoire, les échantillons sont généralement de dimensions réduites et soumis couramment à quatre tests [7] :

- la détermination de l'indice limite d'oxygène (ILO) qui correspond au pourcentage minimum d'oxygène dans un mélange O_2/N_2 pour assurer la combustion stable avec flamme d'une éprouvette verticale, dans les conditions définies par la norme NF EN ISO 4589-2 ;

- l'épiradiateur ou « essai de goutte » consistant à soumettre l'éprouvette à un rayonnement calorifique et à provoquer l'inflammation des gaz dégagés et/ou la chute de gouttes enflammées ou non (norme NF P 92-505) ;

- le cône calorimètre, dans lequel l'échantillon est soumis à un flux de chaleur émis par un cône (norme ISO 5660-1). Le principe de la calorimétrie à cône repose sur la mesure de la baisse de la teneur en oxygène des gaz de combustion et sur le fait que la quantité de chaleur dégagée lors de la combustion de la matière organique est proportionnelle à la quantité d'oxygène consommée. La valeur de la constante de proportionnalité est de $13,1 \text{ kJ.g}^{-1}$. La mesure (analyseur paramagnétique) de la concentration en oxygène permet ainsi le calcul du débit calorifique. D'autres mesures sont effectuées simultanément : perte de masse, chaleur totale dégagée, taux de CO , CO_2 , opacité des fumées, temps d'inflammation et d'extinction... rendant ce test, mis au point dans les années 1980 par V. Brabauskas, pratiquement incontournable [8].

- l'UL 94 : développé par Underwriters Laboratories (laboratoires des assurances américaines), ce test (norme NF EN 60695-11-10) consiste à mesurer le temps de combustion (le plus souvent verticale) avec flamme d'une série d'éprouvettes et de contrôler la production de gouttes enflammées ou non.

Il convient de souligner qu'une approche globale des performances retard au feu d'un matériau nécessite de coupler les différents tests, chacun apportant des renseignements spécifiques complémentaires sur le comportement du matériau étudié.

Conclusion

La diversité des modes de dégradation des matériaux polymères selon leur nature et leur constitution chimique, les degrés d'exigence différents selon les domaines d'application et les réglementations, font qu'il n'y a pas de solution unique et universelle au problème de l'amélioration des propriétés retard au feu des polymères. Le meilleur choix résulte d'un compromis entre les performances au feu et les contraintes économiques (prix de revient) et environnementales (pollution, santé, recyclabilité). Enfin, il s'agit d'une thématique largement pluridisciplinaire alliant les compétences aussi bien des physico-chimistes et chimistes organiciens que des chimistes et physiciens des matériaux, en passant par les mécaniciens et les spécialistes de l'énergétique.

Note et références

- (1) Un système est dit *intumescent* quand il provoque le gonflement et l'augmentation de volume de la couche carbonnée par réaction à la chaleur.
- [1] www.cefic-efra.com
- [2] Stauffer E., Concept of pyrolysis for fire debris analysts, *Science and Justice*, **2003**, 43, p. 29.
- [3] Laachachi A., Leroy E., Cochez M., Ferriol M., Lopez-Cuesta J.-M., Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate), *Polym. Degrad. Stab.*, **2005**, 89, p. 344.
- [4] Laachachi A., Cochez M., Leroy M., Gaudon P., Ferriol M., Lopez-Cuesta J.-M., Effect of Al_2O_3 and TiO_2 nanoparticles and APP on thermal stability and flame retardance of PMMA, *Polym. Adv. Techn.*, **2006**, 17, p. 327.
- [5] Beyer G., Flame retardancy of nanocomposites: from research to reality, *Polymers and Polymer Composites*, **2005**, 13, p. 529.
- [6] Kashiwagi T., Du F., Douglas J.F., Winey K.I., Harris R.H. Jr., Shields J.R., Nano particles network reduce the flammability of polymer nanocomposites, *Nature Materials*, **2005**, 4, p. 928.
- [7] Sainrat A., Chesné L., *Essais normalisés de réaction au feu*, Dossier AM 3540, Techniques de l'Ingénieur, **2005**, p. 1.
- [8] Brabauskas V., Development of the cone calorimeter. A bench-scale heat release rate apparatus based on oxygen consumption, NBSIR 82-2611, US. Natl. Bur. Stand., **1982**.



M. Ferriol

Michel Ferriol (auteur correspondant) est professeur et **Marianne Cochez** est maître de conférences au laboratoire MOPS (Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes) de l'Université Paul Verlaine-Metz*.



M. Cochez

José-Marie Lopez-Cuesta est professeur à l'École des Mines d'Alès**.



J.-M. Lopez-Cuesta

* Laboratoire MOPS, UMR CNRS 7132, Université Paul Verlaine-Metz, BP 80105, rue Victor Demange, 57503 Saint-Avold Cedex.
Courriels : mferriol@univ-metz.fr, mcochez@univ-metz.fr

** Centre des Matériaux de Grande Diffusion, École des Mines d'Alès, 6 avenue de Clavières, 30319 Alès Cedex.
Courriel : jose-marie.lopez-cuesta@ema.fr

La biomasse végétale, source de molécules organiques

Marguerite Rinaudo

Résumé Cet article donne un bref aperçu des différents types de molécules valorisables issues de la biomasse végétale, en insistant sur les possibilités de développer la production de carburants, de solvants ou de tensioactifs. La biomasse est également source de polymères qui peuvent être modifiés chimiquement, diversifiant ainsi les domaines d'application ; les fibres cellulosiques, actuellement introduites en renfort dans différents types de matériaux composites, en sont un exemple. Les sucres issus de cette biomasse sont des sources de carbone utilisées en fermentation pour produire différents métabolites polymères ou des acides organiques.

Mots-clés Biomasse, polysaccharides, éthanol, tensioactif, solvant, polymères.

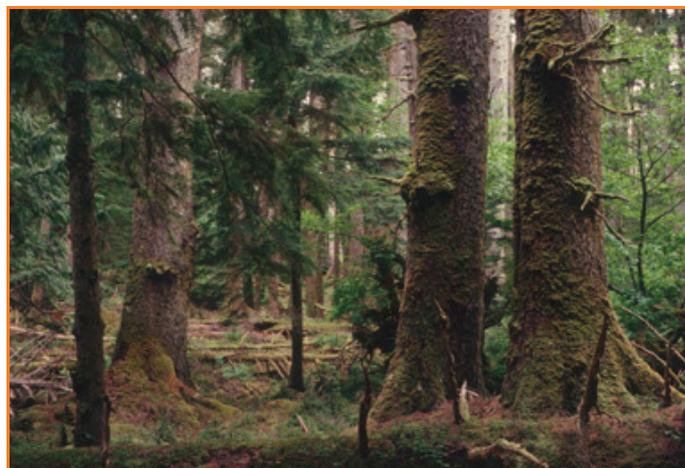
Abstract **Plant biomass as a source of organic molecules**
Few examples of useful molecules from plant biomass are described in this paper, highlighting the production of fuel, solvents or surfactants. The biomass is also a source for polymers which are able to be chemically modified in order to extend their domains of application; cellulosic fibers are actually introduced to reinforce composite materials. The sugars from biomass are also source of carbon for fermentation producing polymers or organic acids.

Keywords Biomass, polysaccharides, ethanol, surfactant, solvent, polymers.

La biomasse végétale constitue une énorme source de substances naturelles renouvelables. Issues de la photosynthèse, ces substances sont présentes sous forme de diverses molécules valorisables telles que les polymères ou des molécules organiques plus simples. L'objectif de cet article est de montrer la diversité des substances susceptibles d'être isolées et l'opportunité de concurrencer la source « pétrole », en cours d'épuisement. Ces différents aspects ont été décrits dans un numéro spécial de *L'Actualité Chimique* paru en 2002 [1]. Les principaux domaines en développement sont celui de l'énergie, des solvants, des lubrifiants et des matériaux polymères [2-3] ; quelques exemples d'applications sont présentés ici. Les prévisions indiquent qu'en 2050 aux États-Unis, 50 % des matières premières pour la chimie seront issues de la biomasse végétale.

Les principales sources exploitables

Le bois est certainement la source la plus abondante, mais une bonne partie est réservée à l'industrie papetière, à la construction ou au chauffage. La production annuelle de biomasse est estimée à 172 milliards de tonnes de matière sèche, soit l'équivalent en énergie primaire de quinze fois l'énergie fossile consommée. Les principaux constituants du bois sont la cellulose sous forme de fibres (40 à 50 % par rapport au bois sec), la lignine (substance polyaromatique représentant 20 à 30 % du bois) et les hémicelluloses (polysaccharides de structures variées représentant 10 à 25 % du bois) [4]. La cellulose est un poly(β -(1 \rightarrow 4)-D-glucosyl) présentant trois fonctions hydroxyle qui pourront être modifiées chimiquement pour conduire à des polymères de propriétés



© CNRS Photothèque/MARTIN Jean-Louis.

physiques variables et contrôlées (figure 1). Le bois contient également des pectines et des terpènes.

Les céréales sont produites d'abord pour leurs grains – dont le constituant majeur est l'amidon, un poly(α -(1 \rightarrow 4)-D-glucosyl) –, utilisés en priorité dans le domaine alimentaire. L'amidon peut être modifié chimiquement par des méthodes proches de celles utilisées pour la modification de la cellulose. Les tiges de céréales sont également des résidus lignocellulosiques qui pourront être valorisés car elles contiennent 30-35 % de cellulose, 15-20 % de lignine et 20-40 % d'hémicelluloses. Il faut citer également la canne à sucre, avec le développement important de la filière (bio)éthanol depuis plus de vingt ans au Brésil ; la bagasse sert de source d'énergie et le jus subit la fermentation éthanolique.

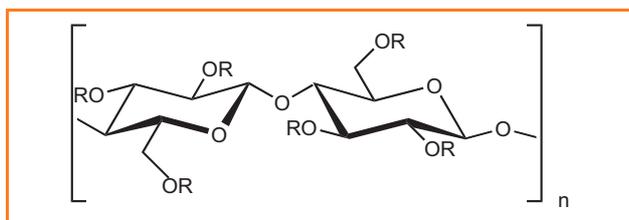


Figure 1 - Représentation du motif de répétition de la cellulose avec R = H.

Les différents dérivés correspondent à R = le substituant en position 2, 3 et/ou 6.

Les plantes oléagineuses (colza, tournesol...) sont une source d'huiles végétales, triglycérides qui sont à l'origine des diesters et du (bio)gazole. Un sous-produit de cette transformation est le glycérol qui est un polyol utilisable dans la synthèse de polyesters par exemple.

Les betteraves sucrières, source de saccharose (édulcorant usuel), conduisent à la production de fibrilles de cellulose constituant des parois primaires et à celle de mélasses, source de carbone pour les fermentations permettant l'obtention de différents métabolites dont les polysaccharides bactériens (hyaluronane, xanthane, gellane...).

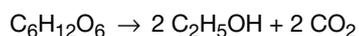
Les algues marines sont une source très importante de différents polysaccharides hydrosolubles utilisés comme additifs épaississants ou gélifiants dans le domaine alimentaire, mais également pour différentes applications dans les domaines des cosmétiques ou du biomédical : alginates, carraghénanes, fucoïdanes, agarose.

Une dernière source marine est d'origine animale, mais doit être citée comme importante source de polysaccharides : il s'agit des carapaces de crustacés qui sont constituées de chitine [poly(β -(1 \rightarrow 4)-N-acétyl-D-glucosamine)]. Par désacétylation partielle, la chitine est transformée en chitosane soluble en milieu aqueux à pH < 6. Ce polysaccharide est le seul polycation pseudo-naturel qui trouve des applications dans les domaines biomédical (fils de suture biorésorbables) et cosmétique (agent hydratant) [5].

Les applications en énergie

Comme nous l'avons mentionné, la biomasse intervient dans le domaine énergétique. On estime qu'actuellement le (bio)éthanol et le (bio)gazole représentent 4,5 % de la consommation d'énergie primaire en France et qu'elle devrait doubler d'ici 2020-2030.

La cellulose et l'amidon, après hydrolyse en D-glucose, conduisent par fermentation à l'éthanol selon la réaction :



L'éthanol peut ensuite être transformé en éthylène et permettre de préparer les grands polymères de synthèse usuels comme nous le mentionnerons ci-après. En 2004, la production mondiale de bioéthanol s'est élevée à 30 milliards de litres dont 620 millions pour l'Union européenne.

Quant au biogazole, il résulte de la réaction :

triglycérides + méthanol \rightarrow esters méthyliques + glycérol

Mentionnons également les nombreuses applications industrielles du D-glucose. À titre d'exemple, la figure 2 présente les différents produits susceptibles d'être obtenus par transformation du glucose [6-8].

Il faut considérer aussi la combustion du bois ou des déchets agricoles comme source de chaleur, la fermentation

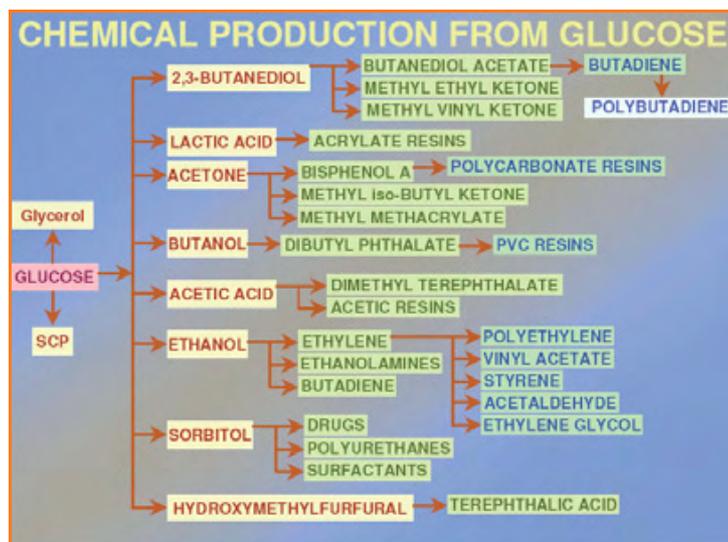


Figure 2 - Produits de transformation du glucose (reproduit avec l'autorisation de A. Koutinas [6]).

bactérienne anaérobie produisant du méthane ou les traitements thermo-chimiques (thermolyse et gazéification) permettant d'accéder à la production de gaz dont l'hydrogène.

Dans la Marne, récemment, a été menée la première expérimentation « flex-fuel » utilisant le biocarburant E85 (85 % éthanol-15 % essence). Cette expérience, jusqu'ici interdite pour des raisons fiscales, vient d'être autorisée ; mais on ne devrait pas trouver ce carburant à la pompe sur l'ensemble du territoire avant 2010 (*Le Figaro Économie*, 2 juin 2006).

Exemples de produits obtenus à partir de la biomasse

Synthèse de tensioactifs

Les alkylpolyglycosides (APG) sont des tensioactifs « naturels » obtenus par condensation d'alcool issu de l'huile végétale et d'oligosaccharides qui constituent alors la tête polaire (figure 3). Ils ont en particulier été produits sous le nom d'alkylpolypentosides (APP) par la société ARD (Pomacle, France) [9-10].

Utilisation des polyols

Le xylose, obtenu par hydrolyse des xylanes – une des hémicelluloses –, a été réduit pour obtenir un édulcorant, le xylitol. L'avantage de ce dérivé est son pouvoir calorique plus faible que celui du saccharose et son pouvoir d'inhibition des caries dentaires [11]. Les polyols naturels multifonctionnels, tels le saccharose et le sorbitol, ont été utilisés

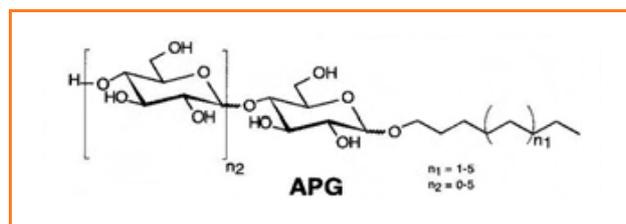


Figure 3 - Tensioactif obtenu à partir de constituants végétaux [9].

pour les synthèses de mousses de polyuréthanes, ainsi que de tensioactifs par estérification avec des acides gras.

Les solvants

Nous pouvons citer les produits suivants :

- les esters méthyliques d'huiles végétales qui sont de bons solvants des graisses ;
- les esters d'acides organiques fermentaires : les micro-organismes produisent des acides organiques (acétique, citrique, gluconique, lactique...) à partir d'amidon et de sucres ; ces acides sont estérifiés par un alcool et deviennent utilisables comme solvant des peintures ou constituant des encres... Ils sont susceptibles de remplacer les éthers de glycol interdits dans les cosmétiques ou les médicaments ;
- les terpènes (pins, agrumes...) : les alcools terpéniques sont utilisés pour le décapage ; ils sont non volatils et biodégradables ;
- l'éthanol obtenu par fermentation (utilisé en pharmacie, parfumerie...);
- le CO₂ supercritique – coproduit de la production de l'éthanol agricole – est utilisé pour différentes extractions.

Biosynthèse des polymères

La fermentation du glucose permet la production industrielle de l'acide lactique (avec deux isomères L et D) qui est polymérisé par les techniques classiques et conduit à une famille de biopolymères hydrolysables utilisés comme biomatériaux ou dans l'emballage [12]. On obtient également les polyhydroxyalkanoates de structures variées par voie bactérienne (biosynthèse intracellulaire) en utilisant différentes sources de carbone.

De même, les mélasses ou les sucres simples sont utilisés pour la production de polysaccharides bactériens exocellulaires, souvent hydrosolubles, qui connaissent un important développement pour les applications industrielles [13] : le hyaluronane est utilisé en particulier dans le domaine cosmétique comme agent épaississant et hydratant, dans le domaine médical pour la viscosupplémentation, grâce à ses propriétés rhéologiques. Le xanthane a d'abord été développé pour la récupération tertiaire du pétrole mais il est actuellement beaucoup utilisé dans le domaine alimentaire comme épaississant ou stabilisant d'émulsions.

Matériaux composites

Les fibres de cellulose sont susceptibles de concurrencer la fibre de verre dans un certain nombre de matériaux composites à matrice polymère. De nombreux travaux sont menés par la société AFT Plasturgie en collaboration avec la Chanvrière de l'Aube. La maîtrise de la mise en œuvre des systèmes polymères de synthèse-fibres végétales permet

d'obtenir maintenant des produits de qualité en « compounds » thermoplastiques ou en non-tissés pour la thermo-compression [14]. D'autres types de fibres naturelles, différentes de celles de chanvre, sont aussi utilisées, comme les fibres de lin ou de bagasse.

Conclusion

Les quelques exemples décrits montrent une partie de la diversité des molécules organiques issues de la biomasse qui permettent soit de proposer de nouvelles substances ayant parfois des avantages techniques, soit de remplacer le pétrole comme matière première pour accéder à des produits équivalents. Il serait sans doute nécessaire d'organiser les filières agricoles en intégrant la production agricole jusqu'à l'utilisation de tous les constituants de la biomasse, telle l'expérience menée par la Chanvrière de l'Aube sur le chanvre.

Références

- [1] La chimie des substances renouvelables, *L'Act. Chim.*, nov.-déc. 2002.
- [2] Reguant J., Rinaudo M., Étude bibliographique sur les agromatériaux, *Rapport final AGRICE-ADEME*, mai 1999.
- [3] Rinaudo M., Carburants, plastiques, cosmétiques : quelle alternative au pétrole ? Les rendez-vous du futur, Conférence de la Cité des Sciences, La Villette, le 4 mai 2004, www.cite-sciences.fr/francais/ala_cite/college/03-04/carrefours/rdv_futur/05-rinaudo/ppt/diapo400.htm#
- [4] Les polymères naturels : structure, modifications, applications, *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires*, GFP, Strasbourg, 2000, vol. 13.
- [5] Rinaudo M., Chitin and Chitosan: properties and applications, *Progress in Polymer Science*, 2006, 31, p. 603.
- [6] Webb C., Koutinas A.A., Wang R., Developing a sustainable bioprocessing strategy based on a generic feedstock, *Adv. Biochem. Eng./Biotechn.*, 2004, 87, p. 195.
- [7] Koutinas A.A., Wang R., Webb C., Evaluation of wheat as generic feedstock for chemical production, *Industrial Crops and Products*, 2004, 20, p. 75 et www.ienica.net/greentech/koutinas.pdf
- [8] Webb C., A whole crop biorefinery process based on cereals, 605 Dechema2 Kolloquium, Francfort, 2 mars 2006 et http://events.dechema.de/data/tagungen_/Brandt/605_webb020306.pdf
- [9] Estrine B., Ermenwein C., Valorization of pentoses from biomass, *Proceedings of 14th European Biomass Conference: Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, Paris, 17-21 oct. 2005, p. 1796.
- [10] Noiret N., Benvegna T., Plusquellec D., Tensioactifs à base de substances renouvelables, *L'Act. Chim.*, nov.-déc. 2002, p. 70.
- [11] Holmbom B., Le xylitol, *L'Act. Chim.*, nov.-déc. 2002, p. 52.
- [12] Vert M., Polymères de fermentation, *L'Act. Chim.*, nov.-déc. 2002, p. 79.
- [13] Geremia R., Rinaudo M., Biosynthesis, structure, and physical properties of some bacterial polysaccharides, *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*, S. Dimitriu (ed), Dekker, 2004, 15, p. 411.
- [14] AFT Plasturgie : www.aft-plasturgie.com



Marguerite Rinaudo

est professeur émérite à l'Université Joseph Fourier de Grenoble*, spécialiste des études sur la physico-chimie des polysaccharides et de la valorisation des constituants majeurs de la biomasse végétale.

* CERMAV-CNRS, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9.
Courriel : marguerite.rinaudo@cermav.cnrs.fr

Connaissez-vous bien le site de l'AC ?
www.lactualitechimique.org
 Alors vite, à votre souris !

Vers une nouvelle classification des produits chimiques

Roselyne Messal

Devant l'importance des échanges commerciaux en constante progression à travers le monde, parce qu'un même produit peut porter des étiquettes différentes, que les règlements et la définition du danger peuvent varier selon les pays, il devenait nécessaire d'harmoniser au niveau mondial le système de classification et d'étiquetage des produits chimiques, que ce soit au niveau du transport ou de leur utilisation, pour éviter les risques et préserver l'environnement et la santé.

Un nouveau système : le SGH

Mis en place début 1992 par les Nations Unies en concertation avec les organismes concernés, il aura fallu dix ans de travail pour que soit élaboré ce nouveau système de classification et d'étiquetage appelé « système général harmonisé » (SGH, en anglais GHS pour « globally harmonized system »). Il s'agit d'un ensemble de recommandations internationales qui définit les classes de danger des produits chimiques, les critères pour la classification des substances et des mélanges, selon les risques pour la santé ou l'environnement et les éléments de communication de ces dangers.

La première version a été adoptée par le Conseil économique et social des Nations Unies en 2003, avec une révision prévue tous les deux ans. La première édition révisée a été publiée en 2005, la seconde en juillet 2007⁽¹⁾. L'ONU souhaite réduire les essais et les évaluations sur les produits chimiques, fournir un cadre reconnu aux pays n'en ayant pas, faciliter le commerce international et garantir à tous une information claire sur les dangers physiques, la toxicité et l'écotoxicité des produits chimiques.

Le SGH en Europe et en France

Le SGH étant un ensemble de recommandations, les pays sont libres d'adopter ou non ce système. L'Europe ayant accepté le principe, il y aura donc un règlement européen.

Après adoption en juin 2007 de la proposition du règlement SGH⁽²⁾, l'examen par le Parlement européen et le Conseil de l'Union européenne dans le cadre d'une procédure de co-décision est actuellement en marche, et le règlement pourrait être adopté en Europe fin juin 2008 (les informations présentées à ce jour sont donc encore susceptibles d'être modifiées jusqu'à l'adoption finale).

Une période de transition composée de deux phases est prévue par la proposition de règlement : au 1^{er} décembre 2010 (fin de la première phase), les étiquettes des substances devraient être toutes conformes au nouveau règlement. La même procédure concernant les mélanges devrait s'étaler jusqu'au 1^{er} juin 2015 (fin de la seconde phase). Si pendant cette période de transition, deux systèmes coexistent, laissant le choix à l'industriel (voir annexe I* sur le site), les entreprises doivent néanmoins se préparer à ces changements, car il sera obligatoire de se conformer au nouveau règlement.

Qu'est-ce qui va changer ?

En France actuellement, le système de classification et d'étiquetage est encadré par deux arrêtés⁽³⁾ qui transposent les directives européennes pour les substances et les préparations⁽⁴⁾. Attention : les dispositions de cette réglementation ne s'appliquent pas aux transports des produits chimiques pour lesquels il existe déjà une réglementation internationale.

Entre l'actuel système et le SGH, de nombreuses différences sont à noter concernant la terminologie, la définition des dangers, les critères de classification et d'information (étiquetage et fiche de données de sécurité), comme le montre l'annexe II* sur le site pour le benzène par exemple.

- Le SGH utilise une nouvelle terminologie ; certains termes sont conservés quand d'autres changent : ainsi le terme « substance » est conservé, alors que celui de « préparation » est remplacé par « mélange ». Les « catégories » de danger sont remplacées par des « classes » de danger (la classe définissant la nature du danger), et une classe peut être divisée en catégories de danger – qui permettent en fait une comparaison de la gravité du danger de cette classe (exemple de la cancérogénicité : effet avéré, supposé ou suspecté pour l'être humain).
 - On trouve 15 catégories de danger dans le système européen actuel : on passe à 27 classes de danger divisées en catégories dans le SGH. À noter qu'en Europe, on reconnaît le danger pour la couche d'ozone : une classe de danger supplémentaire a donc été prise en compte dans la proposition de règlement européen.
 - En matière de classification, le SGH détermine de nouveaux seuils de classement (toxicité en cas d'ingestion par exemple), de nouvelles méthodes de calcul pour les mélanges, de nouveaux critères de classification. Il reprend, notamment pour les produits CMR (cancérigènes, mutagènes, reprotoxiques), le principe de classification des mélanges sur la base de concentrations seuils en substances dangereuses.
 - Parmi les éléments d'étiquetage apparaissent les mentions d'avertissement (danger, ou attention) et de danger (mortel en cas d'ingestion, peut provoquer des symptômes allergiques, peut être corrosif pour les métaux...), de nouveaux libellés pour les conseils de prudence, mais surtout de nouveaux pictogrammes remplaçant les symboles et indications de danger (losange comportant un symbole en noir sur fond blanc dans un cadre rouge) (voir figure).
- Avec la proposition de règlement européen, on note l'apparition de nouvelles prescriptions :
- l'obligation pour les fabricants et les importateurs de notifier les informations ayant trait à la classification des substances (substances soumises à enregistrement REACH pour une tonne ou plus par an ou substances classées dangereuses mises sur le marché telles quelles ou dans une préparation au-delà d'une certaine concentration) ;
 - l'établissement d'un inventaire des classifications et des étiquetages, établi et tenu à jour par l'Agence européenne

								
Attention Gaz sous pression	Attention Nocif par contact cutané	Danger Comburant, peut aggraver un incendie	Danger Peut s'enflammer au contact de l'air	Danger Provoque des lésions oculaires graves	Danger Peut exploser sous l'effet de la chaleur	Attention Très toxique pour les organismes aquatiques	Danger Peut provoquer le cancer	Danger Mortel en cas d'ingestion

Quelques exemples pour indiquer le danger.

des produits chimiques, et alimenté par les informations données par les fabricants et importateurs. Pour plus de transparence, une partie de ces informations sera accessible gratuitement au public sur Internet : données physico-chimiques, résultats d'études toxicologiques et écotoxicologiques, conseils d'utilisation...

- Le format des fiches de données de sécurité (FDS) retenu s'inspire largement de celui utilisé en Europe ; les prescriptions prévues dans le SGH étant incluses dans le règlement REACH.

Ces nouveaux règlements vont occasionner un grand bouleversement car toute entreprise dans laquelle on peut trouver un produit chimique est concernée : fabricant, importateur, utilisateur, distributeur... Outre l'obligation d'enregistrer les produits et d'appliquer les nouvelles règles d'étiquetage, il est aussi de la responsabilité des chefs d'entreprise d'assurer la formation des salariés qui fabriquent, transportent ou manipulent des produits chimiques, avec des conséquences importantes dans le domaine des risques et de la santé au travail.

Il faut envisager aussi une répercussion sur la réglementation dite « aval » qui subira des modifications en conséquence (Directive Seveso par ex.).

Aujourd'hui, on estime qu'environ 8 000 substances ont déjà un étiquetage harmonisé. Combien en reste-il à répertorier ? Et combien de mélanges... ? L'Agence européenne se focalise en priorité sur les CMR et les sensibilisants respiratoires. En l'absence d'un système harmonisé, la classification est sous la responsabilité de l'industriel qui doit parfois faire appel à des experts. La proposition de règlement européen SGH inclut plusieurs outils réglementaires

utiles pour la reclassification des substances : liste des classifications et des étiquetages harmonisés, tables de conversion, etc.

Rappelons que cette nouvelle réglementation européenne, qui concerne toutes les industries, tous les salariés, ainsi que les produits de consommation (seul le transport n'est pas concerné), devrait abroger les directives actuelles en 2015 : une date qui semble lointaine, mais il est pourtant déjà temps de penser à se préparer au changement...

* **Annexes** : les documents complémentaires à cet article sont téléchargeables librement (format pdf) sur le site www.lactualitechimique.org, page liée à l'article.

- www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_welcome_f.htm
- http://ec.europa.eu/enterprise/reach/ghs_en.htm
- Arrêté du 20 avril 1994 modifié pour la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances et Arrêté du 9 novembre 2004 modifié pour la classification, l'emballage et l'étiquetage des préparations.
- Directive 67/548/CEE du 27 juin 1967 modifiée pour les substances et Directive 1999/45/CE du 31 mai 1999 modifiée pour les préparations.

Et pour en savoir plus, voir :

- le dossier de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) : www.inrs.fr/dossiers/sgh.html
- le site du Bureau d'évaluation des risques des produits et agents chimiques (BERPC) : www.berpc.fr
- le site de la Commission européenne sur REACH et le SGH : http://ec.europa.eu/enterprise/reach/index_fr.htm



Roselyne Messal
est secrétaire de rédaction à
L'Actualité Chimique.

Courriel : redaction@lactualitechimique.org



New TCI Catalogue Right here. Right now.

Demandez votre exemplaire gratuit

- 20.000 Produits Chimiques Organiques
- Intermédiaires Organiques
- Matériaux Fonctionnels
- Produits Electro-Organiques
- Produits Biochimiques
- Intermédiaires pharmaceutiques
- Réactifs Analytiques
- Oligosaccharides

Rencontrez TCI à :
18 - 19 juin 2008 ChemSpec Europe, stand 312, Munich

www.tcieurope.eu

TCI Europe N.V. Freephone: 00800 46 73 86 67 Tel: +32-(0)3-735 07 00 Fax: +32-(0)3-735 07 01 E-mail: sales@tcieurope.eu
TCI Deutschland GmbH Tel: +49-(0)6196-998678-0 Fax: +49-(0)6196-998678-1 E-mail: sales@tcideutschland.de
Tokyo Chemical Industry UK Ltd. Tel: +44-(0)1865-784560 Fax: +44-(0)1865-784561 E-mail: sales@tci-uk.co.uk



« Over 100 hours of science »

Retrouvez l'interview accordée par Igor Tkatchenko à *Nachrichten* à propos du 2nd EuCheMS Chemistry Congress sur notre site Internet.

- Pdf téléchargeable librement à partir du sommaire en ligne de ce numéro.

Recherche et développement

Le prix Novalyst pour l'innovation en synthèse organique

Pour Novalyst Discovery, la synthèse organique a un rôle essentiel à jouer dans l'amélioration de la vie quotidienne, et plus généralement en termes de développement économique. En effet, elle est à l'origine de nombreuses évolutions et révolutions scientifiques qui ont été un moteur pour le progrès de l'humanité.

Novalyst Discovery organise en association avec Henry Kagan, un concours scientifique qui a pour objet de distinguer et récompenser un jeune chercheur dans le domaine de la synthèse organique en lui offrant une bourse de recherche de deux ans, destinée à financer la réalisation de son projet de recherche dans un laboratoire réputé du CNRS.

Date limite de dépôt de dossier :
30 juin 2008.

- www.novalyst.com

Baptême d'une substance chimique

Une distinction singulière a été attribuée à **Francesco Di Renzo**, directeur de recherche à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux Charles Gerhardt (ICGM-CNRS, UM2, ENSCM, UM1) : l'International Mineralogical Association a en effet attribué en son honneur le nom de **direnzoite** à une nouvelle zéolithe naturelle. Cette distinction récompense ses travaux dans le domaine des zéolithes, des matériaux mésoporeux et de la catalyse.

Des polymères qui copient notre peau

Laurent David, Alain Domard et Sébastien Ladet, chercheurs de l'unité Ingénierie des matériaux polymères (CNRS/Univ.Lyon1/Univ.Saint-Étienne/INSA) ont réussi à créer un « bioréacteur à effet leurre », breveté, qui permet la culture et la co-culture de cellules de natures différentes [1].

Les matériaux vivants peuvent être considérés comme des hydrogels physiques complexes, constitués essentiellement d'un réseau de chaînes polymères emprisonnant une grande quantité d'eau et des cellules vivantes, productrices de ce réseau polymère. De nombreux tissus vivants sont formés

de plusieurs couches de gels contenant des cellules différentes, qui ne peuvent pas se déplacer librement dans une couche, et encore moins d'une couche à l'autre.

Partant de ce constat, les chercheurs ont élaboré des hydrogels physiques multi-membranaires « leurres des milieux biologiques ». Ces nouveaux biomatériaux permettent de cultiver des cellules de natures différentes dans plusieurs espaces inter-membranaires sans empêcher leur communication, ce qui permet d'envisager la production de tissus complexes pluricellulaires multicouches comme la peau ou les vaisseaux sanguins.

Des études menées en collaboration avec des spécialistes de biologie cellulaire montrent des résultats très prometteurs. Ces bioréacteurs seraient en mesure de répondre aux demandes de greffes toujours plus nombreuses.

- [1] Ladet S., David L., Domard A., Multi-membrane hydrogels, *Nature*, 2008, 452, p. 76.
- Source : CNRS, 6 mars 2008.

Industrie

2007 : une très bonne année pour l'industrie chimique française

Le 18 mars, Alain Devic, président de l'UIC, a présenté à la presse le bilan de l'année écoulée et ses perspectives pour 2008. Après une année 2006 assez morose, la reprise annoncée a été au rendez-vous et les bonnes performances ont été partagées par l'ensemble des secteurs : + 4,9 % de croissance (hors pharmacie, contre 1,3 % en 2006). « *Du jamais vu depuis plus de dix ans !* » Et ceci notamment malgré une réduction des exportations. Le contexte mondial est relativement porteur et l'on est arrivé à la fin d'un cycle de restructurations. Cette performance s'explique également par la force du marché intérieur.

Avec un chiffre d'affaires estimé à 81,2 MD€ en 2007 et quelques 190 000 salariés, l'industrie chimique est le 3^e secteur économique en France après l'automobile et la métallurgie. L'hexagone maintient son rang de 5^e producteur chimique mondial (derrière, dans l'ordre, les États-Unis, la Chine, le Japon et l'Allemagne).

On note néanmoins un ralentissement en fin d'année et l'UIC se montre assez réservée sur les perspectives à moyen terme, dans un contexte d'euro fort et de flambée du prix du pétrole : l'estimation est de + 2,7 % pour 2008.

Alain Devic a aussi souligné les trois grands rendez-vous pour cette année : la directive REACH (1^{ère} phase opérationnelle le 1^{er} juin 2008), le paquet climat/énergie dévoilé par la Commission européenne le 23 janvier (entre autres le projet de directive pour la révision du marché européen des crédits d'émission) et les suites du Grenelle de l'environnement. L'UIC reconnaît le bien-fondé de ces réglementations

et s'implique auprès de ses membres (elle a déjà formé quelques 900 entreprises sur REACH par exemple). L'industrie chimique française a pris quatre engagements à l'occasion du Grenelle de l'environnement : un bilan carbone ou un bilan d'efficacité énergétique des activités et des procédés effectués par tous les adhérents d'ici 2010 ; le doublement des matières premières renouvelables dans les approvisionnements à l'horizon 2017 (7 % aujourd'hui) ; faire certifier 400 sites selon un référentiel environnemental reconnu d'ici 2011 (actuellement, près de la moitié le sont) ; et enfin instaurer un dialogue permanent entre les industriels de la chimie et la société. Cependant, elle a quelques inquiétudes sur la mise en place de toutes les réglementations et regrette que les concurrents internationaux ne soient pas soumis aux mêmes règles. *De facto*, certains pays se sont déjà engagés dans cette voie. Au Japon par exemple, de grands groupes comme Sony demandent à leurs fournisseurs d'être « REACH-compatibles » et la Californie est en passe d'adopter un système assez similaire à REACH (qui vient par contre d'être rejeté par le Texas). On sent un mouvement porté par les grands industriels mondiaux, y compris américains, par souci de protection de l'environnement, mais aussi parce qu'ils ont de forts intérêts en Europe. Problème : dans combien de temps cela sera-t-il effectif ?

Séverine Bléneau-Serdel

Bilan très positif pour Arkema

Deux ans après sa séparation de Total, Arkema affiche des résultats 2007 très supérieurs aux objectifs fixés (résultat net x 2,7), une compétitivité restaurée et un bilan financier très solide. Avec la joint venture en Chine (Daikin pour les gaz fluorés de nouvelle génération), une première acquisition dans les polymères acryliques de spécialité (Coatex), la restructuration des fluorés en Europe (Pierre-Bénite), ces résultats sont aussi les fruits de trois axes stratégiques : forte réduction des coûts, croissance en Asie et innovation.

Avec près de 3 % du chiffre d'affaires (CA) consacrés à la R & D et 60 % du budget au développement (matériaux de surface, plastiques techniques transparents, polymères haute température, tamis moléculaires spéciaux pour le médical et la pétrochimie, dérivés soufrés pour le raffinage et l'alimentation animale, gaz fluorés de nouvelle génération), l'innovation est au centre des priorités d'Arkema. Pour exemple, 19 % du CA des produits de performance sont générés par des produits de moins de cinq ans.

En mars dernier, Christian Collette, directeur R & D, a présenté les innovations du groupe prêt à relever les défis énergétiques du XXI^e siècle et à privilégier le développement durable avec des matériaux innovants et de meilleurs procédés.

Déjà acteur de la filière photovoltaïque, Arkema se tourne vers le développement de générations futures (technologies de concentration de la lumière, couches minces de silicium amorphe, et à plus long terme photovoltaïque organique). Le groupe développe aussi des matériaux nanostructurés dont la structure très particulière (lamelles, cylindres...) permet d'ajuster les contraintes, à une échelle qui leur confère des propriétés exceptionnelles, comme le PMMA Altuglas® pour les toits panoramiques dans l'automobile, ou des bitumes additivés de polymères « supramoléculaires » d'origine végétale, plus résistants et recyclables.

Arkema améliore ses nouveaux polymères d'origine végétale à base d'huile de ricin : Rilsan®, Platamid® Rnew, un premier adhésif d'origine entièrement renouvelable, et une première gamme d'élastomères thermoplastiques techniques (Pebax® Rnew, pour chaussures de ski par ex.).

Mais l'innovation la plus étonnante est sans doute le nouvel élastomère autocicatrisant dont les applications devraient être visibles dans 2-3 ans.

À noter du côté des procédés, des micro-réacteurs pour fabriquer des peroxydes organiques avec un meilleur rendement énergétique et une meilleure sécurité, et le développement d'une double déshydratation du glycérol aboutissant aux dérivés acryliques 100 % renouvelables pour des applications dans la cosmétologie, les peintures, les superabsorbants, etc.

Malgré les hausses des matières premières et de l'énergie, compensées par des hausses de prix de vente, les objectifs 2010 sont bien engagés et l'entreprise tournée vers le long terme met en place les éléments lui permettant d'avoir confiance en l'avenir. « *Arkema est encore une jeune société* » a déclaré son PDG, Thierry Le Hénaff, mais le groupe sera prochainement un « *bel acteur de la chimie mondiale*. »

Roselyne Messal

La chimie au quotidien

Colloque Chimie & Terroir

Des scientifiques de toute la France vous attendent à Brive-la-Gaillarde du **29 au 31 mai 2008** pour « Chimie & Terroir », 2^e édition du colloque national de la Commission Chimie et Société. Ils y expliqueront l'origine de la saveur des pommes, de l'amertume de la gentiane, de la couleur des fruits rouges, du grès de Collonges... Trois thématiques caractéristiques du terroir seront illustrées par des démonstrations et parrainées par des scientifiques qui donneront des conférences grand public : *Que mangerons-nous demain ? Quatre scénarios issus de la gastronomie moléculaire* (Hervé This,



Les lauréats 2008, avec le trio gagnant des épreuves scientifiques au premier rang.

Paris) pour « Chimie et Gastronomie », *Histoire de la géologie des pays de Brive et de Tulle* (Hubert Bril, Limoges) pour « Chimie et Géologie », et *Le naturel, l'artificiel, les plantes et la chimie* (Armand Lattes, Toulouse) pour « Chimie et Plantes ». Un spectacle scientifique des Atomes Crochus clôturera ces journées.

- Accès libre, www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete

Enseignement et formation

XXIV^e Olympiades nationales de la chimie

Plus de 2 000 lycéens ont participé aux 24^e ONC autour du thème « Chimie, transport et développement durable ». Les 42 lauréats régionaux du concours scientifique se sont affrontés durant deux jours autour de trois épreuves [1] : un entretien collectif (avec des sujets touchant l'aviation, l'hydrogène et « le tour du monde en 80 jours »), une conférence-questionnaire (qui portait sur les polymères et les métaux rencontrés dans l'automobile), et une épreuve expérimentale (synthèse d'une diimine – additif introduit dans les lubrifiants – et dosage d'ions aluminium par spectrométrie UV-visible). Le 4 avril, la Maison de la Chimie accueillait la cérémonie de remise des prix. Cette année, le premier prix est revenu à **Guillaume Carret** (Lycée Bazin, Charleville-Mézières), qui sera reçu en novembre sous la coupole du Sénat pour y recevoir une médaille. Le second est **Baptiste Haddou** (Lycée René Descartes, Cournon d'Auvergne) et le troisième, **Pierre-Alexis Brouet** (Lycée Arthur Varoquaux, Tomblaine). Tous nos chimistes de demain et les équipes pédagogiques

des cinq premiers ont reçu des chèques allant de 50 à 1 500 € grâce aux nombreux partenaires (SFC, UIC, UdPPC, Fondation de la Maison de la Chimie, ExxonMobil, Lanxess, Total Petrochemicals...). Certains découvriront *L'Actualité Chimique* durant une année. Notons que les jeunes filles ne semblent toujours pas très attirées par la chimie car on ne comptait que dix lauréates sur le podium (soit moins d'un quart). Six équipes de deux élèves de 1^{ère} ont participé parallèlement à l'épreuve de projet d'action de communication, le sujet devant s'inscrire dans les problématiques de la chimie actuelles. Les sujets présentés étaient très divers, mais on peut noter une forte sensibilisation aux thèmes liés à l'environnement. Le 1^{er} prix a été attribué à **Florian Carcy** et **Anaïs Pinède** (Lycée Déodat de Séverac, Toulouse) pour leur jeu de question-réponse « L'eau douce se fait rare, préservons l'or bleu » [1]. Rendez-vous à la rentrée prochaine autour du thème « Chimie et agroressources ».

[1] Izbicki M., Schwob M., Les XXIV^e Olympiades nationales de la chimie, *Le Bup*, 2008, 904(102), p. 771.

- www.olympiades-chimie.fr

Séverine Bléneau-Serdel

Rectificatif

Hugues Chabot, auteur de l'article « Qui a découvert le chlore » paru en février, nous apporte une précision suite au rectificatif paru le mois dernier : « La magnésie » n'est évidemment pas en jeu, mais bien le manganèse, pris dans un sens plus large qu'aujourd'hui (on ne le distinguait pas bien de ses oxydes, en particulier du dioxyde de manganèse). Or cette dernière substance était encore appelée autrefois, et fautive-ment, « magnésie noire » ! D'où la confusion introduite par l'encadré.

Vous trouverez quelques brèves supplémentaires en téléchargement libre sous format pdf directement sur notre site (www.lactualitechimique.org), accessibles via le sommaire en ligne de ce numéro.

Livres

De la macromolécule au matériau polymère

Synthèse et propriétés des chaînes

J.-L. Halary, F. Lauprêtre

336 p., 40 €

Belin, Collection « Échelles », 2006

Pour les enseignants-chercheurs de ma génération qui ont nourri leurs cours avec le Champetier-Monnerie, *Introduction à la chimie macromoléculaire*, paru en 1969, la parution de ce livre est particulièrement sympathique et mérite d'être saluée. Comme le dit d'ailleurs très bien Lucien Monnerie avec lequel les deux auteurs ont partagé « trente années de recherche » : « *Les progrès réalisés dans la connaissance moléculaire des propriétés des polymères au cours des vingt dernières années justifient pleinement le travail original entrepris par les auteurs. Son étude fournira au lecteur une compréhension moléculaire fine des comportements des polymères.* » Tout est dit ; les points forts de l'ouvrage sont vraiment le chapitre 3 (Caractérisation des macromolécules) et toute la deuxième partie (Propriétés statiques et dynamique des polymères, chap. 5-10). Ces chapitres s'appuient sur les compétences développées par les auteurs au cours de leurs travaux et de leurs années d'enseignants-chercheurs. C'est très bien présenté et parfaitement original. Non seulement les étudiants de masters, les doctorants, mais aussi les collègues enseignants non spécialistes du domaine y puiseront des informations très riches leur permettant de bien comprendre le comportement d'une macromolécule dans les environnements les plus divers. Les chapitres s'enchaînent de façon claire et pédagogique ; leurs conclusions,

Plus que deux numéros !

Comme nous vous l'avions signalé, nous souhaitons mettre en ligne les archives de la revue pour que l'ensemble de la communauté puisse en disposer librement. Pour cela, nous avons besoin de vous.

Un grand merci d'ores et déjà aux généreux donateurs puisque grâce à notre appel, la collection est presque complète ; il ne nous manque à ce jour que deux numéros : le n° 1 de 1981 et le n° 8 de 1987 ! Si vous en disposez, merci de prendre contact avec Minh-Thu Dinh à la rédaction.

• Tél. : 01 40 46 71 63 - Fax : 01 40 46 71 61. dinh@lactualitechimique.org

qui résument ce que « *le lecteur doit avoir compris et maîtriser...* », sont particulièrement utiles pour jalonner la compréhension. À celles-ci s'ajoute toujours une bibliographie qui peut permettre d'approfondir certains points. C'est une bonne illustration de ce que nous a imposé ces dernières années l'écriture des « ECTS » (« European credits transfert system »). Il manque juste quelques pages sur la cinétique de cristallisation pour que tout ceci soit vraiment complet, mais j'imagine qu'il s'agit d'un simple oubli qui pourrait être facilement corrigé.

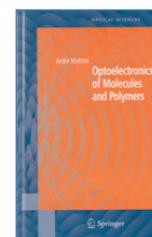
Et les autres chapitres, principalement la première partie sur la synthèse ? On y retrouve le même souci pédagogique avec les conclusions de chapitres toujours sur ce que « *le lecteur doit avoir compris et maîtriser* », mais cette partie est beaucoup moins originale. On y retrouve même des erreurs provenant d'ouvrages anciens. Pour parler de quelque chose que je connais un peu, et donc qui a su m'attirer, il est dommage par exemple que dans les pages traitant de la synthèse de réseaux tridimensionnels (peu de pages, en fait moins que pour les architectures complexes), on retrouve l'expression de Carothers (1936) pour donner la conversion au point de gel. Celui-ci a eu l'énorme mérite d'être certainement le premier à étudier le phénomène de gélification, malheureusement sa définition du point de gel repose sur la divergence du premier moment de la distribution des masses molaires M_n , alors qu'il a été montré ensuite

qu'il fallait considérer la masse molaire moyenne en masse M_w (Flory, Stockmayer, 1952, ou Macosko-Miller, 1976, et d'autres avec différents formalismes mathématiques).

Ceci m'amène à une question puis une remarque toute personnelle. Pourquoi avoir voulu couvrir l'ensemble de la synthèse aux propriétés ? Il est paru ces derniers temps un certain nombre d'ouvrages en langue française qui ont tous la caractéristique de vouloir tout couvrir. C'est peut-être dommage, les talents auraient pu se réunir pour faire une grande collection sur les polymères.

Quoiqu'il en soit, le classicisme de cette première partie est mis en lumière par la qualité et l'originalité de la seconde, et je conclurais en disant que ce livre a beaucoup de mérite. Pour toutes les qualités que j'ai énumérées, je le recommande vivement aux lecteurs de toute catégorie : masters, doctorants, jeunes et moins jeunes collègues. Il est dit dans la préface que ce premier tome sera complété par un second sur l'analyse des propriétés mécaniques. Ne doutons pas que ce second tome sera également très intéressant et que l'ensemble permettra d'aborder de manière riche, constructive et prospective les bases des relations structures-propriétés des matériaux polymères.

Jean-Pierre Pascault



Optoelectronics of molecules and polymers Springer series in optical sciences, vol. 104

A. Moliton
460 p., 134,95 €
Springer, 2006

Ce livre est la mise à jour et la traduction en anglais, toutes deux bienvenues, d'un ouvrage précédemment publié en 2003 chez Belin : *Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants*.

Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (le « Bup »)

La rédaction de *L'Actualité Chimique* a sélectionné pour vous quelques articles.



N° 904 (mai 2008)

- Chimie et société : le tantale, par J. Winther.
- Méthode de la réaction prépondérante : proposition d'une approche quantitative systématisée, par L. Lopes.
- Détermination de la chaleur latente de vaporisation de l'acétone grâce à un oscillateur à relaxation, par A. Kuhn, H. Monin-Soyer.
- Obtention et étude d'un biocarburant : le biodiesel, par R. Barbe, F. Darbour.
- Les XXIV^e Olympiades nationales de la chimie, par M. Izbicki, M. Schwob.

• [Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur http://www.udppc.asso.fr](http://www.udppc.asso.fr)

Cette traduction est doublement bienvenue, tant au titre de la plus large diffusion que mérite cet ouvrage que des améliorations substantielles de contenu et de forme apportées.

Le domaine des molécules et polymères pour l'optoélectronique est par essence pluridisciplinaire et si l'ouvrage s'inscrit clairement dans le champ de la physique, son auteur déploie un arsenal d'une variété impressionnante, balayant avec une égale virtuosité les aspects technologiques, physico-chimiques, moléculaires (à l'exclusion de la synthèse organique) dans un esprit aussi ouvert aux problématiques appliquées qu'aux grandes questions fondamentales.

Le terme « optoélectronique » repris dans le titre, dans le nouveau contexte des matériaux organiques, est issu d'un néologisme qui reflète la coexistence de phénomènes de transport électronique et d'émission ou de propagation de la lumière, une combinaison à la base du développement spectaculaire et durable des technologies de l'information et des systèmes de communication modernes. L'électronique et l'optique sont en effet vouées à émuler leurs effets dans ce domaine aux fins d'engendrer, de transmettre et de traiter des débits de données sans cesse croissants dont nos sociétés sont d'insatiables consommatrices. La place des polymères et plus généralement des matériaux organiques n'était pas d'emblée évidente dans un jeu aussi complexe, où les matériaux et composants minéraux tiennent légitimement le haut du pavé depuis des décennies et où, contrairement à certains messages hâtifs ou mal interprétés, leur prépondérance n'est pas remise en cause par l'avènement des nanotechnologies et les spectaculaires réductions d'échelle associées à leur essor. Il n'en est pas moins vrai que les technologies inorganiques se doivent dorénavant de faire une plus grande place à de nouveaux partenaires bienvenus à cette échelle, au premier rang desquels les matériaux moléculaires, objets de cet ouvrage.

Impressionnant par sa rigueur, son parti pris respectable d'exhaustivité et sa densité – douze longs chapitres, sans oublier de précieux appendices –, ce livre concerne potentiellement un vaste lectorat, allant du physicien théoricien au physico-chimiste, en passant par l'ingénieur de recherche en technologies. Selon les cas, il pourra utilement servir d'ouvrage de référence au spécialiste déjà engagé

dans le sujet, qu'il soit à la recherche de références précises ou de consolidation de ses connaissances, ou servir d'introduction didactique au débutant, pourvu toutefois que celui-ci soit d'un niveau suffisant pour affronter un ouvrage d'une exigence intellectuelle certaine, manifestement peu portée à transiger sur la qualité et la solidité des fondements conceptuels.

L'ouvrage est décomposé en deux parties que l'on peut aborder séparément ou en parallèle, sans nécessairement passer par le rude et long chemin d'un apprentissage séquentiel. La première regroupe les bases conceptuelles du domaine, c'est-à-dire essentiellement la description fouillée des processus électroniques et optiques et les modèles sous-jacents à ces phénomènes. La démarche empruntée par l'auteur repose sur la théorie des bandes, issue de la physique des solides périodiques inorganiques, ce qui rend d'emblée l'ouvrage facilement accessible aux praticiens des semi-conducteurs, tout en l'exposant de façon claire et pédagogique aux non initiés. La deuxième développe le thème des composants émetteurs de lumières dits OLEDs et PLEDs (« organic light emitting diodes » et « polymer light emitting diodes »), depuis leurs procédés de fabrication respectifs, jusqu'à leurs principes de fonctionnement et leurs principaux domaines d'application, l'affichage sur écran souple paraissant tirer le meilleur parti des spécificités avantageuses des organiques. Les effets photovoltaïques ou encore les composants pour l'optique non linéaire sont judicieusement évoqués et font chacun l'objet d'un chapitre spécifique. L'importance de ces deux thèmes, dont chacun aurait sans doute justifié un ouvrage à lui seul, paraît quelque peu minorée par rapport au thème central du livre qui a trait à la luminescence et à ses applications. Sans doute ne pouvait-il pas en être autrement compte tenu du souci de rigueur et de profondeur de l'auteur, et des limites imposées dans le cadre d'un volume unique.

Sans parler de ses propres travaux de recherche qui ont fortement contribué à établir et étayer ce domaine d'avenir, André Moliton aura rendu service à la communauté scientifique et industrielle concernée en lui fournissant un précieux outil de travail. Ce véritable traité, qui fera date et dont il faut souhaiter une actualisation périodique tant le domaine évolue vite, se situe en effet au débouché d'un travail

impressionnant servi par un savoir à la fois profond et encyclopédique.

Joseph Zyss



La faim, la bagnole, le blé et nous
Une dénonciation des biocarburants

F. Nicolino

178 p., 17 €

Fayard, 2007

Après un rappel historique sur la naissance des biocarburants et leur fabrication, l'auteur passe rapidement à l'étude de leurs enjeux et au bilan. Ce livre est un réquisitoire. Écrit par un journaliste qui s'est appuyé sur de nombreuses sources, il dénonce l'absurdité d'un système dont on voit aujourd'hui les graves conséquences : déforestation en masse, terres agricoles transformées en terres énergétiques, spéculation, montée des prix, crise alimentaire, sans que le problème de l'énergie et du réchauffement climatique ne soit pour autant réglé. Il dénonce l'aveuglement des uns et les profits des autres, les « ingénieurs ingénieurs », les bureaucrates et autres technocrates, les politiques et tout le lobby agro-industriel, bref tous ceux qui ont cru ou voulu faire croire que les biocarburants étaient la solution aux problèmes de l'énergie, de l'agriculture et du climat, sans même peut-être faire des études préalables sérieuses sur les possibles conséquences.

« *La fête est terminée* » lit-on à la fin du livre : les biocarburants ont déstabilisé l'économie mondiale, et le miracle attendu par la solution de rechange n'aura pas lieu, encore moins lorsque l'Inde et la Chine auront autant de « bagnoles » que les pays « développés ». Et nous, en toute honnêteté, sommes-nous prêts à nous passer de notre mode de vie et de notre « chère » automobile ? Après le slogan « boire ou conduire », va-t-il falloir penser à « manger au lieu de conduire » ? Ce livre est un cri d'alarme, destiné à tous ceux qui s'intéressent à l'avenir de notre planète ou se préoccupent d'une écologie ne négligeant pas le progrès social.

Roselyne Messal

4 juin 2008



Journée de la section Île-de-France

Paris

Cette journée de conférences se clôturera par l'exposé de Jerzy Pielaszek à qui le président de la SFC, Olivier Homolle, remettra le prix franco-polonais.

• edmond.amouyal@polytechnique.edu

29-31 mai 2008



Colloque Chimie et Terroir

Brive-la-Gaillarde

Voir p. 51.

• <http://www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete>

2-5 juin 2008

Energy: a challenge for 21st century physics

Les Houches

• http://www.sfpnet.fr/front_office/actu_en_detail.php?id_actu=297

3-6 juin 2008

Forum Labo & Biotech

Paris

• <http://www.forumlabo.com>

5 juin 2008



Journée de printemps de la section Rhône-Alpes

Grenoble

(voir *L'Act. Chim.* 316, p. 52)

• <http://www.sfc.fr/Sections/Grenoble2008-printemps.pdf>

22-26 juin 2008

Cyprus 2008

19th Polymer Network Group Meeting

Larnaca (Chypre)

• <http://www.pngcyprus.org>

29 juin-4 juillet 2008

MACRO 2008

Polymers at frontiers of science and technology

Taipei (Taiwan)

• <http://www.pst.org.tw/macro2008>

5-7 juin 2008

Salon européen de la recherche et de l'innovation

Paris

Cette année, c'est la Finlande qui est à l'honneur. Voir sur le site les nombreuses conférences sur des thèmes touchant la recherche, l'énergie, l'environnement, le développement durable et la santé.

• <http://www.salon-de-la-recherche.com>

20-24 juillet 2008

PCOL'08

Polymer colloids: from design to biomedical and industrial applications

Prague (Rép. Tchèque)

• <http://www.imc.cas.cz/sympo/48micros>

21-24 juillet 2008

ICMG 2008

Métaux et génétique

Paris

• <http://www.fourthmetalsandgenetics.org>

27-31 juillet 2008

ISSP-13

International symposium on solubility phenomena including equilibrium process

Dublin (Irlande)

• <http://www.isspdublin08.com>

27 juillet-1^{er} août 2008

ICS 2008

24th International carbohydrate symposium

Oslo (Norvège)

• <http://www.ics2008.uio.no>

3-8 août 2008

ICCE 2008

20th International conference on chemical education

Pointe-aux-Piments (Île Maurice)

• <http://www.uom.ac.mu/20icce.htm>

3-8 août 2008

Natural products

Pharmaceutical, nutraceutical, cosmetic and agrochemical interest

Athènes (Grèce)

• <http://www.jointmeeting.2008athens.gr>

14-16 août 2008

5th International congress on pigments in food

Helsinki (Finlande)

• <http://www.helsinki.fi/pigmentsinfood2008>

17-21 août 2008

236th ACS fall national meeting

Philadelphia (PA, États-Unis)

• <http://www.chemistry.org>

17-22 août 2008

Dioxin 2008

28th International symposium on halo- generated persistent organic pollutants

Birmingham (Royaume-Uni)

• <http://www.dioxin2008.org>

24-28 août 2008

IV Euchems conference on nitrogen ligands

Garmisch Partenkirchen (Allemagne)

• <http://www.nligands.uni-dortmund.de>

24-29 août 2008

EuChem 2008 conference on molten salts and ionic liquids

Copenhague (Danemark)

• <http://www.euchem2008.dk>

31 août-3 septembre 2008

ICEC 5

5th International conference on environmental catalysis

Belfast (Royaume-Uni)

• <http://www.centacat.qub.ac.uk/5iccc>

7-11 septembre 2008

MAM 08

4th International symposium on macro- and supramolecular architectures and materials

Düsseldorf (Allemagne)

• http://www.chemie.uni-duesseldorf.de/Faecher/Organische_Chemie/OC2/ritter/MAM_08

7-11 septembre 2008

MoDeSt 2008

Modification, degradation and stabilisation of polymers

Liège (Belgique)

• <http://www.modest2008.be>

14-19 septembre 2008

JEPO 36

36^e Journées d'études des polymères

Annéville les Thermes

• <http://www.ensic.inpl-nancy.fr/jepo36>

14-20 septembre 2008

ICGC 2008

2nd IUPAC conference

on green chemistry

Moscou-Saint-Petersbourg (Russie)

• <http://www.icgc2008.ru>

16-20 septembre 2008



2nd EuCheMS Chemistry Congress

Turin (Italie)

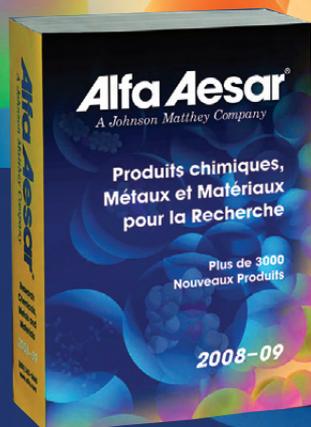
• <http://www.euchems-torino2008.it>

Vous trouverez d'autres manifestations sur le site de la SFC : <http://www.sfc.fr>, rubrique **Manifestations**.

Alfa Aesar[®]
A Johnson Matthey Company

**Maintenant vous avez réellement
3000 nouveaux choix possibles**

**Le catalogue 2008-09 Alfa Aesar propose 3000
nouveaux produits et une interface technique élargie**
Demandez votre exemplaire dès aujourd'hui !



MAINTENANT VOUS AVEZ REELLEMENT LE CHOIX...

Des Milliers de Nouveaux Produits

Le nouveau catalogue présente plus de 3000 nouveaux produits, des acides boroniques, silanes et silanols, diamines chirales, produits fluorés aux nano-matériaux, catalyseurs et composés pour pile à combustible, métaux purs, alliages, standards analytiques, catalyseurs à base de métaux précieux, kits de catalyseurs/ligands...



Catalogue ou Handbook?

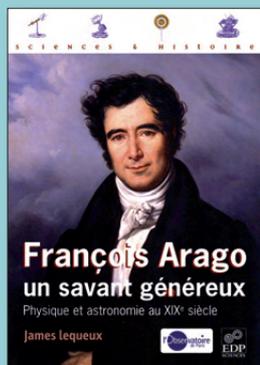
Au lieu de la réduire, nous avons développé l'interface technique et ajouté de nombreuses données pour en faire le plus étoffé de tous nos catalogues. Avec sept appendices, trois index, des milliers de références bibliographiques, une base de dizaines de milliers de synonymes et des données exhaustives de propriétés physiques, il est réellement plus qu'un simple catalogue.

Alfa Aesar • 15 Rue de l'Atome • Zone Industrielle • 67800 Bischheim • Strasbourg • France
Tel: +33 (0)3 8862 2690 • Fax: +33 (0)3 8862 2681
E-mail: FrVentes@alfa.com • www.alfa.com



L'immanquable
de Paul Heiney

Sciences & Histoire

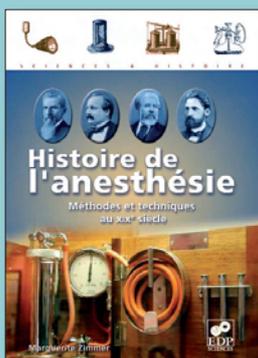


**François Arago,
un savant généreux**

Physique et astronomie au XIX^e siècle

James Lequeux

• 2008 • 978-2-86883-999-2
• 538 pages • 35 €

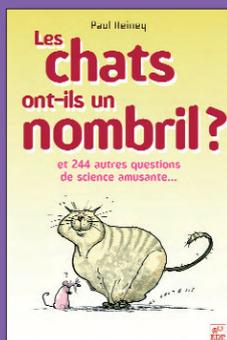


**Histoire
de l'anesthésie**

Méthodes et techniques au XIX^e siècle

Marguerite Zimmer

• 2008 • 978-2-86883-896-4
• 766 pages • 59 €



Si vous avez déjà lu "Pourquoi les vaches ne peuvent-elles pas descendre les escaliers?" qui dévoilait les secrets scientifiques du quotidien, vous ne risquez pas d'être déçu par ce second opus qui explore de nouveaux horizons de la science (et si vous n'avez pas encore lu le premier, aucun souci : ils sont tout à fait complémentaires dans les deux sens).

Là encore, des réponses simples, courtes et illustrées sont apportées à des questions que tout le monde se pose. Pourquoi le gaz hilarant fait rire ? Que se passe-t-il chimiquement quand on s'endort ? Cette fois-ci, à vous l'univers des bulles, le mouvement des balles de ping-pong, les voyages au centre de la Terre et la recette d'un pain grillé... divinement croustillant !

• 2008 • 978-27598-0054-4 • 222 pages illustrées • 16 €

**Rapports sur la Science et la Technologie
de l'Académie des sciences**



**Cycles
biogéochimiques
et écosystèmes
continentaux**

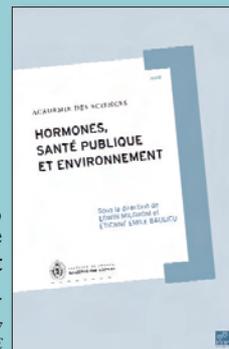
Georges Pédro, dir.

• 2007 • 978-2-86883-938-1
• 482 pages • 69 €

**Hormones,
santé publique
et environnement**

E. Milgrom et É.-É. Baulieu, dir.

• 2008 • 978-2-86883-895-7
• 352 pages • 39 €



Bon de commande spécial adhérents SFC (30% de remise) disponible sur www.edpsciences.org

Abonnement 2008 (numéros spéciaux inclus)

Pour l'abonnement électronique, voir tarifs sur le site

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

- | | | | | | | | |
|--------|--------------------------|-------|--------------|----------|--------------------------|-------|--------------|
| France | <input type="checkbox"/> | 95 € | Particuliers | Étranger | <input type="checkbox"/> | 100 € | Particuliers |
| | <input type="checkbox"/> | 110 € | Lycées | | <input type="checkbox"/> | 130 € | Lycées |
| | <input type="checkbox"/> | 195 € | Institutions | | <input type="checkbox"/> | 205 € | Institutions |

Complétez votre collection de numéros spéciaux

Les numéros spéciaux sont disponibles en version électronique sur le site à un tarif préférentiel

- Chimie et patrimoine culturel, vol. I (oct.-nov. 2007) : 32 €
- La photochimie pour mieux vivre (mai-juin 2007) : 32 €
- Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI^e siècle (oct.-nov. 2006) : 32 €
- Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 32 €
- Chimie moléculaire et nanosciences (oct.-nov. 2005) : 30 €
- Sciences chimiques et déchets radioactifs (avril-mai 2005) : 30 €
- Le chimiste et le profane. Partager, dialoguer, communiquer, vulgariser, enseigner... (nov.-déc. 2004) : 15 €
- Chimie et environnement (août-sept. 2004) : 15 €
- La chimie dans les sciences médicales (nov.-déc. 2003) : 15 €
- Les isotopes stables (août-sept. 2003) : 15 €
- Quoi de neuf en chimie organique ? (avril-mai 2003) : 15 €
- La chimie des substances renouvelables (nov.-déc. 2002) : format papier épuisé
- La catalyse enzymatique (août-sept. 2002) : 15 €
- Quoi de neuf en catalyse ? (mai-juin 2002) : 15 €
- Les matériaux. Du fondamental aux applications (mars 2002) : 15 €
- L'hydrogène, carburant propre ? Fabrication, stockage, conversion en énergie (décembre 2001) : 15 €
- Magnétisme moléculaire. Un hommage à Olivier Kahn (juin 2001) : 15 €
- La femtochimie (février 2001) : 15 €
- Nourrir les hommes, hier et demain. Apport de la chimie (novembre 2000) : 15 €
- La chimie combinatoire (septembre 2000) : 15 €
- Chimie et vie quotidienne (novembre 1999) : 15 €



Achat à l'unité (hors numéros spéciaux)

11 € pour les numéros avant 2005 ; 20 € à partir de 2005

(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site <http://www.lactualitechimique.org>

Bon de commande

Nom Prénom Fonction

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle).....

.....

Code Postal Ville Pays

Tél. Fax Courriel

Montant total de la commande :

..... €

Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SFC souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal

France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87

CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90

Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

- par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité

Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

SFC, service abonnements, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.

Courriel : adhesion@sfc.fr - Serveur : <http://www.lactualitechimique.org>

le dossier

Paul Hagenmuller

Itinéraire de l'enfant terrible de la chimie du solide française

Pierre Teissier


l'actualité
chimique

publié avec le n° 319 de L'Actualité Chimique, mai 2008

Energie
Matériaux fonctionnels
Nanomatériaux

Environnement et développement durable



Energie : Hydrogène,
piles à combustible,
thermoélectriques

Energie : Matériaux
pour batteries



Matériaux pour
l'optique

Matériaux ferroélectriques,
céramiques et composites



Matériaux fonctionnalisés
: fluor, hybrides,
nanoparticules

Sciences moléculaires :
matériaux photo, piezo,
thermosensibles



Fluides supercritiques

De renommée nationale et internationale dans le domaine des matériaux, l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB - CNRS) effectue ses recherches dans la **Chimie du solide, la Science des matériaux et les sciences moléculaires.**

MISSION

Proposer de nouveaux matériaux - ou optimiser les matériaux existants - pour les applications d'aujourd'hui et de demain.

L'ICMCB connaît un très fort partenariat en France et à l'étranger : réseaux d'excellence européens, groupements de recherches, GIS "Matériaux en Aquitaine". Une partie importante des recherches de l'Institut est réalisée en collaboration avec des organismes institutionnels (CNES, CEA, DGA, ADEME) et s'insère dans les pôles de compétitivité « Aéronautique et systèmes embarqués » (AESE), « Route des lasers » et le MIB (Label Carnot).

Directeur : Claude Delmas
ICMCB-CNRS - 87, Avenue du Docteur Albert Schweitzer
33608 PESSAC Cedex
<http://www.icmcb-bordeaux.cnrs.fr>

220 personnes
au service de la recherche
7 groupes de recherche
20 services techniques

Piles à combustible

Batteries

Thermoélectriques

Matériaux luminescents

Stockage de l'hydrogène

Séquestration du CO₂

Dépollution automobile

Cellules photovoltaïques



Le dossier de *L'Actualité Chimique*

- Ce dossier est publié pour sensibiliser un grand nombre de lecteurs intéressés aux développements actuels dans le domaine des sciences chimiques. Il s'appuie sur des résultats de recherches pouvant avoir d'importantes conséquences, soit dans le domaine purement scientifique, soit par leurs applications.
- Il s'adresse à un large public de scientifiques : étudiants, chercheurs, professeurs, industriels... désireux de comprendre les évolutions scientifiques, ou tout simplement curieux.

Ce dossier est détachable : n'hésitez pas à le faire lire autour de vous !

Paul Hagenmuller

Itinéraire de l'enfant terrible de la chimie du solide française

Pierre Teissier

Résumé

L'article décrit la trajectoire professionnelle de Paul Hagenmuller, l'un des personnages les plus en vue de la chimie française de la deuxième moitié du XX^e siècle. Cette biographie polémique se fixe un double objectif : suivre la carrière d'un mandarin de l'université tout en soulignant les relations entre science et société. Ce récit d'histoire des sciences montre comment un jeune professeur de province hors norme utilise le contexte des Trente Glorieuses (croissance économique, essor de la recherche publique, internationalisation de la science) et façonne son environnement proche pour s'imposer comme un élément central de sa communauté. Ce faisant, Hagenmuller contribue à l'émergence d'un nouveau champ scientifique : la chimie du solide. À mi-chemin entre fondamental et appliqué, la chimie du solide participe à la fabrication et à l'étude physico-chimique de matériaux nouveaux, répondant à des besoins industriels. Un tel personnage donne l'occasion, pour un passé récent, de souligner les conditions d'émergence d'une communauté de chercheurs, de décrire son fonctionnement, et pose la question de sa pérennité en tant que discipline scientifique.

Mots-clés

Paul Hagenmuller, histoire, chimie du solide, matériaux, sciences et société, communauté scientifique, biographie.

Abstract

Paul Hagenmuller: a biography of the "enfant terrible" of the French solid state chemistry

This article deals with the career path of Paul Hagenmuller, one of the most well-known French chemists of the second half of the XXth century. This controversial biography has two main goals: the description of the career of an academic mandarin and the investigation of the relationships between science and society. The historical perspective aims at showing how a young unconventional professor has used his position based in the province in the given contexts of economic growth and public research development as well as of the internationalisation of science and has shaped his close environment to become one of the outstanding members of his own community. He has thus contributed to the emergence of a new scientific field known as "solid state chemistry". Between fundamental and applied sciences, solid state chemistry seeks to synthesize new material (useful for industry) and to study them by both chemical and physical methods. This basis provides the opportunity to stress, for a recent time, the conditions that lead to the emergence of a scientific community, to describe its actual working and to argue about its possible stabilisation as a scientific discipline.

Keywords

Paul Hagenmuller, history, solid state chemistry, materials, science and society, scientific community, biography.

Année 1945, la science française sort affaiblie de la Seconde Guerre mondiale. Les laboratoires sont vides : peu de chercheurs, de techniciens, d'instruments et de produits. L'argent fait défaut. Soutenu par le plan Marshall – la France reçoit cinq milliards de dollars – et organisé par le Commissariat au plan de Jean Monnet, le pays atteint bientôt une croissance de 5 % au début des années 50. En six ans, de 1944 à 1950, le CNRS triple son effectif, passant de 1 000 à 3 000 employés. Un enthousiasme général anime l'université française. Malgré une situation encore précaire (les tickets de rationnement subsistent jusqu'en 1948), de nombreux jeunes gens et quelques jeunes filles débutent leur doctorat sous la direction de professeurs issus de l'entre-deux-guerres. La chimie est figée dans l'organisation d'avant-guerre et divisée entre quatre sous-disciplines : organique, minérale, physique, biologique. Chacune correspond à une communauté scientifique bien structurée, dominée par les « mandarins »⁽¹⁾ de la Sorbonne. Entre les « vieilles barbes »⁽²⁾ et leurs jeunes étudiants, le contraste de générations est saisissant mais tous ont désormais à cœur de vivre et de construire. Paul Hagenmuller est l'un de ces jeunes gens.

L'article qui suit est un récit probable, documenté mais controversé, de sa carrière. Je ne cherche ni à dessiner le portrait complaisant d'un « grand homme », ni à isoler l'archétype d'une époque, mais propose de suivre la trajectoire professionnelle d'un homme de chair et de sang en la replaçant dans un contexte social plus vaste. Difficile à saisir, Hagenmuller offre l'occasion d'une étude de cas passionnante : enfant terrible de son siècle, tourné vers la maîtrise de la matière – la chimie et l'état solide –, il s'engage dans un corps à corps étonnant avec le monde universitaire, dont il sait tirer les ficelles, et avec la société jusque dans les sphères industrielles, politiques et au niveau international.

Hagenmuller le jeune : l'école de la vie d'un « chrétien » peu orthodoxe (1921-1956)

Paul Hagenmuller naît en août 1921 en Alsace. En 1939, après son baccalauréat, il entre à l'Université de Strasbourg

où il compte bien poursuivre de brillantes études scientifiques. Il vient d'avoir dix-huit ans lorsque la France et l'Angleterre déclarent la guerre à l'Allemagne, le 2 septembre. Par la suite, il se définira comme « alsacien réfractaire » et, en 1941, suit l'Université de Strasbourg repliée en zone libre, à Clermont-Ferrand. En Auvergne, il choisit la chimie pour des raisons financières, alors qu'il se sent plus attiré par la physique, et commence une thèse de chimie minérale en solution dans le laboratoire d'André Chrétien. En parallèle, il mène des opérations de sabotage contre l'occupant allemand. En juin 1943, arrêté par la Gestapo, il est interné à Moulins, Compiègne, puis déporté comme « terroriste » à Buchenwald puis à Dora (1943-45). Là-bas, comme Primo Levi à Auschwitz⁽³⁾, sa qualité de chimiste lui sauve sans doute la vie en le rendant utile à ses tortionnaires : il sera affecté à la fabrication des fusées V2, qu'il s'efforce d'ailleurs de saboter. Il se mêle à ses compagnons d'infortune, apprend le russe, fréquente des communistes allemands⁽⁴⁾. On ne peut ignorer l'épisode de la déportation pour comprendre cet homme qui, après avoir souffert et vécu une forme de solidarité universelle, revient avec une envie de revanche et un besoin de réussite personnelle. Ce personnage tourné vers l'action demeurera toujours plus intéressé par la singularité des individus que par la généralité des systèmes de pensée.

À la Libération, revenu du camp de concentration de Dora, il rejoint son patron de thèse. Depuis mars 1943, Chrétien dirige un laboratoire de la Sorbonne, le « service de la 3^e section du PCB », et a été nommé professeur sans chaire l'année suivante. Il s'occupe de chimie minérale en solution et enseigne la chimie industrielle. Paul peut reprendre des recherches qu'il avait à peine effleurées en 1942. Il bénéficie du développement de la recherche publique d'après-guerre : il est nommé attaché de recherche au CNRS (1945-48), puis assistant à la faculté des sciences de Paris (1949-50). Sous la férule du maître, il entreprend une thèse d'État qui fournit une *Contribution à l'étude des nitrites en solution* (1945-50). Ce sont les propriétés physiques de solutions aqueuses de nitrites qui l'intéressent, en particulier les anomalies qu'elles présentent. Sa démarche se veut « systématique ». Lorsque le chercheur en retraite évoque sa thèse, il insiste sur l'appareil mathématique qu'elle contenait, mais à l'époque, comme les autres, l'étudiant a suivi les directives de son patron de thèse⁽⁵⁾. Sa formation à la recherche se fait uniquement en chimie minérale, sur les solutions aqueuses. Lorsqu'il est promu chargé de recherche au CNRS après sa thèse, il poursuit cette chimie des solutions en élargissant aux sels et précipités (1951-53). Au final, le jeune chercheur a une production moyenne : huit publications en sept ans, de 1948 à 1955, dans des journaux français. Parmi tous ses travaux, aucun ne porte sur les composés solides. Ce point est crucial : le jeune Hagenmuller – celui qui travaille à la paillasse pendant huit ans – est un *minéraliste* des solutions aqueuses. Lorsqu'il affirme que la chimie de sa jeunesse est vieillotte et descriptive, il parle de celle qu'il a lui-même pratiquée, celle qu'il a eue sous les yeux : la chimie minérale en solution. En « Chrétienté »⁽⁶⁾, on valorise alors l'intuition chimique et l'étude des réactions chimiques en considérant les méthodes physiques comme simple auxiliaire. Chrétien et ses élèves se sont spécialisés sur les diagrammes de solubilité et la chimie des sels en solution, et Hagenmuller est fidèle à l'« orthodoxie chrétienne ».

Pourtant, l'air de la Sorbonne devient irrespirable pour ce fils turbulent, entrepreneur indépendant et « grande gueule ».

Après quelques oppositions virulentes, le « père Chrétien » ne le tient plus en odeur de sainteté. Début 1954, le jeune homme saisit une occasion de s'exiler et va à nouveau croiser l'histoire tragique de son siècle. Alors qu'en Asie du Sud-Est la guerre coloniale entre dans sa huitième année, le jeune chercheur répond aux sollicitations du recteur Lassus, directeur des Universités d'Indochine, et part pour Hanoï comme maître de conférences – équivalent à professeur aujourd'hui. Après la défaite de Diên Biên Phu en mai et l'armistice, le Viêt Nam est partagé en deux zones. Militaires et ressortissants français évacuent le nord du pays, dont Hanoï. La France désire conserver une influence culturelle dans le sud soutenu par les États-Unis. À peine rentré d'Indochine, Hagenmuller accepte de retourner au Sud Viêt Nam, à Saïgon, où il restera deux ans (1954-56). Si à Hanoï, puis à Saïgon, il est privé de moyens et ne peut expérimenter, en revanche il prend le temps de réfléchir et de lire. En contrepartie du service rendu, il obtient la promesse d'un poste de professeur à son retour en France et de conditions favorables⁽⁷⁾.

L'âge d'homme : une tactique, des alliés, une méthode

Le programme de recherche tous azimuts élémentaires (1956-1963)

En novembre 1956, Hagenmuller est nommé maître de conférences à la faculté des sciences de Rennes. Il y remplace Raymond Rohmer, l'un des premiers élèves de Chrétien, alsacien lui-aussi, qui vient d'obtenir la chaire de chimie minérale à Strasbourg. Sur les bords de la Vilaine, Rohmer laisse Jacques Prigent en fin de thèse. Prigent et Hagenmuller vont former, en parallèle, deux équipes de chimie minérale. Hagenmuller, jeune professeur de trente-cinq ans, se trouve désormais libéré de la tutelle du maître avec qui il s'est brouillé. Pourtant, entre 1956 et 1960, son travail ne rompt pas brutalement avec le programme de recherche de la « Chrétienté ». La notice de ses titres et travaux scientifiques de 1960 l'atteste.

Certes, le « *souci constant [...] d'appliquer systématiquement la mesure physique à la résolution des problèmes d'ordre chimique* » s'écarte de la vision traditionnelle du maître, mais il s'inscrit dans « *l'évolution moderne de la chimie minérale* ». Hagenmuller situe même son travail dans la continuité de Rohmer en explorant deux voies distinctes : la chimie des sels et des complexes (en essayant de systématiser le comportement des solutions) et les « *recherches relatives à des composés solides minéraux* ». Ce type d'approche à cheval sur les solides minéraux et les solutions aqueuses est caractéristique de la chimie minérale d'après-guerre. Finalement, comme d'autres professeurs de son époque, Hagenmuller opte pour « *l'étude des réactions par voie sèche* » en abandonnant les solutions aqueuses. Malgré une méthode essentiellement « *descriptive* », le pari est payant. Au début, il s'agit surtout d'étudier des réactions chimiques et de fabriquer de nouveaux composés solides. Puis de plus en plus, on veut « *relier systématiquement structure cristalline et propriétés chimiques et justifier l'une par l'autre*. »

Cette approche n'est ni originale par sa formulation, ni inédite dans sa mise en œuvre. Elle est couramment défendue durant les années 50 par les tenants de la « chimie de l'état solide ». En France, Georges Chaudron et deux de

ses anciens élèves, André Michel et Jacques Bénard, en sont les principaux zélateurs. Depuis les années 20, Chaudron a construit un vaste empire social – la « Chaudronnerie » – à la conjonction des oxydes et des alliages métalliques. « Chrétienté » et « Chaudronnerie » constituent deux baronnies rivales en chimie minérale mais ne chassent pas sur les mêmes terres. L'œuvre de Chaudron est complexe et touche à trois domaines différents : la « chimie métallurgique » – expression qu'il a popularisée –, la chimie des hautes températures et la chimie de l'état solide. Elle trouve son unité autour d'une certaine continuité de l'état solide : des métalloïdes (comme le graphite) aux solides ioniques en passant par les alliages métalliques et certains composés organiques, Chaudron cherche à appliquer les mêmes concepts et techniques à travers les frontières disciplinaires. Depuis les années 30, Michel et Bénard étudient la relation entre structure et propriétés dans les oxydes de fer. La diffraction des rayons X sur poudres constitue alors un outil indispensable aux chimistes pour analyser la structure cristalline des solides. Si cette relation structure/propriétés est évidente pour les physiciens et les métallurgistes, ces derniers ne l'appliquent qu'aux alliages métalliques et à quelques composés ioniques de structure simple comme le sel marin (NaCl).

Après-guerre, Chaudron a orienté la thèse de Robert Collongues (1947-54), vers l'étude du protoxyde de fer non stœchiométrique (FeO_{1-x})⁽⁶⁾. La non-stœchiométrie constitue alors une question majeure pour la science internationale. L'école anglaise, emmenée par l'inorganicien John Stuart Anderson travaillant à Harwell pour l'Atomic Energy Research Establishment (AERE), défend une approche thermodynamique et statistique des défauts non stœchiométriques. Les travaux de Collongues se situent eux-aussi dans une perspective thermodynamique. À l'opposé, l'école suédoise, autour du chimiste Arne Magnéli (Stockholm), et l'école australienne, autour du cristallographe David Wadsley (Melbourne), ont opté pour une approche structurale de la non-stœchiométrie. Au début des années 60, l'horizon national n'est donc pas franchement dégagé pour l'enfant terrible de la « Chrétienté » qui se retrouve face à une « Chaudronnerie » dominante et à deux autres familles scientifiques puissantes, dirigées l'une par Félix Trombe et l'autre par Jean Flahaut. Les cartes de l'état solide ont été distribuées avant l'arrivée d'Hagenmuller : oxydes des éléments de transition en « Chaudronnerie », terres rares chez Trombe, sulfures métalliques pour Flahaut. La partie s'annonce serrée, mais une nouvelle donne se prépare.

À Rennes, le jeune professeur n'a peur de rien. Challenger, il n'attaque pas frontalement les empires en place mais procède par contournement. Pour ne pas se retrouver en compétition directe avec les autres, il choisit de défricher plusieurs domaines « élémentaires » avec ses premiers étudiants (voir *tableau I*).

Dès le début, Hagenmuller s'efforce de contourner les chasses gardées des barons de la chimie minérale, même s'il ne peut éviter les oxydes de transition, alors centraux en chimie minérale. Cette stratégie du « tous azimuts élémentaires » permet de balayer rapidement le tableau périodique des éléments pendant que les autres écoles approfondissent uniquement leur type élémentaire. Les synthèses sont rudimentaires : mélange de poudres dans des tubes scellés, puis chauffage au four électrique jusqu'à quelques centaines de degrés Celsius afin que la réaction se déclenche, avant de laisser refroidir pour récupérer un solide

Tableau I - Plusieurs domaines élémentaires « défrichés » par Hagenmuller et ses étudiants.

Composés oxygénés	oxydes de titane	André Lecerf, Michel Tournoux
	oxydes mixtes manganèse et baryum	Antoine Hardy
	zircones	Michel Tournoux
	aluminates	Debray
Fluorures	de bore et de silicium	Robert de Pape, Roger Naslain
Oxyhalogénures	oxybromures d'aluminium	Bernard Le Neindre
	oxyiodures d'aluminium	J. David
	oxyiodures de lithium	Tanguy
Sulfures	d'aluminium	Jean Rouxel
	de bore	Chopin
Hydrides	de bore	Maurice Rault
	de silicium	Michel Pouchard

polycristallin. Le décollage du laboratoire rennais est stupéfiant. Cultivant un charisme amphithéâtral, le jeune professeur séduit les étudiants par un enseignement « moderne » et dynamique ; l'affairiste est si adroit pour obtenir des financements que dix thèses d'État sont déjà en préparation en 1960 au laboratoire, dont la notoriété est relayée à l'étranger par un extraordinaire ambassadeur polyglotte. Une douzaine de garçons en blouse blanche et cravate se regroupe autour du « patron » en costume sombre (*figure 1*).

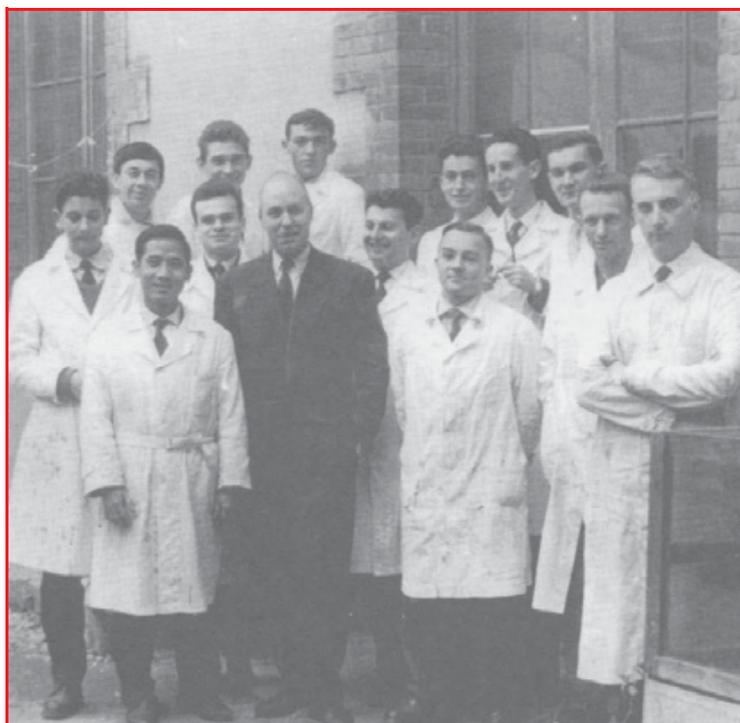


Figure 1 - Le « patron » et ses étudiants rennais (1959) dans les anciens locaux de la Faculté des sciences de Rennes.

De gauche à droite et de haut en bas : Jean Rouxel, Bernard Le Neindre, Michel Pouchard, J. David, Debray, Michel Tournoux, Maurice Rault, Chopin, N'Guyen Van Hai, Roger Naslain, Paul Hagenmuller, Robert de Pape, Antoine Hardy, André Lecerf.

Un tel groupe de recherche – une douzaine de thésards pour un seul professeur – détonne par rapport à ceux des laboratoires de chimie d'aujourd'hui. L'image résume toute une époque : celle de la construction de la recherche universitaire française et du peuplement d'un quasi-désert, la province. En 1960, pragmatique, Hagenmuller se fait élire au Comité national du CNRS dans la section chimie minérale. L'année suivante, il manœuvre habilement pour se réconcilier avec Chrétien en lui proposant d'être président du jury de thèse de Jean Rouxel sur les chalcogénures d'aluminium. La croissance du laboratoire rennais étonne et attire. L'Université de Bordeaux cherche un professeur de chimie minérale après le départ de « Mademoiselle Josien » pour Paris. Les titulaires des chaires de chimie physique, Adolphe Pacault, et de chimie organique, Raymond Calas, ont repéré ce jeune professeur dynamique et brillant. Ils vont convaincre le doyen Brus de lui offrir une situation qu'il ne pourra pas refuser : des moyens supplémentaires, des locaux étendus (1 000 m², à comparer aux 250 m² de Rennes), des promesses de postes d'enseignant chercheur pour titulariser ses doctorants. La dot bordelaise est prête, l'Alsacien accepte et déménage avec les trois-quarts de son équipe – une quinzaine de personnes – et les neuf dixièmes du matériel du laboratoire. Un tel chambardement est impressionnant, on s'incline déjà. Prigent et son équipe (Jacques Lucas, P. Caillet, J. David) gardent les locaux et ramassent les miettes.

Entre temps, Hagenmuller a programmé pour les vacances d'été un voyage collectif outre-Rhin. Il a affrété un bus pour transporter tous ses étudiants et la tournée des grands-ducs germaniques peut commencer dans les plus prestigieux laboratoires d'« Anorganische Chemie » : Münster (Wilhelm Klemm et Harald Schäfer), Karlsruhe (R. Scholder), Eilendorf (Rabenau chez Philips), Stuttgart, Heidelberg, Giessen, Marburg, Cologne... Durant ce voyage d'études, les « Rennais » font trois principales observations : une synthèse chimique originale, en particulier avec les oxydes et fluorures « à valence anormale »⁽⁹⁾ ; une étude structurale très propre pour des compositions chimiques bien définies ; un recours à la « théorie du champ de ligands » pour interpréter certaines propriétés optiques des solides.

Arrivé en Aquitaine, Hagenmuller planifie consciencieusement le travail du Laboratoire de chimie minérale. Il n'encadre pas les thésards à la paillasser – rappelons qu'il est lui-même minéraliste des solutions – suivant l'usage d'une époque qui manque de cadres de recherche, et demande aux étudiants en fin de thèse de former ceux qui débutent aux techniques de synthèse. Une tournée quotidienne lui permet de discuter avec les thésards et de surveiller au plus près l'avancement de leurs travaux. Consacrant tout son temps au laboratoire, il exige en contrepartie beaucoup des autres. De fortes pressions psychologiques pèsent sur les épaules de ces garçons motivés et les colères du patron ne sont pas rares. L'ambiance est studieuse et amicale et les étudiants deviennent camarades. Quand il s'agit de publier, le patron relit d'un œil sévère le manuscrit et, ligne à ligne, corrige les thèses, sans concession pour les entortilleries intellectuelles. Fort bon orateur lui-même, il enseigne l'art de parler en public, de convaincre, de se montrer exigeant envers soi-même comme envers les autres. Fêru d'histoire et observateur de la société, il révèle à ses étudiants les ficelles pour réussir dans la communauté universitaire. Sous une

autorité rude se met en place une forme de solidarité, entre le patron et ses élèves d'une part – lorsqu'ils ont besoin de lui, il ne les lâche pas et les soutient dans le « milieu »⁽¹⁰⁾ –, entre les générations d'autre part – les étudiants plus âgés, formateurs improvisés, rassemblent peu à peu autour d'eux les plus jeunes selon le hasard et les affinités. La première génération, celle des « Rennais », forme bientôt un corps d'officiers, courroie de transmission entre un patron investi d'un pouvoir sacré et des doctorants respectant ses commandements. L'état-major s'émancipe peu à peu par le choix de thèmes de recherche de plus en plus laissé à sa discrétion.

Le colloque de Bordeaux de 1964, un paysage choisi : chimie, physique et science occidentale



Le Congrès de 1964. Paul Hagenmuller écoute Raymond Calas lors d'une réception donnée à la Faculté des sciences de Bordeaux, sous le regard attentif d'André Michel.

Le professeur poursuit sa stratégie de développement en organisant à Bordeaux, en septembre 1964, un colloque international du CNRS dédié aux *Composés oxygénés des éléments de transition à l'état solide*. Plusieurs anciens de Bordeaux veulent y voir l'un des actes fondateurs de la chimie du solide française, voire internationale. Deux arguments sont souvent avancés : la présence de nombreux physiciens des solides au côté des chimistes et une large ouverture internationale. Si ce jugement *a posteriori*, issu de points de vue locaux, tend à exagérer l'importance de la rencontre, il ne faut pas non plus la minimiser. Étape majeure pour l'avenir du groupe bordelais, le colloque structure partiellement une communauté nationale en formation et réunit une large audience internationale. Le compte rendu du colloque, édité au *Bulletin de la Société chimique de France* l'année suivante, constitue une source historiographique qui permet d'esquisser une typologie sommaire.

Le colloque réunit 228 personnes dont une écrasante majorité de Français (79 %), une vingtaine d'Allemands (9 %), une quinzaine d'Américains (6 %), quatre Néerlandais, trois Belges, trois Britanniques, deux Suédois et un Italien. Trente-deux communications y sont prononcées. Plus de la moitié des participants sont des chimistes français, dont un tiers de minéralistes. Les autres autochtones sont physiciens universitaires, membres du CEA, métallurgistes de l'IRSID⁽¹¹⁾

ou industriels. La carte hexagonale indique la localisation géographique et disciplinaire des laboratoires de chimie français, le nombre de membres présents et la participation aux communications (figure 2). Elle met en évidence une forte opposition entre la « Chaudronnerie », centrée sur Paris et gravitant autour du Centre d'études de chimie métallurgique (CECM) fondé par Chaudron (puis dirigé par Michel à partir de 1962), et la « Chrétienté », dispersée sur l'ouest de la France et dominée par le pôle bordelais. La carte surestime le poids du laboratoire bordelais (par rapport à son importance nationale) qui, en tant qu'organisateur du colloque, peut s'attribuer deux communications et incite tous ses étudiants à y assister. Si Hagenmuller organise le colloque avec son premier lieutenant Hardy, Chaudron en est le président honorifique (absent ce jour-là). Au-delà de la polarisation binaire, quatre autres laboratoires français ont été choisis pour prononcer une communication : les deux laboratoires dirigés par Trombe (Bellevue et Montlouis) et les Laboratoires de chimie minérale de Jacques Aubry (Nancy) et René Pâris (Lyon). En rassemblant assez largement une partie des chimistes français étudiant les solides minéraux, le colloque a un rôle structurant évident de la communauté. Deuxième présence nationale à souligner : la quarantaine de physiciens des solides et de métallurgistes qui assistent au colloque à hauteur de leurs communications (19 % des participants et des communications) : Félix Bertaut (Grenoble), Jacques Friedel (Orsay), Charles Guillaud (Bellevue), André Herpin (CEA Saclay), Paul Lacombe (Paris), J. Manenc (IRSID). Enfin, la présence des étrangers est un élément incontournable non seulement par leur nombre (21 %) mais encore, et peut-être surtout, par l'importance de leurs contributions, aux niveaux quantitatif (47 %) et qualitatif.

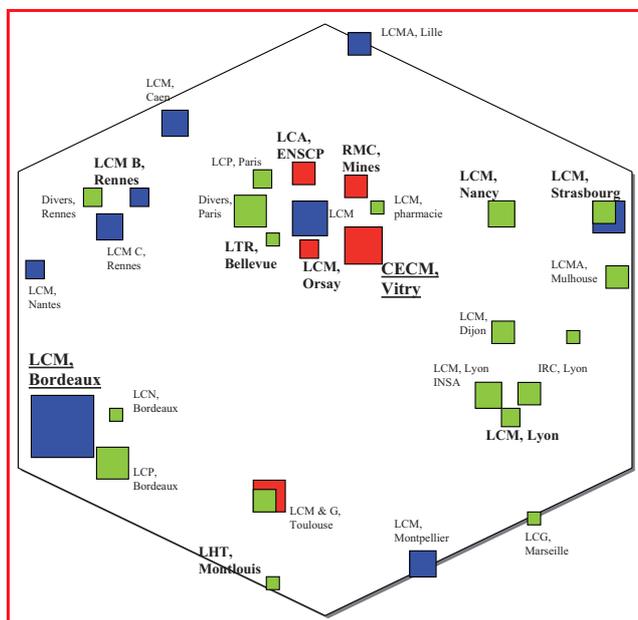


Figure 2 - Les laboratoires français ayant participé au colloque de Bordeaux.

Chaque laboratoire est repéré par un carré (géographique) et un nom (discipline). L'aire du carré est proportionnelle au nombre de membres présents au congrès, les caractères sont « standards » si le laboratoire ne communique pas, gras pour une communication, gras et soulignés pour deux communications. Les carrés de la « Chaudronnerie » sont rouges, ceux de la « Chrétienté » bleus, les autres verts.

Abréviations : L (laboratoire), C (chimie), M (minérale), A (appliquée), G (générale), P (physique), N (nucléaire), TR (terres rares), HT (hautes températures), RMC (recherches métallurgiques et chimiques), IRC (Institut de Recherche sur la Catalyse). À Rennes, les deux LCM se distinguent par les lettres B et C.

Si la cartographie de l'assistance et des orateurs était indispensable pour donner une image de ce paysage choisi, il convient maintenant de l'utiliser pour repérer qui dit quoi, en particulier comment se situent les chimistes par rapport aux physiciens et les Français par rapport aux étrangers. J'envisage donc quatre groupes : les physiciens et métallurgistes étrangers et français, les chimistes étrangers et français (figure 3). Je considère que le titre d'une communication suffit à rendre compte de son contenu – ce qui est évidemment simplificateur. Les quatre principaux centres d'intérêt mentionnés par les titres sont la synthèse, l'analyse structurale, les propriétés physico-chimiques et la théorie. Une simple analyse statistique des titres permet ainsi de dégager les centres d'intérêt de chaque groupe.

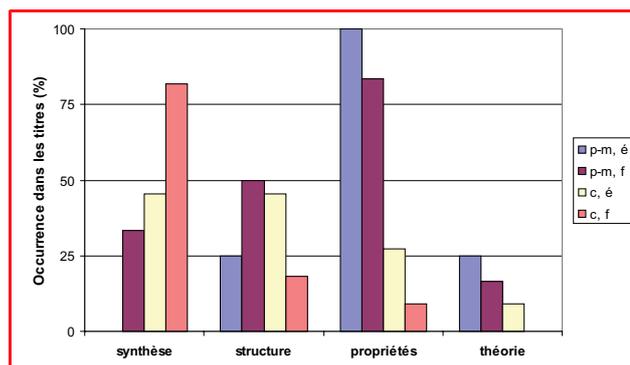


Figure 3 - Répartition des centres d'intérêt suivant les quatre groupes.

Physiciens et métallurgistes étrangers (p-m, é), français (p-m, f), chimistes étrangers (c, é) et français (c, f).

L'analyse comparative des titres de communication met en évidence des choix d'orientation caractéristiques et dessine un paysage stéréotypé des groupes en présence vers 1964. Les chimistes français sont essentiellement tournés vers la synthèse de nouveaux composés (80 % des titres la mentionnent), l'étude structurale arrivant loin derrière (18 %). Une seule communication – « Sur deux groupes de nouveaux composés ferrimagnétiques » – fait référence à une propriété physique, mais significativement elle est cosignée par trois chimistes bordelais (Lecerf, Rault, Josik Portier) et un physicien de Bellevue (G. Villers du Laboratoire de magnétisme et de physique du solide dirigé par Guillaud). Les chimistes étrangers offrent un panel plus large : synthèse certes, mais à égalité avec la structure (45 %), tandis que les propriétés (27 %) sont plus abordées par les chimistes venus des États-Unis que par les Européens. La répartition des centres d'intérêt des physiciens et métallurgistes est inversée par rapport à celle des chimistes, mais quasiment semblable pour les Français et les étrangers : une quasi-totalité des titres indique les propriétés (83 % pour les Français contre 100 % pour les autres), les Français sont plus orientés vers les études structurales (50 % contre 25 %) et un peu moins vers la théorie que leurs homologues étrangers (17 % contre 25 %)⁽¹²⁾. La grosse différence réside dans la mention de la synthèse (33 % contre 0 %) mais est en partie due aux pratiques des métallurgistes, à mi-chemin entre physique et chimie.

Le colloque, s'il permet aux physiciens et aux chimistes de se rencontrer, n'en révèle pas moins une différence d'approche importante, pouvant parfois aller jusqu'à l'incompréhension entre les deux bouts de la chaîne : synthèse et théorie. Le décalage existe aussi entre la France

et l'étranger mais en grande partie du fait d'une forte culture matériaux aux États-Unis. Une analyse plus fine montrerait que les Allemands sont sensiblement dans la même optique que les Français, quoiqu'un peu plus tournés vers les analyses structurales. Tout en confirmant aux minéralistes hexagonaux l'existence d'une communauté de chimistes autour des solides, le colloque montre aussi ce qui se fait ailleurs, en particulier l'étude structurale poussée, la focalisation sur les propriétés physiques et le recours aux théories quantiques.

Hagenmuller sait transformer le congrès de Bordeaux en une vitrine internationale qui le place au cœur des débats sur l'état solide. Il renforce les contacts qu'il avait déjà ébauchés à l'étranger – les minéralistes allemands bien sûr, mais aussi le chimiste et théoricien américain John Goodenough – et noue de nouvelles relations avec le cristallographe suédois Sten Andersson, élève de Magnéli, le thermodynamicien d'origine russe Oswald Kubaschewski, et les chimistes américains Aaron Wold et Rustom Roy. Le congrès marque plus, à mon avis, une première théâtrale sur la scène internationale que la fondation – concept toujours hasardeux en histoire, fût-elle des sciences – d'une discipline, la chimie du solide. En effet, en France pour la seule année 1965, deux autres colloques internationaux se réclament de la « physico-chimie du solide » : l'un à Paris sur les *Propriétés mécaniques et physico-chimiques des réfractaires* (Chaudron), l'autre à Orsay sur les *Propriétés thermodynamiques, physiques et structurales des dérivés semi-métalliques*.

Constitution d'un corpus méthodologique : l'exemple des bronzes de vanadium (1963-1976)

D'Allemagne, les Français ont rapporté un intérêt pour l'analyse structurale bien faite, et Goodenough, qui va devenir un intime, commence à leur parler des propriétés physiques et des théories. Hagenmuller décide qu'il est



Le Congrès de 1964. John Goodenough commentant la transition isolant-métal de VO_2 .

temps d'accorder son Laboratoire de chimie minérale au diapason international. En particulier, une famille de composés – les bronzes de vanadium – va lui permettre de mettre en place de nettes évolutions méthodologiques. Ces solides doivent leur nom aux bronzes de tungstène, improprement nommés au XIX^e siècle par Paul-Gabriel Hautefeuille en raison de leurs couleurs chatoyantes entre bleu métallique et rouge cardinal. Au début des années 60, ces oxydes sont encore mal connus : le russe Ozerov et l'australien Wadsley viennent de publier indépendamment la structure cristalline β du $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ et mis en évidence sa non-stœchiométrie. Le thème est porteur, les « Bordelais » s'y engouffrent.

En quelques mois à peine, le patron place au moins quatre étudiants sur le sujet : André Lessaichere d'abord, puis Michel Pouchard, Jean Galy et André Casalot qui développent dans un premier temps l'étude de bronzes de vanadium substitués au lithium du type $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (avec x réel). C'est d'ailleurs cette famille de composés nouveaux que Pouchard, Galy et Casalot, associés à Hardy, ont présentée au congrès de 1964. En jouant sur les proportions de réactifs, par mélange de poudres de V_2O_5 , VO_2 et Li_2O , les doctorants ont entrepris une étude systématique de $\text{Li}_x\text{V}^{5+}_{2-x}\text{V}^{4+}_x\text{O}_5$ en faisant varier continûment x entre 0 et 1. Leur communication orale précise les paramètres de maille et surtout le lien entre la composition chimique et les structures associées, monophasées : (α) « orthorhombique » $\{0 < x < 0,13\}$; (β) « monoclinique » $\{0,22 < x < 0,62\}$; (γ) « orthorhombique » $\{0,88 < x < 1\}$, ou biphasées ($\alpha + \beta$) et ($\beta + \gamma$). Enfin, elle mentionne les propriétés semi-conductrices des composés $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, mesurées à Bellevue, au Laboratoire des hautes pressions dirigé par Boris Vodar. Ainsi les jeunes gens associent une synthèse originale, systématique, à une analyse structurale de base par diffraction des rayons X sur poudres (type Debye-Scherrer) et, sensibilisés par les physiciens de Bellevue, commencent à évoquer la théorie des bandes. Par la suite, le projet se construit suivant trois orientations méthodologiques liées les unes aux autres, où chacun doit jouer un rôle propre.

Analyse structurale et cristallographie

Hagenmuller confie à Galy la direction du service de cristallographie et sa modernisation : la diffraction sur poudres, manuelle d'abord puis peu à peu automatisée, et la diffraction sur « monocristaux » (chambres de Weissenberg et Buerger)⁽¹³⁾. Outre sa thèse sur les bronzes de vanadium, Galy s'occupe bientôt des spectres pour les autres équipes. L'analyse structurale prend énormément d'importance : au laboratoire, on passe d'environ 2 500 spectres annuels vers 1963 à plus de 11 000 vers 1966. Cet effort va de pair avec une informatisation progressive : le premier ordinateur, acheté en 1964, dispose d'une mémoire centrale de 8 kbit. L'informatique rend possible l'automatisation mais facilite surtout les calculs de transformées de Fourier. Jusque-là, l'interprétation des spectres était faite soit à la main avec crayon et papier, soit au laboratoire de physique d'à-côté sur l'unique ordinateur quand les physiciens ne s'en servaient pas, c'est-à-dire la nuit. Quelques thésards bordelais travaillent aussi en étroite collaboration avec le Laboratoire de cristallographie d'Hubert Curien à Paris. Là-bas, Madame Herpin est leur contact privilégié. L'effort de détermination structurale est tel que les bronzes de vanadium de Bordeaux sont mentionnés en 1966 parmi les résultats marquants non seulement de la section chimie minérale du CNRS, mais encore en minéralogie et cristallographie⁽¹⁴⁾.

Désormais, certains chercheurs vont se définir comme « cristalochimistes », c'est-à-dire des chimistes associant une connaissance structurale précise à une synthèse intelligente afin d'accroître leur créativité. La figure 4 montre la structure cristalline d'un dérivé des bronzes de vanadium fabriqués à Bordeaux⁽¹⁵⁾.

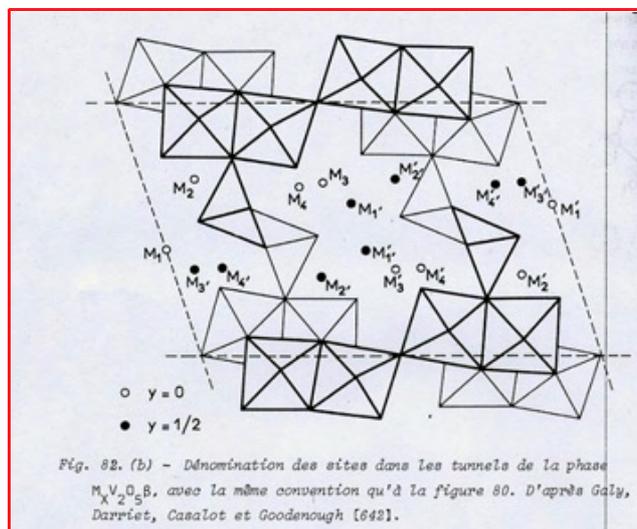


Figure 4 - Structure cristalline d'un dérivé des bronzes de vanadium.

En 1969-70, Galy part en postdoc à Stockholm où il devient l'ami d'Andersson – qui entre-temps a fait un séjour en Australie chez Wadsley – qui l'initie aux analyses structurales fines de microscopie électronique. Celle-ci, à condition de travailler sur monocristal, fournit une information locale à l'échelle de 1 ou 2 Å, tandis que la diffraction des rayons X sur poudres ne donne qu'une information moyenne sur les plans atomiques. En 1969, clichés microscopiques à l'appui, Wadsley et le microscopiste australien Alpress avaient mis en doute l'interprétation thermodynamique et macroscopique de la non-stœchiométrie. Selon eux, l'interprétation qui stipule une répartition macroscopique de lacunes d'oxygène (sous-tendue par la notation WO_{3-x}) est incorrecte parce que le cristal se réarrange, localement, en une multitude de microdomaines, de structures et compositions stœchiométriques données. Leurs clichés de microscopie *montrent* les cisaillements cristallographiques qui séparent deux microdomaines. Au cours des années 70, malgré les injonctions de Galy, Hagenmuller renâclera à implanter la microscopie électronique à Bordeaux et ne prendra pas part à la controverse internationale qui opposera l'école structurale australo-suédoise à l'école britannique, emmenée par J.S. Anderson, sur la question des « intergrowths ». Lorsque la vision cristallographique l'emporte, on parle de « défauts étendus »⁽¹⁶⁾. En se détournant de la microscopie électronique, Hagenmuller laisse le champ libre à d'autres laboratoires français, en particulier celui d'Alfred Deschanvres à Caen, où Bernard Raveau et Maryvonne Hervieu, héritiers lointains de la « Chrétienté », développeront avec succès l'approche structurale.

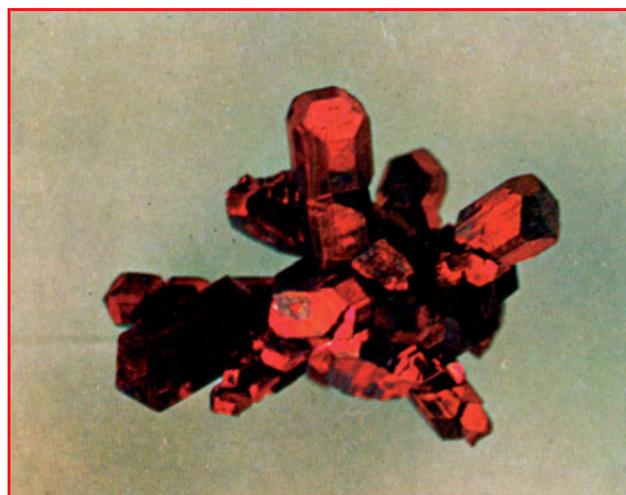
Propriétés électriques et magnétiques

Si le « visionnaire » néglige quelque peu la cristallographie, décisive au niveau international, c'est qu'il

préfère se focaliser sur les propriétés physiques. À partir de 1965, il demande à Casalot et Pouchard de monter un ensemble de caractérisations physiques. Suite à des stages d'apprentissage – à Grenoble chez Bertaut ou en magnétochimie chez Pacault –, ils mettent en place des mesures électroniques, de pouvoir thermoélectrique (effet Seebeck) et construisent des balances magnétiques plus performantes. Les chimistes peuvent ainsi étudier directement certains phénomènes physiques sans recourir en permanence aux physiciens. Cependant, pour les caractérisations trop pointues, ils intensifient les collaborations avec le Laboratoire de physique des solides d'Orsay (Friedel) sur les propriétés de transport électronique, avec les électrochimistes de Grenoble sur les propriétés de transport ionique, et avec le Laboratoire d'électrostatique et de physique du métal de Grenoble (Néel) sur les propriétés magnétiques. Peu à peu, les chimistes apprennent à parler le langage des physiciens et certains s'intéressent de plus en plus à leurs débats théoriques. Par exemple, en faisant varier la proportion de lithium dans les bronzes de vanadium, le matériau présente une transition métal-isolant, phénomène du plus haut intérêt pour les physiciens des solides. Nevill Mott et Goodenough viennent alors souvent à Bordeaux pour confronter leurs modélisations théoriques de la transition aux mesures expérimentales, rendues possibles au laboratoire par la conjonction d'une synthèse performante et des mesures physiques mises en place. Dans le même temps, les chimistes se familiarisent avec la théorie des bandes, chère aux physiciens des solides.

Cristallogenèse

Ce n'est pas encore suffisant. À la suite du développement de l'électronique des semi-conducteurs dans les années 50, les physiciens se sont habitués à travailler sur les monocristaux parce qu'ils permettent d'une part de s'affranchir des inhomogénéités présentes dans les polycristaux (joints de grain, porosité) – ce qui accroît la précision d'observation jusqu'à l'atome – et d'autre part, de mesurer l'anisotropie éventuelle des propriétés physiques sans l'effet de moyenne isotrope, induite dans les polycristaux par le grand nombre de microdomaines aléatoirement orientés. Or les composés ioniques ne « poussent » pas aussi facilement sous forme monocristalline que les semi-conducteurs (germanium ou silicium). En



Cristaux du bronze oxygéné de tungstène $Na_{0,60}WO_3$ préparés par électrolyse de tungstate fondu.

France, Collongues et Trombe y travaillent depuis le début des années 60. Les « Bordelais » doivent aussi se jeter dans l'aventure s'ils désirent garder leur indépendance vis-à-vis des autres écoles et continuer d'être courtisés par les physiciens. À partir de la fin des années 60, un intense programme de cristallogénèse est donc lancé pour fabriquer des monocristaux ioniques. Pour éviter de se retrouver sur les terres fermement tenues par les concurrents français, Hagenmuller fait jouer ses relations internationales, contacte Wold à Providence (E.-U.), et Pouchard part six mois aux États-Unis se former sur une technique peu pratiquée en France : le « transport en phase vapeur » (1968). Ainsi, entre 1966 et 1972, un service de cristallogénèse est monté au laboratoire pour développer non seulement les hautes températures et la synthèse à partir de mélanges en fusion (déjà maîtrisées par d'autres chimistes en France) mais encore, de manière innovante, les hautes pressions, sous la conduite de Rault. En 1974, il s'associe officiellement avec le Laboratoire de physique cristalline de Jean-Pierre Chapelle (Orsay) et celui des hautes pressions (Bellevue) pour former un service propre du CNRS « de diffusion de la technologie des matériaux » (SDTM). À la croisée de trois groupes, le SDTM aura pour objectif de fournir la communauté nationale en matériaux solides – dont des monocristaux – de la meilleure qualité possible.

Évolution méthodologique

L'exemple des bronzes de vanadium est intéressant pour au moins trois raisons. Tout d'abord, il correspond à l'un des domaines – les « composés d'insertion » non-stœchiométriques – pour lequel le laboratoire bordelais est le plus reconnu. Deuxièmement, il permet de mettre en évidence la méthode déployée par Hagenmuller et ses élèves au cours des années 60 : maîtrise des hautes températures et hautes pressions pour la synthèse, développement de la diffraction des rayons X associée à l'informatique, mise en place de caractérisations physiques et ouverture vers la théorie des bandes. Moteur du rapprochement avec la physique, le professeur répète à l'envi à ses jeunes collaborateurs : « *Faites de la physique, pour pouvoir dialoguer avec les physiciens, faites des cristaux pour pouvoir travailler avec eux.* » Pour garder son autonomie, le chimiste doit en effet se distinguer par sa capacité à fabriquer de la nouveauté et c'est le troisième point. Les bronzes de vanadium montrent comment, en partant de la substitution d'un seul élément, le lithium ($\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$), les recherches deviennent systématiques : d'abord x varie de 0 à 1 (1964) puis, par la suite, le lithium est remplacé par d'autres alcalins, des alcalino-terreux et métaux de transition (Cu, Zn, Ag, Cd) pour former des composés du type $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ et $\text{M}_y\text{V}_3\text{O}_8$, avec des degrés d'oxydation qui sont respectivement (V^{3+} - V^{4+}) et (V^{4+} - V^{3+}). D'autres raffinements conduisent le groupe dirigé par Galy à se pencher sur les bronzes mixtes V/Mo, V/W, ou à substituer l'oxygène par le fluor pour fabriquer des bronzes oxyfluorés ($\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5\text{-yF}_y$). Comme quadriller l'espace des possibles est humainement impossible (malgré les énormes moyens du laboratoire), tout le génie du cristalochimiste réside donc dans le choix, l'induction, la supputation des composés les plus intéressants.

Les changements opérés pour les bronzes de vanadium et leurs dérivés sont réperables en suivant l'évolution des titres des thèses d'État dirigées par Hagenmuller durant deux décennies (1956-76) (figure 5). Du début des années 60 et de son approche chimique – la synthèse et la référence

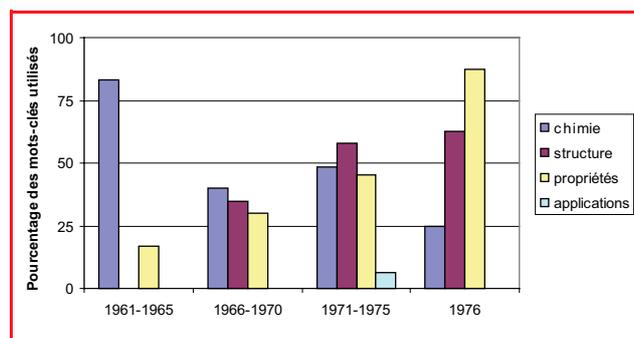


Figure 5 - Évolution du titre des thèses d'État (1956-1976).

L'axe des ordonnées indique le pourcentage de titres faisant référence à tel mot-clé (chimie, structure, propriétés ou applications). Celui des abscisses permet de suivre l'évolution des titres par périodes de cinq ans.

aux phases nouvelles sont omniprésentes –, on passe progressivement durant la décennie (1966-75) à une affirmation des questions structurales et à l'émergence des propriétés physiques. La tendance est pleinement confirmée par l'année 1976 où les proportions (87 % propriétés et 62 % structure) se trouvent complètement inversées par rapport aux années rennaises. Les applications ne percent pas durant ces années en tant qu'objectif affiché : seuls deux énoncés précisent une application industrielle (1971-75) ; leur présence est sous-jacente. Les solides découverts à Bordeaux peuvent par exemple inspirer les industriels. Ainsi, au milieu des années 70, des Américains comme Stanley Wittingham (Exxon) utilisent les bronzes de vanadium au lithium pour tenter de fabriquer des batteries solides dans lesquelles l'ion Li^+ conduirait le courant dans une matrice $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.

À partir d'un paradigme chimique et descriptif – synthèse et réactions chimiques – hérité de la « Chrétienté », Hagenmuller a orienté sa méthode vers une conception bien différente, ancrée sur la relation entre la structure et les propriétés physiques des composés solides. Les thèmes de l'époque rennaise ont été poursuivis : oxydes, hydrures, halogénures, puis peu à peu diversifiés vers les oxyfluorures, borures et siliciures, suivant les choix thématiques personnels des « lieutenants ». D'une chimie minérale en solution de facture classique, le laboratoire est passé à une chimie « moderne », que l'on qualifie de plus en plus de « chimie du solide » à la fin des années 60.

L'âge mandarin : l'avènement de la chimie du solide (1969-1986)

La puissance institutionnelle au service de l'école de recherche bordelaise

Parallèlement à l'évolution méthodologique des années 60, Hagenmuller travaille aussi à la reconnaissance institutionnelle de son laboratoire. En 1964, il présente au Comité national le projet d'un « Institut de chimie structurale appliquée à l'étude des propriétés du solide » à Bordeaux, qui obtient à peine plus de la moitié des suffrages. Deux ans plus tard, le laboratoire est associé au CNRS dans la première vague des laboratoires associés et est renommé « Laboratoire de chimie minérale et structurale ». Être associé au CNRS résonne autant comme un label de qualité que comme la promesse d'espèces sonnantes à venir. En

1969, Hagenmuller présente un nouveau projet visant à devenir laboratoire propre de « chimie du solide » cette fois-ci. Une estimation du projet, qui envisage la construction d'un nouveau bâtiment (5 500 m², 7 MF) et l'achat d'équipements supplémentaires (2,3 MF), est chiffrée autour de dix millions de francs (soit autant d'euros en 2006). Pourtant, l'essai n'est que partiellement transformé. En effet, au début des années 70, le CNRS décide le gel des projets immobiliers. Au lieu de bâtiments neufs, on rénovera ou on réaménagera les locaux anciens. En 1974, le laboratoire bordelais devient entité propre du CNRS comme Laboratoire de chimie du solide (LCS). Son dynamisme est extraordinaire. En une vingtaine d'années (1961-82), ses effectifs ont été multipliés par neuf, passant d'une douzaine de membres à cent quinze. Un tel taux de croissance est triple de celui du CNRS, qui connaît pourtant son « âge d'or » de croissance. Il doit être relié à divers facteurs : une politique du CNRS favorable aux unités propres et à la province, des engagements pris par l'université bordelaise lors du déménagement de 1961, de bons résultats scientifiques, une première génération d'étudiants brillants et, dernier facteur mais non le moindre, l'exceptionnelle personnalité d'un homme rude en affaire, manipulateur redoutable et implacable en commissions. Hagenmuller siègera sans interruption de 1960 à 1986 quai Anatole France, au Comité national du CNRS – en étant deux fois président de section – et au Conseil national des universités (CNU) à partir de 1970.

S'il sait imposer son laboratoire à l'extérieur, il l'organise aussi en interne avec un double souci d'efficacité et de pragmatisme. À mesure que le laboratoire croît, on glisse de l'agrégation informelle des nouveaux thésards autour d'anciens qui ont su développer des thèmes propres vers une organisation institutionnalisée, articulée en groupes. Les étudiants de la première génération (rennaise) et de la deuxième (bordelaise), devenus chefs de groupe, dirigent et orientent les générations suivantes. Selon le rapport d'activité de 1975, le laboratoire rassemble quatre-vingt-dix membres et s'organise de la manière suivante. Un service technique d'une quinzaine de personnes assure une intervention transversale pour satisfaire les besoins communs : cristallographie, programmation, élaboration d'appareils, cryogénie (basse température pour les mesures), atelier, secrétariat... Les agrégats thématiques sont devenus des groupes institutionnalisés – une douzaine – de manière à optimiser l'amplitude des recherches couvertes et leur complémentarité. On peut les classer suivant trois types, dédiés à un élément chimique, une propriété physique, une technique (voir *tableau II*).

Au niveau hiérarchique, Hagenmuller dirige fermement le laboratoire à travers ses lieutenants de la première heure qui relient le sommet à la base de l'édifice. L'organisation reste cependant souple et nombre de chercheurs travaillent à cheval sur plusieurs groupes suivant les thèmes ou les « affinités électives ». Jusqu'aux années 70, le recrutement des thésards et des permanents est plutôt local, soit à l'Université, soit à l'École de chimie, ce qui favorise un apprentissage endogène des savoirs et savoir-faire. Que ce soit en amphithéâtre – par Hagenmuller au début puis les premiers enseignants-chercheurs – ou à la paillasse – par les différents médiateurs détenteurs du savoir (anciens et techniciens) –, la formation reproduit les idées-forces du patron et homogénéise le cénacle bordelais, qui peut être défini comme une « école de recherche »⁽¹⁷⁾ jusque dans les années 80. En effet, malgré les changements successifs qui

Tableau II - Champs de recherche du LCS en 1975.
Entre parenthèses : nombre de personnes dans l'équipe.

Élément chimique	fluor bore et alliages nitrides et oxynitrides oxydes hydrogène	Portier (19) Roger Naslain (9) Jean Étourneau (5) Le Flem (10) Michel Devalette (5)
Propriété physique	ferroélectricité conductivité ionique conduction et transitions isolant-métal mesures magnétiques optiques thermodynamique	Jean Ravez (6) Jean-Maurice Reau (4) Villeneuve (5) Michel Pouchard (13) Claude Fouassier (5) Marc Onillon (3)
Technique	hautes pressions	Paul Hagenmuller (4)

affectent le laboratoire (noms, lieux, institutions), une identité collective forte se construit entre ceux que l'on appelle désormais « les Bordelais » et les autres écoles à Paris mais aussi à Rennes, Lyon, Bellevue... À soi, on oppose l'autre : chaque école serait ainsi détentrice d'un savoir homogène, endogène, filial, qui la distingue des clans rivaux et de leurs méthodes distinctes.

Au cours des années 60, l'école de recherche « hagenmullerienne » se focalise sur l'analyse structurale puis, au cours des années 70, devient la championne des caractérisations physiques, probablement au détriment de la cristallographie⁽¹⁸⁾. En 1977, Hagenmuller définit son travail comme l'étude de la relation entre composition/structure et propriétés physiques/mécaniques des solides. La connaissance de la liaison chimique en constitue la pierre angulaire. Il situe sa propre originalité dans le caractère prédictif de cette approche qui permet, cherchant une propriété physique, d'induire une composition/structure convenable. Il s'agirait donc d'une inversion de la polarité traditionnelle de structure → propriétés vers propriété → structure. Il y a loin pourtant entre le vœu pieux d'un programme de recherche et la recherche quotidienne. La prédiction dépasse rarement le niveau de l'analogie et les « Bordelais » doivent poursuivre leur synthèse systématique des compositions. D'autre part, la recherche fondamentale se double en permanence d'une volonté de répondre aux demandes de la société en applications industrielles.

Une science dépendante de la société et ouverte sur le monde

Hagenmuller n'est pas idéologiquement opposé aux applications de la science à l'économie. Pourtant, durant les années 60, peu d'efforts sont engagés vers les industriels. Les Trente Glorieuses assurent une telle croissance économique en France que les laboratoires abondent en financements de l'État, via le CNRS et le ministère de l'Éducation nationale. Certes, Bordeaux collabore sur des sujets dits fondamentaux avec des chercheurs américains, eux-mêmes souvent financés par le Département de la défense américain (Goodenough ou Wold) ou par des firmes privées. Avec un cristallographe de General Electric, John Kasper, les « Bordelais » participent à l'élucidation de la structure de clathrates de silicium (M₈Si₄₆), découverts à Bordeaux en 1965. Mais mis à part quelques cas ponctuels, les recherches appliquées ne sont pas prioritaires.

Au début des années 70, les choses changent pour l'ensemble de la communauté de chimie du solide. Au niveau du laboratoire, on commence à participer aux actions incitatives du CNRS⁽¹⁹⁾. Hagenmuller dirige l'une des dernières RCP (Recherches coopératives sur programme) (1970-73), qui porte sur les « propriétés physiques des composés fluorés ». À partir de 1971, les « Bordelais » participent à diverses ATP (Actions thématiques programmées) : « matériaux » (1972), « énergie » (1974), « relations structures/propriétés physiques » (1975). Outre l'apport financier important, ces projets à vocation multidisciplinaire permettent de poursuivre et d'amplifier les collaborations avec les physiciens, cristallographes ou métallurgistes qui avaient été développées de manière personnelle au cours des années 60. Un changement qualitatif s'opère lorsque le laboratoire commence à interagir avec les Actions concertées (AC) de la Direction générale de la recherche scientifique et technique (DGRST)⁽²⁰⁾. En effet, plus tournées vers les applications que les actions du CNRS, les AC associent universitaires et industriels autour d'une question économique prioritaire. Le pôle bordelais s'intègre à plusieurs AC : « composés non métalliques » (1969), « physique électronique » (1974), « hydrogène » (1976).

Au moment du choc pétrolier en 1973, puis de la crise économique subséquente, le laboratoire s'engage à résoudre des problèmes énergétiques, en particulier liés au stockage d'énergie (hydrogène et électrochimique) et à la conversion d'énergie solaire. Les solides minéraux jouent aussi un rôle dans la réalisation de piles à combustible nécessitant un « électrolyte solide ionique ». Trois groupes du LCS – fluor, conductivité ionique et hydrogène – tirent leur épingle du jeu grâce aux incitations industrielles du CNRS et de la DGRST ainsi que de collaborations avec Gaz de France ou la Compagnie générale d'électricité (CGE), future Alcatel. Ils travaillent à la fabrication de matériaux ciblés, appliqués. En particulier, un hydrure de magnésium pour le stockage chimique et un fluorure double de plomb et de bismuth, $PbSnF_4$, pour les piles à combustible assurent la renommée industrielle de Hagenmuller, bientôt connu comme le « Monsieur hydrogène » français.

De manière concomitante aux baisses de financements non contractuels au début des années 70 se développe un discours sur la responsabilité des scientifiques vis-à-vis de la société, responsabilité qui se traduit au début sur les seules questions économiques⁽²¹⁾. Malgré quelques annonces, le souci écologique par exemple ne constitue pas une priorité à ce moment-là. Alors qu'elle est sous-tendue par une baisse des crédits récurrents, la collaboration industrielle est rapidement présentée comme un moyen d'enrichir les travaux universitaires par de nouvelles thématiques.

Outre l'énergie, le laboratoire multiplie les contrats avec les entreprises industrielles, en chimie minérale (Elf-Atochem, Saint-Gobain, Rhône-Poulenc ou BASF – oxydes de chrome), pharmaceutique (Aventis), métallurgie (Pechiney), militaire (Direction des recherches et des moyens d'essais – DRME) ou électronique (Thomson, Thalès, IBM, Centre national d'études en télécommunications – CNET). Jean-Claude Launay va collaborer avec le Centre national d'études spatiales (CNES) et son département d'« Élaboration des matériaux dans l'espace » sur des questions de cristallogénèse d'oxydes de vanadium en apesanteur. À partir de 1982, le laboratoire participera activement au Programme interdisciplinaire de recherche sur les matériaux (PIRMAT), mettant universitaires et industriels en étroite relation. Depuis 1975, Roger Naslain et son équipe nouent

des liens de plus en plus forts avec la Société européenne de propulsion (SEP), filiale de la Snecma, autour de matériaux composites à base de borures. Cette collaboration se solde, en 1988, par la création du Laboratoire des composites thermostructuraux (LCTS), unité mixte associant le CNRS, l'Université de Bordeaux et la SEP sous la direction de Naslain.

Principale conséquence du rapprochement avec les applications : la visibilité des « Bordelais » par les industriels croît ainsi que la fréquentation des thésards dans les centres R & D. Or, la fin des années 70 est marquée par une baisse des recrutements à l'Université et au CNRS, ce qui permet de réorienter les jeunes docteurs vers l'industrie. Et justement, le laboratoire a pu être qualifié d'« usine à thèses » : en vingt-cinq ans (1961-86), environ trois cents thèses y ont été soutenues, volume trop important pour être absorbé par le seul système universitaire. Au contact des industriels durant un stage ou une thèse, les thésards, qu'ils soient ingénieurs ou universitaires, peuvent être recrutés plus facilement⁽²²⁾. Réciproquement, en plaçant ses thésards dans l'industrie, le laboratoire multiplie les interlocuteurs possibles pour l'avenir⁽²³⁾. Chacun des deux partis tire des profits de l'association. Hagenmuller est partie prenante de cette ouverture vers les applications industrielles : co-auteur d'une quarantaine de brevets au cours de sa carrière, consultant scientifique auprès de l'Agence nationale de valorisation de la recherche du CNRS (ANVAR) en 1973, seul membre étranger du Science advising committee d'IBM en 1984.

Cette position stratégique chez IBM reflète la plus grande force du patron bordelais : son ouverture internationale et la reconnaissance mondiale qui en a découlé. Sans conteste, il a été le solidiste français de sa génération le plus connu à l'étranger. Marqué par ses expériences de jeunesse – déporté puis exilé –, doué pour l'apprentissage des langues, à l'aise à l'oral, Hagenmuller est intimement convaincu de la dimension internationale, quasiment universelle, de la science. Il n'a de cesse durant sa carrière de se faire connaître et de montrer son laboratoire au monde entier : congrès international de Bordeaux (1964), participation au comité de rédaction de revues internationales (à partir de 1966), communications orales (congrès et dans les laboratoires). Les innombrables collaborations internationales qu'il encourage sont marquées par une vision gaullienne du monde : attaché à l'Europe des patries, pragmatique dans la guerre froide, concerné par le tiers monde. Très tôt, il œuvre à une réconciliation avec le peuple allemand (voyage de 1960), puis co-organise avec Klemm le premier congrès européen de chimie du solide, à Strasbourg (1978). Si durant l'été 1965, il rend visite à Goodenough au Lincoln Laboratory, financé par les militaires états-uniens, il commence à collaborer avec les pays du Pacte de Varsovie dès 1968. Influencé par l'héritage colonial de la France, il pense la métropole dans un rôle de civilisation et de rayonnement francophone. Son attirance pour l'étranger est viscérale, il voyage sans compter : Maroc, Algérie, Tunisie, Israël, Togo, Cameroun, Brésil, Argentine, Chili, Inde, Sri Lanka, Chine, Malaisie, Vietnam, Corée du Sud... Thésards et postdocs affluent, souvent avec une bourse financée par leur pays d'origine. En 1997, il est élu membre associé de l'Académie des sciences du tiers monde. Les postdocs japonais sont légions en Aquitaine, à tel point qu'une association « Japon-Bordeaux, chimie du solide » a été créée par les anciens élèves de Bordeaux – une quarantaine – qu'Hagenmuller co-préside avec le professeur Yamamoto de Nagoya.

Durant les décennies 70 et 80, le centre bordelais est le laboratoire de chimie du solide à l'échelle nationale et internationale. Officiels et chercheurs y affluent⁽²⁴⁾. Le résultat des échanges internationaux tous azimuts est d'autant plus incroyable que le premier article rédigé en anglais date de 1965 (sur les clathrates avec Kasper dans *Science*) et que ce n'est pas avant 1976 qu'une part significative des publications – supérieure à 10 % – est écrite en anglais. N'est-ce pas un indice de la force d'une chimie du solide bordelaise, et plus généralement française, qu'elle est suffisamment attractive pour être lue en français ?⁽²⁵⁾. Entre 1970 et 1975, Hagenmuller est reconnu par les trois académies des sciences allemandes (Göttingen, Léopoldina, RDA), puis par la soviétique, confirmant ainsi l'adage suivant lequel nul n'est prophète en son pays (il ne sera élu que « correspondant » en 1978 à l'Institut de France). Les années 80 marquent une apothéose internationale tant dans les salons académiques de nombreux pays ou leurs universités prestigieuses que dans les rues de Bangalore où il est l'ami des chauffeurs de taxi⁽²⁶⁾.

Essaimage hexagonal et ambition disciplinaire

S'il a des amis, Hagenmuller s'est aussi fait de nombreux ennemis. S'il n'est pas élu membre de l'Académie des sciences, c'est qu'il en a au moins un, ferme, puisque l'opposition d'un seul académicien suffit à fermer les portes du quai Conti. On ne construit pas un tel empire social sans provoquer des inimitiés. Au niveau national, il ne suit pas une stratégie éditoriale. Il faut attendre 1988 pour que, du bout des lèvres, il accepte la demande de son vieux maître de reprendre la *Revue de chimie minérale*, fondée en 1964 et menacée de disparition. Il sert alors de prête-nom comme éditeur et la transforme en un *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*⁽²⁷⁾. Pour étendre son influence en France, il a choisi une autre voie. Tout en œuvrant dans les antichambres des institutions à Paris ou à Bordeaux, Hagenmuller encourage sur le terrain un peuplement large de ses héritiers sur le territoire national en évitant la région parisienne, déjà surpeuplée. Il place ainsi avec soin ses anciens doctorants dans les universités provinciales. Il profite du mouvement de régionalisation de la science universitaire au cours des années 60. Si le territoire compte une petite vingtaine d'universités et 3 500 enseignants vers 1950, on dénombre 90 universités et 60 000 enseignants en 1995⁽²⁸⁾.

Nantes, dont l'université vient d'être refondée entre 1959 et 1962, est la première ville colonisée. En 1963, de retour de son service national en Algérie, Rouxel y décroche un poste de maître de conférences. Aux portes de la Bretagne, il poursuit l'étude des sulfures métalliques de la période rennais – à la suite des travaux de Flahaut qui a défriché le terrain au cours des années 50 –, mais l'enrichit considérablement en développant les chalcogénures de « basse dimensionalité ». Trois ans plus tard, en 1966, Tournoux vient rejoindre Rouxel pour diriger un groupe de cristallographie des oxydes métalliques, d'abord orientée vers le thallium. Les deux groupes fusionneront bientôt pour former un laboratoire associé au CNRS, dirigé par Rouxel : le « Laboratoire des structures bidimensionnelles et rôle stéréochimique des doublets solitaires » (1974). L'essaimage se poursuit efficacement. Hardy est déjà professeur à Poitiers en 1969. De Pape laisse la direction du groupe du fluor à Portier, puis à son élève Alain Tressaud, et part fonder le Laboratoire des fluorures au Mans. Casalot et Galy

quittent l'Aquitaine en 1975 et, même s'ils y sont poussés par des problèmes d'incompatibilité avec le maître, vont participer à la propagation de l'école de recherche : le premier à Marseille où il prend la direction du Laboratoire de physico-chimie des matériaux dans des conditions matérielles difficiles, le second à Toulouse où il intègre le Laboratoire de chimie de coordination (LCC) de Fernand Gallais, puis dirige le Centre d'élaboration des matériaux et d'études structurales (CEMES). Naslain s'associe à la SEP pour monter le Laboratoire des composites thermostrostructuraux en 1988. Bernard Frit et Jean-Pierre Bonnet rejoignent Limoges pour recréer un Laboratoire de céramiques nouvelles. Jean-Marie Tarascon, ancien élève d'Étourneau émigré aux Laboratoires Bell pendant douze ans, remplace Michel Figlarz (décédé en 1994) à la direction du Laboratoire de réactivité et chimie du solide à Amiens. De plus, sans forcément prendre la direction d'un laboratoire, de nombreux docteurs bordelais intègrent un peu partout en France d'autres équipes universitaires, contribuant ainsi à la propagation de l'influence « hagenmullerienne ». Marc Drillon rejoint Strasbourg et le laboratoire de Jean-Claude Bernier, ancien élève de Michel, pour y développer des matériaux hybrides organique-inorganiques, plus proches de la chimie moléculaire. L'école de recherche hagenmullerienne associe un lobbying des institutions parisiennes à un développement dans les laboratoires provinciaux, mélange détonnant et original, qui profite d'une volonté politique de décentralisation de l'État jacobin. Si le LCS en constitue le creuset principal, l'école de recherche fondée par Hagenmuller le dépasse largement, non seulement en France mais encore à l'étranger.

Pendant que Hagenmuller développe avec une abnégation de directeur-fondateur son laboratoire, qu'il participe à de nombreux jurys de thèse, ses anciens élèves dispersent la bonne parole aux quatre coins de l'hexagone et outre-Mer, dans l'industrie ou les universités. Il est temps alors pour le patron bordelais de façonner sa propre statue de fondateur de la chimie du solide. L'expression « chimie du solide » couramment employée à Bordeaux (et ailleurs) depuis la fin des années 60 doit devenir synonyme de Bordeaux. Le patron commence à la définir explicitement à partir de 1975. À chaque nouvelle notice qu'il rédige, il associe toujours plus étroitement la chimie du solide à sa propre méthodologie et à sa personne, en effaçant les devanciers ou les contemporains⁽²⁹⁾. Au cours des années 80, il se sent suffisamment fort socialement pour revendiquer la paternité de la chimie du solide en France, et sa co-paternité avec Goodenough au niveau international. Il est vrai qu'il domine alors car il est omniprésent dans les institutions : président du Comité de prospective de chimie du solide et de métallurgie (1974-77), président-fondateur de la division Chimie du solide et métallurgie de la Société Française de Chimie (1977-78), promu correspondant à l'Académie des sciences (1978), et surtout deux fois président de section du Comité national du CNRS, « chimie des matériaux solides » (1976-79) puis « chimie et physico-chimie des matériaux inorganiques » (1983-86). Il en profite pour imposer sa perspective historique, son point de vue dans les commissions auxquelles il participe. En 1988, il décrit la chimie du solide comme « la discipline qui définit les corrélations entre la composition et la structure des matériaux et leurs propriétés physiques ou mécaniques [corrélations qui permettent in fine de] prédire [les] propriétés [du solide], donc de les améliorer en modifiant les données de départ », ce qui n'est autre que la méthodologie qu'il a

voulu appliquer à partir du milieu des années 60. Ses propres élèves devenus à leur tour influents servent de relais à cette version édulcorée de l'histoire. La statue du fondateur est bientôt fondue dans le bronze de la matière (voir *figure 6* en dernière page du dossier).

En guise de conclusion

En 1986, Hagenmuller est contraint par la règle dite des douze ans, instituée par le gouvernement socialiste en 1982, de quitter la direction du laboratoire bordelais. Il a le sentiment d'être injustement chassé pour de fallacieuses tracasseries administratives d'un laboratoire qu'il a créé vingt-cinq ans plus tôt et pour lequel il a donné sa vie. De plus, jugé trop difficile à manœuvrer vu sa carrure, il est rapidement mis à l'écart. Au début des années 90, suivant une tendance nouvelle de l'administration de la recherche, la nouvelle direction lance un projet d'institut entre le CNRS, le ministère de l'Éducation nationale, la Délégation à l'aménagement du territoire et à l'action régionale (DATAR) et les collectivités locales⁽³⁰⁾. En 1995, l'Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux (ICMCB) est inauguré en grande pompe. Son département de tutelle du CNRS est celui des sciences chimiques mais il est aussi lié aux sciences de l'ingénieur et à la physique. Hagenmuller récuse la pertinence de cette création. Quoiqu'il en soit, elle marque la transition d'une chimie du solide, clairement définie, portée par une communauté forte, vers la science des matériaux, nébuleuse plus difficile à cerner. Les matériaux recouvrent, sous un voile rhétorique utilisé par les politiques et les industriels, une multitude de communautés académiques juxtaposées : polymère, moléculaire, solide minéral, hybrides, complexe de coordination.

Qu'est devenue alors, à la fin du XX^e siècle, cette chimie du solide défendue par Hagenmuller et les autres mandarins de sa génération ? Toujours pratiquée par certains, elle a perdu son hégémonie des années 70. Désormais, elle est considérée comme une branche traditionnelle en chimie du solide, focalisée sur le cristal seul et les hautes températures. À ses côtés, des alternatives se sont imposées pour renouveler la créativité en chimie du solide : chimie douce, chimie des hybrides, basse dimensionnalité, solides poreux, verres non conventionnels... Autant de voies qui, tout en stimulant la chimie du solide, posent la question de sa pérennité. La chimie du solide va-t-elle se disperser dans un ensemble plus vaste qui pourrait englober les matériaux, voire la matière condensée ? Vaste question qui concerne une autre histoire.

L'histoire du laboratoire de Bordeaux est un cas exemplaire de communauté locale forgée autour d'une personnalité, Paul Hagenmuller. Par sa stature scientifique, son esprit d'entrepreneur, son sens politique, sa force de persuasion musclée, il a su monter une équipe associée à un projet fort et cohérent, et rayonner. Ce n'est pas lui faire offense que d'écrire qu'il a construit un empire scientifique sur une mer pleine (de concurrents) en naviguant à vue (par rapport à ce qui se faisait ailleurs), changeant de cap par stratégie (édition internationale mais lobbying national) ou par hasard, en suivant des intuitions (physiciens, instruments), en prenant garde aux sirènes industrielles (crise économique) tout en sous-estimant (comme la plupart) les écueils écologiques. Hagenmuller a insufflé une logique systématique à son laboratoire, qu'il a organisé pour quadriller au mieux l'espace élémentaire du tableau périodique, ce qui a finalement conduit à la synthèse d'un nombre incalculable

de composés nouveaux à Bordeaux (plus ou moins intéressants d'ailleurs). Quand un personnage prend autant de place dans un monde universitaire, certes ouvert mais fortement contingenté en ressources, il est plus que probable que l'entreprise s'accompagne d'un étouffement, d'une restriction de l'espace vital pour les concurrents, et d'un inextinguible sentiment d'injustice. Je crois n'avoir pas assez insisté sur l'envers du décor, mais les témoignages des concurrents sociaux en disent long là-dessus.

Intelligent et brillant, Hagenmuller est un travailleur acharné, un voyageur infatigable. Curieux, il s'est frotté au monde, aux cultures, mais encore plus aux êtres humains. Il a forgé sa personnalité au travers de quelques épreuves de l'histoire tragique du XX^e siècle – nazisme, colonialisme et stalinisme –, ce qui l'a indubitablement endurci. Pragmatique, il a su tirer parti des grands mouvements de balancier de son époque – capitalisme/communisme, fondamental/appliqué, Paris/province, physique/chimie – et il a adhéré pleinement au gaullisme des années glorieuses. En contrepartie, il est resté sourd à certaines des mutations en cours dans les laboratoires : la place des femmes en recherche – aucune chercheuse ou presque durant les dix premières années ! –, le rôle des techniciens, l'ouverture démocratique contre la tradition hiérarchique (très forte en France). Il a refusé certaines évolutions autour de lui : microscopie électronique, étude de la matière amorphe, mise en forme... Avidé de pouvoir, il a souvent imposé ses volontés, écrasé bien des concurrents ; il a beaucoup joué avec les hommes, qui en contrepartie se sont quelquefois joués de lui. Il n'a pas réussi sa succession, s'est brouillé avec certains de ses élèves. Par calcul politique, il a su se créer des occasions, il en a saisi d'autres sans ambages. Habile en rhétorique, il a pu convaincre et il aimait à dire avec humour : « *Je suis amené tellement souvent à écrire que mes élèves sont intelligents qu'ils finissent par le croire.* » Utilisant les ficelles du discours, il a construit une redoutable propagande pour imposer sa vision de la chimie du solide, celle qui se définit suivant sa propre méthode et dont il serait le fondateur. Conteur captivant, féru d'histoire, il a d'ailleurs partiellement atteint son but, surtout parmi ses héritiers, puisque dans l'imaginaire communautaire, il reste le principal pivot du destin qui, « visionnaire », a fait advenir l'avenir à la force de son poignet, de son esprit et de sa langue. Le 16 mai 1997, pour son jubilé, devant le « gratin » de la recherche française et de la communauté internationale du solide, Paul Hagenmuller prononce une phrase extrêmement touchante : « *Je demande pardon à ceux que j'ai pu offenser pendant ma carrière scientifique, quel qu'ait pu être mon désir d'aider les plus faibles et les plus malheureux.* » Phrase admirable qui pourrait en un raccourci fulgurant résumer les tendances du personnage : philanthrope et mégalomane.

Un tel personnage suscite d'épineuses questions pour l'historien. J'en préciserai ici deux qui me tiennent à cœur. Premièrement, il est troublant de voir à quel point on peut réécrire l'histoire en permanence et renverser en peu de temps le rôle de chacun. N'est-ce pas d'ailleurs le meilleur gagne-pain de l'historien ? Mais là, l'anamorphose discursive est édifiante, d'un jeune professeur se réclamant de la chimie minérale « chrétienne orthodoxe » (1960) à un visionnaire rompant avec l'obscurantisme et les préjugés de la tradition pour accomplir le destin de la chimie du solide (1998). Quand on recrée une logique *a posteriori*, quand on supprime le foisonnement contingent de l'instant, il est facile de se dire visionnaire et d'être cru. Mais face à un monde complexe, indéterminé, impossible de savoir ce que sera

l'avenir. Le jeu de la réécriture est sans fin. Le récit proposé ici contient lui-aussi ses idoles, les préjugés des historiens et les miens propres. Il n'oblige pas à renoncer aux idoles que, tous, nous avons façonnées dans nos têtes mais indique leur présence. Savoir que nous cultivons tous nos idoles – celui qui dit ne croire en rien, ne croit-il pas quand même qu'il ne croit pas ? – permet au moins de ne pas nous figer sur le récit que nous attendions et de rester circonspect quand nous entendons parler d'objectivité.

Deuxièmement, cette réécriture est d'autant plus crédible que celui qui, comme Hagenmuller, réécrit est un personnage sérieux, qui a réussi dans un domaine – la science – qui aime à se dire rationnel. Or, être cru, n'est-ce pas finalement avoir raison ? Raisonnement de sophiste certes mais face à l'introuvable Raison, que reste-t-il comme certitude ? Je gage qu'aucun lecteur ne sera de bout en bout d'accord avec ce texte – je ne prends pas beaucoup de risque –, mais tant mieux ! L'histoire a-t-elle vocation à être plus convergente, plus consensuelle à chaque réécriture ? L'objectif est-il ce récit unique, non problématique, terrible réducteur des possibles sur lequel aurait tranché l'Histoire ? Comment concilier une communauté, qui cherche le vrai par consensus, à une méthode historique de la différence, de la contradiction et de la « mise en intrigue » (Paul Veyne). Qui a raison en histoire – et même en sciences – si ce n'est celui qui est cru ? Pas cru par la seule puissance du verbe comme on le reprochait aux sophistes, mais cru par tout un tas de machinations qui s'agencent bien – « logiquement » ou « rationnellement » ont tendance à dire les scientifiques – : mots, équations, courbes, images. Y a-t-il des témoins du rationnel ? Aucun instrument, aucune théorie n'est, me semble-t-il, parvenu à s'extraire de la subjectivité humaine. Les intermédiaires entre la matière – le solide – et l'entendement humain – les représentations de la matière – sont innombrables. L'histoire des sciences s'attache à les repérer, à décrire leur évolution, mais ne cherche pas à dire l'unique ou le vrai. En histoire comme en politique, la pluralité des discours ne serait-elle pas la condition nécessaire d'une bonne pratique ?

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes ayant contribué à la relecture de cet article : Jean-Claude Bernier, Josette Fournier, Michel Pouchard, Paul Rigny et Annette Tardieu, sans oublier l'équipe de rédaction, ainsi que toutes celles qui m'ont aidé par leur témoignage.

Notes et références

Les notes complémentaires à cet article et qui ne sont pas reportées ci-dessous sont téléchargeables librement (format pdf) sur le site www.lactualitechimique.org, page liée à l'article.

- (1) Le mot fait référence aux hauts fonctionnaires lettrés de l'empire chinois. Je l'utiliserai par la suite pour désigner un savant cumulant positions institutionnelles, honneurs académiques et prestige scientifique au sein de l'université. Certains mandarins ont aussi su étendre leur influence au-delà de l'université, en particulier vers le monde industriel et/ou politique.
- (2) Expression empruntée à l'ouvrage de Jacques Friedel, *Graine de mandarin*, Odile Jacob, 1994.
- (6) La « Chrétienté » désigne de manière plaisante et irrévérencieuse la famille scientifique formée autour du maître Chrétien, devenu mandarin de la Sorbonne. Elle est utilisée par les jeunes chercheurs des années 60 qui en sont issus pour l'opposer à la « Chaudronnerie », qui s'est construite autour de Georges Chaudron, autre grand mandarin de l'époque.
- (8) La non-stœchiométrie désigne une composition chimique où les éléments ne sont pas dans des rapports simples. Par exemple, pour FeO_{1-x} , x peut prendre n'importe quelle valeur réelle. D'abord désignés sous l'appellation « berthollides » dans la science anglo-saxonne (par référence à la controverse entre Dalton et Berthollet), les solides non stœchiométriques sont appelés « phases solides à composition variable » en France après-guerre. On pourra se reporter à un article antérieur sur le travail de Collongues et de son école : Teissier P., « Le

laboratoire de Robert Collongues (1950-2000). Une école de recherche aux débuts de la chimie du solide », *L'Act. Chim.*, 2006, 294, p. 50.

- (11) IRSID : Institut de recherches sidérurgiques (centre de recherche situé à Saint-Germain-en-Laye, créé en novembre 1943 à l'instigation des comités d'organisation de l'Industrie).
- (12) Ceci peut se comprendre dans la mesure où, après-guerre, l'Eldorado des physiciens français est la physique américaine (Pestre D., Sciences physiques et recherche industrielle et militaire en France : un changement historique de régime, *Les sciences pour la guerre. 1940-1960*, A. Dahan, D. Pestre (eds), Éditions EHESS, Paris, 2004, p. 317), tandis que les chimistes ont plutôt défendu une approche propre, européenne, voire hexagonale.
- (13) Contrairement aux polycristaux, agrégats de domaines micrométriques associés aléatoirement les uns aux autres et obtenus par chauffage de poudres, les monocristaux désignent un domaine cristallographique continu et homogène de taille centimétrique (entre le millimètre et le décimètre).
- (14) *Rapport d'activité général du CNRS, 1966*, p. 106, 136.
- (15) Goodenough J., *Les oxydes des métaux de transition* (trad. A. Casalot), Gauthier-Villars, 1973, p. 320.
- (17) En histoire des sciences, on a défini les « écoles de recherche » comme « de petits groupes de scientifiques matures poursuivant un programme de recherche raisonnablement cohérent au côté d'étudiants confirmés, dans le même contexte institutionnel engageant une interaction directe et continue, aux niveaux social et intellectuel. » (Gerald L., Geison G., Scientific change, emerging specialties and research schools, *History of Science*, 1981, 19, p. 20).
- (18) L'évolution bordelaise marque une tendance nationale durant les années 80 : l'intérêt pour la cristallographie décline au profit des études physiques et des applications au moment de l'informatisation des laboratoires de chimie.
- (19) Au début des années 60, le CNRS met en place un nouvel outil de sa politique scientifique : les actions incitatives et contractuelles, afin d'associer des laboratoires venus de disciplines différentes. Dès 1963, suite à une proposition de la section chimie physique, les actions concertées prennent la forme des Recherches coopératives sur programme (RCP) qui visent la résolution d'un « problème ». À partir de 1971, les Actions thématiques programmées (ATP) vont peu à peu supplanter les RCP.
- (20) La DGRST – Direction générale de la recherche scientifique et technique – a été créée en 1959 lors du retour au pouvoir de de Gaulle afin de mettre en place une politique scientifique nationale à vocation appliquée. Les AC (actions concertées), qui datent de 1960, ont d'ailleurs probablement influencé les actions incitatives du CNRS, postérieures.
- (21) La décade des investissements de recherche (publics et privés) s'amorce avant le choc pétrolier, à la fin des années 60. La DIRD (dépense intérieure de recherche et développement) passe ainsi de 2,1 % du PIB (produit intérieur brut) en 1968 à 1,8 % en 1974, période qui correspond au quinquennat de Georges Pompidou.
- (23) À partir de 1986, le groupe des « matériaux oxygénés à valence mixte », dirigé par Pouchard, connaît des difficultés financières et de recrutement. Pouchard, consultant chez Rhône-Poulenc, décide alors de monter un partenariat avec le centre R & D d'Aubervilliers et d'y créer un groupe de recherche. Il y retrouve... Maestro, avec qui il a travaillé lorsque ce dernier était thésard à Bordeaux. La boucle est bouclée !
- (24) Pour exemple, entre janvier 1978 et décembre 1981, 18 « chercheurs français » et 92 « chercheurs étrangers » font un stage long au laboratoire (de un mois à un an) (*Rapport d'activité 1982*, Laboratoire de chimie du solide, 1982, p. 89-96).
- (26) « Raveau est aussi à la source de la meilleure anecdote sur Hagenmuller : lorsqu'il a pris un taxi à Bangalore, le chauffeur, reconnaissant son accent, lui a dit : « si vous êtes Français, vous devez connaître mon ami Hagenmuller. » » (Entretien avec Michel Tournoux, 2006).
- (28) Renaut A., *Les révolutions de l'université. Essai sur la modernisation de la culture*, Calmann-Lévy, 1995.
- (29) La dernière notice que Hagenmuller rédige en 1998 marque la consécration rhétorique de son travail : « Paul Hagenmuller is largely recognized internationally as one of the founders of modern solid state chemistry, i.e. a research field where composition and structure of the materials on one hand, physical or mechanical properties on the other hand can be correlated. » (Hagenmuller P., *Notice de titres et travaux*, 1998, p. 1). Et lui-même aime à dire qu'il a été le « père » de tous les chimistes français et qu'il a fourni son aide à chacun.
- (30) La Délégation à l'aménagement du territoire et à l'action régionale (DATAR) dépend du Premier ministre. Les collectivités locales impliquées dans le projet sont le Conseil régional d'Aquitaine, le Conseil général de la Gironde et la Communauté urbaine de Bordeaux.



P. Teissier

Pierre Teissier

est docteur en histoire des sciences et des techniques de l'Université de Paris 10-Nanterre. Il est actuellement boursier Lavoisier à la Maison française d'Oxford*.

* Maison française d'Oxford, 2-10 Norham Road, Oxford, OX2 6SE (Royaume-Uni).
Courriel : pierreteissier@yahoo.com



Figure 6 - Médaille gravée à l'occasion du jubilé de Paul Hagenmüller en 1997.

L'Actualité Chimique

SFC, 250 rue Saint Jacques 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61

redaction@lactualitechimique.org - www.lactualitechimique.org

De nouvelles fonctionnalités, de meilleures séparations et des résultats plus rapides

...pour une pureté et
un rendement accru

Isolera™ le nouveau système Biotage de Flash chromatographie réduit de façon significative vos temps de purification avec un haut débit de 200 mL/min. Chargez simplement votre échantillon, choisissez une méthode par défaut ou créez en une (en utilisant la fonction TLC-to-gradient) et lancez le run.

De nouvelles fonctions

avancées parmi lesquelles :

la possibilité de collecter à deux longueurs d'onde différentes, d'utiliser jusqu'à quatre solvants dans une même méthode et aussi d'ajouter isocratiquement un 3^{ème} solvant à un mélange binaire.

Disponibles en version mono-colonne ou quatre colonnes en séquentiel, les systèmes Isolera sont livrés prêts à l'emploi avec des cartouches SNAP et tout ce dont vous avez besoin pour commencer à purifier vos échantillons.

Visitez notre site web www.biotage.com pour plus d'informations ou contactez nous pour une démonstration (france_info@eu.biotage.com).

Venez visiter Biotage et découvrir Isolera au stand O17 à **Forum Labo** Paris Expo-Hall 3 Porte de Versailles du 3 au 6 Juin 2008.


Biotage
www.biotage.com



Nouveau ! Cartouches SNAP :

- Trois types de support différents KP-SIL, KP-NH, and KP-C18-HS
- Connectiques Luer-Lok® universelles
- Capacité de charge accrue de 20%
- Meilleure résolution des pics
- Quatre tailles populaires: 10g, 50g, 100g, et 340g



NOUS MAÎTRISONS LA PRODUCTION DE MATIÈRES QUI SE PLIENT À TOUTES LES EXIGENCES

Les plastiques ont beau avoir déjà d'innombrables qualités, les 700 chercheurs de la pétrochimie de Total n'ont de cesse d'en découvrir de nouvelles et d'élargir le champ d'applications des matières qu'ils inventent. Bénéficiant des synergies avec l'exploration & production et le raffinage du Groupe, Total Petrochemicals s'appuie sur 17 sites de production dans le monde, 3 centres de recherche et plus de 7 000 collaborateurs. Un savoir-faire et une maîtrise prêts à se plier à toutes les exigences du progrès. www.total.com

Pour vous, notre énergie est inépuisable.



TOTAL