l'actualité chimique

Mensuel - Février-Mars 2012 - N° 360-361

FIBRES ET TEXTILES CHIMIQUES : MATÉRIAUX DU XXIe SIÈCLE

Société Chimique de France

BRUKER

Haute Résolution, Ultra Compact, Coût Réduit

Fourier 300

- Spectromètre de RMN Haute Résolution dédié
- Conçu pour l'analyse chimique de routine, le contrôle qualité, l'enseignement, à un coût abordable
- Hautes performances et extrêmement compact
- Nouvelle tête de mesure Fourier 300 alliant robustesse et facilité d'utilisation
- Logiciel de référence TopSpin™ qui satisfait aux exigences qualité de l'industrie, combinant automatisation et convivialité

Pour plus d'informations: **bruker@bruker.fr** **www.bruker-biospin.com/fourier300**

l'actualité chimique

RÉDACTION
Rédacteur en chef : Paul Rigny
Rédactrice en chef adjointe : Séverine Bléneau-Serdel
Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal
Chef de rubrique, Collection « L'Actualité Chimique - Livres » : Minh-Thu Dinh-Audouin
Secrétariat : Martine Maman
Webmestre : Jérémie Meyer de Ville
http://www.etage-13.com

Comité des rubriques :
Recherche et développement : Paul Rigny, Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et formation : Katia Fajerwerg, TP : Xavier Bataille et Nicolas Cheymol, Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Un point sur : Jean-Pierre Foulon, Chimie des aliments et du goût : Hervé This, À propos de : Bernard Sillion, En bref : Séverine Bléneau-Serdel, Roselyne Messal, Actualités de la SCF et Agenda : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction :
P. Arpino, H. Belhadj-Tahar, J. Belloni, E. Bordes-Richard, J. Buendia, N. Capron-Joubert, C. Cartier dit Moulin, C. Cordella, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes, J. Fournier, F. Lafuma, J.-F. Lambert, V. Lucas, M.-T. Ménager, N. Moreau, A. Ouali, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, M. Quarton, F. Rocquet, E. Soulié, H. Toulhoat, M. Verdaguer, P. Vermeulin, 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 Chimique de France
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Rédaction : 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris
Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 63
redaction@lactualitechimique.org
http://www.lactualitechimique.org
Directeur de la publication : Olivier Homolle, président de la Société Chimique de France
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 version papier **0151 9093**
ISSN version électronique **2105 2409**

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. 6

© SCF 2012 - Tous droits réservés
Dépôt légal : février 2012
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'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'articles 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2012 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE
(11 numéros par an)
Abonnement papier + électronique
Particuliers : France 95 € - Étranger 100 €
Institutions : France 195 € - Étranger 205 €
Lycées : France 110 € - Étranger 130 €
Abonnement électronique seul (France/Étranger)
Particuliers : 55 € - **Institutions** : 155 € - **Lycées** : 70 €
Membres de la SCF (hors membres associés) : abonnement inclus dans la cotisation
Abonnement : SCF, Nadine Colliot
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61
adhesion@societechimiquedefrance.fr
Prix de vente au numéro : 32 € (port inclus)

Société Chimique de France

Vers une évolution de *L'Actualité Chimique*

Nous vous présentons dans ce numéro un panorama des « nouveaux textiles ». Ce domaine si présent dans nos existences qu'on y bénéficie des progrès de la science sans en avoir conscience nous conduit à de vrais émerveillements sur les prouesses de la science des matériaux, des polymères et de la chimie physique. Merci aux coordonnateurs, Guy Némoz et Fabien Roland, du travail fourni pour sélectionner thématiques et auteurs et pour ce résultat que tous apprécieront.

Ceci ne doit pas nous empêcher de réfléchir sur l'évolution de notre revue. Certes, elle fait régulièrement l'objet de compliments sur la qualité et la présentation de ses articles. Mais n'y a-t-il pas de la gentillesse derrière ces compliments, car *mezzo voce* un regret s'exprime : le lecteur ne se sent pas toujours vraiment « chez lui » dans notre revue, les articles scientifiques sont trop souvent difficiles aux non-spécialistes, on n'y sent pas assez de présence « humaine » – de lecteurs, de chercheurs.

Nous souhaitons bien entendu adapter notre schéma éditorial qui a maintenant plus de douze années d'existence pour répondre à la demande du lectorat. Notre milieu de chimistes a tellement évolué depuis quelques années qu'une adaptation est en effet nécessaire ; donnons trois exemples de ces changements, qui doivent nous inspirer :

• **Les relations recherche scientifique/recherche industrielle** : les nombreuses créations de structures nouvelles dans la recherche publique intervenues depuis la création de l'ANR ont fait évoluer les mentalités, abaissant les frontières psychologiques et pratiques. L'organisation de la recherche industrielle s'est de son côté transformée, reposant beaucoup plus que naguère sur l'innovation en provenance des laboratoires universitaires.

• **Les relations avec la société** : la chimie est confrontée aux conséquences du progrès technique des décennies qui viennent de s'écouler ; les sociologues soulignent un malaise qui gagne en puissance. La montée des craintes des citoyens réclame une attention impérieuse des scientifiques qui doivent parvenir à faire comprendre les relations entre la science et les conséquences de ses applications : il faut **rapprocher science et société** et ceci concerne au premier chef la chimie.

• Autre évolution préoccupante : la baisse des vocations scientifiques (essentiellement en physique et en chimie). Il y a une mission d'urgence à **réinventer la transmission du savoir scientifique et technique**. Il ne s'agit pas de corporatisme, mais du maintien des valeurs de rationalité et de progrès qui sont les nôtres.

Ces « trois exemples » sont aussi **trois chantiers qui s'imposent à *L'Actualité Chimique***, la revue de la Société Chimique de France. Nous devons les aborder avec les autres communautés de chimistes, nos voisines confrontées aux mêmes problèmes – les chercheurs et ingénieurs de l'industrie, les enseignants.

Pour répondre aux attentes d'un public plus large et mieux faire passer nos messages, il est une autre condition : il faut que nous sachions **écrire plus simple et parfois plus court**. C'est une « ardente obligation » vis-à-vis de nos lecteurs, mais – désolé – c'est un travail supplémentaire pour nos auteurs déjà bien surchargés par trop de demandes…

Dans les semaines qui viennent, le Comité de Rédaction s'organisera pour voir comment, avec du concret et du réel, nous pourrons répondre à ces objectifs. **Chers lecteurs, c'est** plus que jamais **le moment de vous exprimer** sans timidité sur les évolutions de votre revue : nous ré-ouvrons un « courrier des lecteurs », nourrissez-le. À l'avance, merci !

Notre volonté d'informer nos lecteurs sur des aspects multiples de la chimie en France nous conduit à inviter des personnalités extérieures à la SCF à faire passer leurs messages dans des « **éditoriaux invités** ». Le professeur Maurice Leroy, président de la Fédération Française pour les sciences de la Chimie (FFC), ouvre cette initiative et nous l'en remercions.

Paul Rigny
Rédacteur en chef

La FFC : une approche complémentaire des actions des sociétés savantes et des industries de la chimie

L'Année internationale de la chimie a été l'occasion de montrer la richesse et la diversité de la communauté des chimistes français. De très nombreuses manifestations ont été organisées, souvent conjointement, par des institutions se réclamant de la chimie et, pour ma part, cela démontre qu'une union de la chimie française n'est pas utopique. L'invitation à m'exprimer en qualité de président de la Fédération Française pour les sciences de la Chimie me permet de présenter la FFC et de préciser ses objectifs.

Créée en 2005, par l'action d'Armand Lattes, pour remplacer la Société de Chimie Industrielle, elle a d'abord été constituée par la Société Chimique de France et la Société Française de Génie des Procédés ; la FFC regroupe aujourd'hui onze sociétés savantes*. Il s'agit d'une « fédération » et cela se traduit donc par *l'association d'entités autonomes souhaitant mettre en commun des activités résolument pluridisciplinaires qui concernent les mondes industriel, académique et institutionnel*. La FFC ne perçoit pas de cotisations et ses revenus proviennent des contributions des acteurs industriels de la chimie ainsi que du produit de ses actions propres. Grâce au soutien de la Fondation de la Maison de la Chimie, la majorité des sociétés composant la FFC est hébergée, gracieusement, à la Maison de la Chimie. Un comité d'orientation stratégique, animé par la Fondation, aide et conseille la FFC pour inscrire ses actions dans un schéma national de développement et d'image de la chimie. La FFC est membre du Comité Ambition Chimie et, là encore, coordonne ses actions avec les initiatives nationales.

La majorité des bénévoles y œuvrant sont des « anciens de l'industrie » qui apportent une connaissance approfondie de tous les aspects de la mise en œuvre d'une chimie industrielle : implantation d'usines, recherche, procédés, grandes installations, chimie fine, gestion, environnement, produits... Ils apportent également un réseau national et international et, bien sûr, facilitent grandement les relations étroites nouées avec l'Union des Industries Chimiques (UIC) – grands groupes, mais aussi PME et PMI.

La richesse de la FFC réside dans la possibilité de faire appel aux expertises et aux compétences au sein des sociétés savantes qui la constituent, ainsi qu'au sein des entités industrielles partenaires. Pour illustrer le propos, on peut citer son engagement dans le projet « Chimie pour un Développement Durable® », en association très étroite avec le CNRS, et décliner les actions réalisées : seize colloques consacrés à la chimie du fluor, l'écoconception, la chimie et les algues, la chimie et le bois, le stockage de l'énergie, les pentoses, les matières premières du futur…, organisés, scientifiquement et matériellement, par la FFC seule ou en association avec une ou plusieurs sociétés savantes la constituant. Ce projet a également donné lieu à de nombreuses communications, participations à des groupes de réflexions tel SusChem, ou portant sur la toxicologie, les aspects réglementaires de l'utilisation des substances chimiques…

On peut dire aujourd'hui que les relations entre la recherche publique et l'industrie sont très fructueuses ; par contre, les actions résultant d'une demande de l'industrie et nécessitant une approche pluridisciplinaire commune entre industrie et monde académique sont peu nombreuses, et l'objectif de la FFC est de les susciter et de les accompagner en rassemblant les expertises disponibles. On sait que l'un des points clés de la relation industrie/recherche cognitive réside dans la traduction des questionnements. La FFC bénéficie d'une expertise acquise dans l'industrie et d'un accès à la connaissance à travers les sociétés savantes, et elle peut ainsi jouer un rôle original au service des divers acteurs de la chimie. Le choix des thématiques de la plupart des colloques et congrès organisés par la FFC résulte de discussions avec les industriels de la chimie ; cela implique une participation importante des membres de la Fédération dans les conseils scientifiques qui définissent le champ et les objectifs de chaque événement. Alors que les congrès organisés par les sociétés savantes ont pour principal objectif de présenter les avancées cognitives d'un domaine, ceux organisés par la FFC, de manière complémentaire, visent à explorer de nouveaux domaines de « recherche-innovation » avec un public rassemblant les acteurs de la recherche et du développement industriel et ceux de la recherche cognitive. Quelques exemples de projets pour les deux années à venir – le recyclage, les piles à combustible, les nanomatériaux et les nouvelles technologies – illustrent bien la nécessité d'une approche commune et pluridisciplinaire de tous les partenaires de la FFC. La Fédération participe aussi à la réflexion et aux actions mises en œuvre par la Fondation de la Maison de la Chimie pour un renouveau et un soutien à l'enseignement de la chimie.

Depuis 2006, la FFC, en collaboration avec l'UIC et sous la tutelle du ministre chargé de l'Industrie, de l'Énergie et de l'Économie numérique, récompense, avec le prix Pierre Potier, les innovations chimiques en faveur du développement durable.

Pour finir, un mot sur le terme de « fédération », si souvent critiqué parce qu'il n'aurait pas de traduction anglo-saxonne satisfaisante. Il traduit cependant bien le fait qu'en respectant chaque société savante, il est possible de réaliser des actions pluridisciplinaires qui associent développement des connaissances et innovation, ce dont notre pays a bien besoin aujourd'hui pour maintenir et développer un tissu industriel vivant. Les discussions en cours entre les acteurs de la chimie permettent de penser, si l'on est optimiste, et je le suis, qu'un jour prochain naîtra l'« Union Chimique de France » qui, respectant chacune de ses composantes, pourra s'affirmer au niveau international en présentant une image de la chimie, enfin, en adéquation avec ce que cette discipline représente en France.

Maurice J.-F. Leroy
Président de la FFC

*La Fédération Française pour les sciences de la Chimie (FFC), association loi 1901, réunit : la Société Chimique de France (SCF), la Société Française de Génie des Procédés (SFGP), l'Association des biotechnologies (Adebiotech), l'Association Francophone des Sciences Séparatives (AFSEP), l'Association OPAL (recherche expérimentale et protection de l'animal de laboratoire), le Centre Français de l'Anticorrosion (CEFRACOR), la Fondation Science et Culture Alimentaire (FSCA), la Société de Chimie Thérapeutique (SCT), la Société des Experts Chimistes de France (SECF), la Société Française de Métallurgie et des Matériaux (SF2M) et la Société Française de Statistique (SfdS).

Modernisons ensemble *L'Actualité Chimique*

Ce qui fonde la nécessité d'une évolution de *L'Actualité Chimique* est présenté dans mon éditorial. Ce n'est pas une « nouvelle maquette » qui nous intéresse au premier chef, mais une évolution réelle du contenu afin que les lecteurs s'y retrouvent le mieux possible. C'est donc aux auteurs « d'abord » que nous devons nous adresser. Voici deux messages que nous proposons déjà à leurs réflexions et à leurs commentaires.

Sans délai, que les auteurs les saisissent et que nous prouvions ensemble le mouvement en marchant…

La rubrique « Recherche »

NOUVEAU

Nous acceptons :

- des **communications scientifiques plus courtes** (3 pages maximum),
- des articles plus étendus (environ 5 pages),
- des « dossiers détachables » (12 ou 16 pages) pour des articles de revue.

Nous demandons des **efforts de simplification des articles** : pour faire ressortir l'essentiel – le « pourquoi » de la recherche, les acquis du travail.

Nous souhaitons des **illustrations à caractère « journalistique »**, pour rendre la revue plus attrayante.

Bien entendu, le critère de **qualité scientifique** indiscutable apprécié par tous reste incontournable.

Recherche et « innovation »

Vous vous préoccupez de plus en plus, dans vos recherches, des prolongements de votre travail vers l'application ? Mettez cela en évidence dans vos articles ! *L'Actualité Chimique* le signalera par un « sourire » :

innovation

Pour être mis ainsi en valeur, votre article devra :

- bien faire ressortir sa **composante « innovation »** : par exemple au moyen d'encarts et d'illustrations appropriés ;
- témoigner de **vrais efforts de développement** : existence de licences d'exploitation, création de « start-up », preuve d'un intérêt concret de la part d'un industriel ;
- avoir eu l'agrément du Comité de Rédaction (groupe « Innovation »).

Nous souhaitons par cette mesure placer *L'Actualité Chimique* bien en phase avec l'évolution que connaissent les laboratoires depuis quelques années et intéresser tous les chimistes – de l'industrie, des universités ou des organismes de recherche – sensibles à cette évolution.

Paul Rigny
Rédacteur en chef

Sommaire

Éditorial 1

Vers une évolution de *L'Actualité Chimique*, par **P. Rigny** 1
La FFC : une approche complémentaire des actions des sociétés savantes et des industries de la chimie, par **M.J.-F. Leroy** 2

Nos lecteurs réagissent 6

Chroniques 7

La « sinomania » est-elle bien raisonnable ?, par **J.-C. Bernier** 7

À propos de 9

La couleur dans tous ses éclats de Bernard Valeur, prix « Le Goût des Sciences » 2011, par **G. Schorsch** 9
La grande aventure des polyamides, par **J.-C. Bernier** et **R.A. Jacquesy** 11

Fibres et textiles chimiques : matériaux du XXIe siècle 13-77

Chimie des aliments et du goût 78

Jeux de bicarbonate… et enseignement. Comment conserver la couleur verte des haricots, faire des mousses de champagne et autres jeux culinaires... Comment, en jouant à ces jeux, rénover l'enseignement de la chimie, par **H. This** 78

Recherche et développement 83

Un nouveau venu dans la lutte contre le *Clostridium difficile* : les antibiotiques accueillent un nouveau membre, par **W. Erb** et **J. Zhu** 83

Industrie 90

Nouvelles stratégies d'innovation
Comment développer la compétitivité de la R & D européenne. I - La réponse du monde industriel, par **R. Poisson** 90

Enseignement et formation 99

Les travaux pratiques
De la taille d'une goutte à l'hétéroazéotrope eau/*n*-heptane, par **J.-C. Hannachi** 99

Histoire de la chimie 104

Marie Skłodowska Curie métallurgiste : étude des propriétés magnétiques des aciers trempés (1894-1897), par **O. Hardouin Duparc** 104

Chimie et société 109

Les lueurs de la rue Cuvier : l'hommage à Marie Curie par la voie du CinéThéâtre, par **L. Valade** 109

En bref 111

Livres et médias 116

Agenda 122

Actualités de la SCF 124

Un point sur 127

La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire, par **D. Lincot** 127

Fibres et textiles chimiques : matériaux du XXIe siècle

13-77

Coordinateurs : Guy Némoz et Fabien Roland

Couverture :
Conception graphique Mag Design © www.magdesign.info

Avant-propos, par **G. Némoz** et **F. Roland** 13

Les fibres 14

Les fibres chimiques à usages techniques, par **G. Némoz** 14

Ennoblissement et fonctionnalisation 22

Les technologies de fonctionnalisation des textiles, par **F. Roland** 22
L'apport des nanotechnologies au textile, par **F. Roland** 28
La chimie sol-gel au service du textile, par **H. Blas** 32

Fonctions d'usage : exemples significatifs 34

Confort

Utilisation des matériaux à changement de phase en textile, par **P. Viallier** 34
Les textiles à fonction antimicrobienne, par **M. Bourgeois** 38
Les cosmétotextiles, par **H. Blas** et **I. Ferreira** 42
Les textiles imper-respirants, par **F. Dieval** et **P. Viallier** 46
Fonctionnalisation imper-respirante des textiles par matériau silicone, par **S. Schneider** et **B. Bordes** 51

Environnement

Les textiles photocatalytiques, par **J.-M. Herrmann** 54

Protection

L'utilisation des retardateurs de flamme dans le domaine textile, par **C. Negrell-Guirao**, **B. Boutevin**, **R. Sonnier**, **L. Ferry** et **J.-M. Lopez-Cuesta** 58

e-textiles

Réalisation de transistors fibreux électrochimiques et de circuits électroniques textiles, par **X. Tao**, **V. Koncar** et **C. Dufour** 65

Marquage

Marquage des fibres pour la traçabilité et la lutte contre la contrefaçon, par **D. Couvret** 69

Matériaux auxétiques

Progress in auxetic fibres and textiles, par **K.L. Alderson** 73

Nos lecteurs réagissent !

Au-delà de son rôle d'information scientifique, *L'Actualité Chimique* désire être un facteur de convivialité entre tous les chimistes. C'est dans cet esprit que nous souhaitons que des notes d'humour s'introduisent dans nos colonnes.
Nous proposons aussi une nouvelle rubrique, « Nos lecteurs réagissent », qui invite les lecteurs à partager leurs commentaires sur la revue, sur la chimie, sur la recherche… sur tout ce qu'ils souhaitent partager.
C'est notre collègue Hervé This qui ouvre le feu !

Paul Rigny
Rédacteur en chef

Quel nom plus juste pour notre société ?

À l'heure où certains (pas tous, heureusement) parlent d'« aliments naturels » (une impossibilité, bien sûr) ou de « technosciences », il m'est revenu que le sigle IUPAC signifie *in extenso* : International Union of Pure and Applied Chemistry. Dont acte.

Toutefois, l'Année internationale de la chimie, merveilleusement orchestrée par l'IUPAC, a été également l'occasion de relire les bons auteurs, ceux qui sont restés au-dessus des siècles, gommant les petits marquis de leur propre temps. Louis Pasteur, qui n'avait pas le caractère facile, s'emportait : « *Non, mille fois non, il n'existe pas une catégorie de sciences auxquelles on puisse donner le nom de sciences appliquées. Il y a la science et les applications de la science, liées entre elles comme le fruit à l'arbre qui l'a porté* »*.
Quoi ? Pasteur nous dit, et nous explique clairement, que les sciences appliquées n'existent pas, et nous bafouons sa mémoire avec la « chimie appliquée » ? À moins que... À moins que le mot « chimie » ne désigne pas la science des réarrangements atomiques, mais l'utilisation des résultats de cette science, pour diverses productions ?

Prenons un peu plus de recul historique. Au début, il y avait les « arts chimiques » : la métallurgie, la pharmacie, la fabrication de bougies, la cuisine... Puis, lentement, les praticiens, épaulés par des « philosophes naturels » (le mot était aimé par Michael Faraday) firent de la technologie (étymologiquement : chercher à perfectionner la technique), avant que quelques-uns aient une véritable activité scientifique, cherchant les mécanismes des phénomènes (cette fois, j'emprunte à rien moins que... notre grand Lavoisier). Donc on est passé de la technique à la technologie et à la science. Où est la chimie dans cette histoire ? Soyons logiques, rationnels, cohérents : si la chimie est une technologie, ce n'est pas une science, et il faut donc maintenant introduire un nouveau nom... pour l'IUPAC et pour la Société Française de Chimie.

Je dis bien Société Française de Chimie, et non Société Chimique de France, car je ne me résoudrai jamais à faire la faute du partitif qui est aujourd'hui proposée. De même que l'expression « cortège présidentiel » est justement critiquée par les grammairiens (le cortège présidentiel n'est présidentiel que s'il est le président, sans quoi c'est le cortège du président), une société savante telle que la nôtre ne peut pas être chimique !

Bref, SCF, IUPAC : il y a du ménage à faire... car notre grand Lavoisier l'a bien dit : on ne pourra perfectionner les sciences que si l'on perfectionne le langage, et *vice versa*. La langue, c'est la pensée. Pensons bien...

Vive la chimie ! (au fait, c'est quoi la chimie : science, ou bien technologie ?).

Hervé This,
6 décembre 2011

*Article « Pourquoi la France n'a pas trouvé d'homme supérieur au moment du péril », paru dans *Le Salut public*, Lyon, mars **1871**, p. 215, et dans la *Revue Scientifique*, 22 juillet **1872**, 2e série, in *Œuvres complètes*, tome 7.

Index des annonceurs

Bruker Biospin	2e de couv.	IRCELYON	p. 41
CNRS Formation Entreprises	p. 53	ISM2	p. 27
CultureSciences Chimie	p. 103	Laboratoire d'Innovation Thérapeutique	p. 57
ECPM	p. 37	RNChimie	p. 72
EDIF	p. 26, 108	SIMaP	p. 77
EDP Sciences	p. 64, 82	SPCTS	p. 45
EuCheMS	4e de couv., encart	UCBL	p. 31
Groupe Français des Glucosciences	p. 89	UdPPC	p. 123

edif
Régie publicitaire : **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

La « sinomania » est-elle bien raisonnable ?

Début 2012, la première promotion de 75 diplômés de l'École Centrale de Pékin a été largement fêtée. L'école, installée en 2005 au nord de Pékin en partenariat avec l'Université aéronautique de Beihang, forme en six ans des centraliens chinois qui, à l'issue de leurs études, ont le double diplôme : ingénieur Centrale reconnu par la CTI (Commission des titres d'ingénieur) et Master de l'Université de Beihang. Ce modèle, actuellement le plus intégré de formation à la française, n'est pas solitaire dans l'Empire du Milieu. L'Université technologique de Compiègne a implanté à Shanghai l'Université de technologie sino-européenne et l'Institut franco-chinois d'énergie nucléaire s'est créé en 2011 à Zhuhai. La France a suivi d'autres pays dans ces schémas. L'Allemagne forme en plusieurs endroits des ingénieurs de fabrication sur le modèle des « Technische Hochschulen ». Le Royaume-Uni a implanté deux campus interdisciplinaires, alors que les États-Unis, jusqu'ici partisans d'exporter en Chine les diplômés formés dans leurs universités américaines (les fameux « haigui »), projettent de créer leur première université en 2013.

En chimie, nous ne sommes pas en reste : l'ENSCP et l'ESPCI sont parties prenantes avec ParisTech de l'accord avec neuf universités chinoises de Pékin, Shanghai et Nanjing, permettant à environ cent étudiants chinois d'obtenir le double diplôme avec l'une des neuf écoles de ParisTech. Les écoles de la Fédération Gay-Lussac viennent de signer en 2011 une convention avec l'East China University of Science and Technology (ECUST) qui permettra à soixante étudiants chinois, après une préparation et l'obtention du Bachelor, d'intégrer en septembre 2012 l'une des dix-neuf écoles de chimie et de génie chimique de la Fédération*.

On comprend bien l'intérêt des entreprises (Arcelor Mittal, Faurecia, L'Oréal, Michelin, PSA, Saint-Gobain, Total…) qui soutiennent financièrement ces actions, d'obtenir des cadres ingénieurs « francisés » pour leurs entreprises délocalisées en Chine, près des marchés porteurs, facilitant le contact et la compréhension avec la main d'œuvre locale. On comprend aussi l'intérêt de la Chine qui veut passer progressivement d'une activité de fabrication à celle de conception, de recherche et de design, et par retour mieux connaître le fonctionnement et concurrencer les marchés français et européens.

En recherche, la « sinomania » sévit également. Depuis 1996, les universités et le CNRS ont créé nombre de laboratoires et réseaux associés franco-chinois. En chimie, depuis 1996, le réseau Catalyse regroupe plusieurs laboratoires chinois autour du pivot de Dalian et plusieurs laboratoires français autour de la base lyonnaise de l'IRCE (Institut de recherche en catalyse et environnement). Citons aussi le laboratoire de biochimie (Xiam Ens Nano Bio Chem) depuis 2004 à Xiamen, celui des organo fonctionnels (FOM) à Zhengzhou depuis 2008, et le plus récent établi en 2011 avec l'East China National University sur la chimie verte, en collaboration avec Rhodia et l'ENS Lyon, l'Eco-Efficient Products and Processes Laboratory (E2P2L), sans oublier le réseau franco-chinois PHENICS depuis 2008 (systèmes et dispositifs moléculaires organiques photo-commutables).

Est-ce que cela répond à une mode, à un besoin de faire comme les autres, à une nécessité de se rapprocher de centres puissants en émergence ? Deux faits ont sans doute influencé l'évolution des esprits : 1) un rapport ministériel français de 2010 nous apprenait que la France accueillait entre 20 000 et 25 000 étudiants d'origine chinoise qui n'étaient pas majoritairement parmi les meilleurs, fuyant les difficultés du « Gaokao », le concours d'entrée à l'université ; 2) le nouveau règlement chinois de 2007 pour les boursiers à l'étranger, assez strict sur l'obligation du retour et le service au profit de la République chinoise. On peut alors penser que pour avoir d'excellents étudiants et chercheurs, les implantations et les recrutements locaux assortis d'une sélection adéquate sont la meilleure stratégie pour les établissements français.

La question est alors de savoir si la France et l'Europe ne sont pas en train de se tirer une balle dans le pied ? Car si les échanges et collaborations entre les pays occidentaux européens et les États-Unis concernent les connaissances et expertises complémentaires et réciproques, dans le cas de la Chine, avec une république démocratique à parti unique, qui ne cache pas sa stratégie du « zouchuqu » (l'esprit de conquête), s'appuyant sur un trésor de guerre de 3 620 milliards d'euros et une industrie ayant souvent une interprétation particulière de la propriété industrielle, les risques ne sont pas nuls.

On connaît la passion des collègues chinois pour photographier posters et diapos dans les colloques. L'incident relaté en décembre 2011 chez Converteam, filiale de Safran près de Nancy, où deux stagiaires chinois de Shandong ont été pris en train de photographier un prototype de moteur ultra secret, rappelle des comportements oubliés de stagiaires des pays de l'est avant la perestroïka ! Je me souviens aussi de cet institut de botanique voulant nous vendre une magnifique collection de plantes (médicinales ?) déjà vendue trois fois à plusieurs organismes européens. À juste titre, un excellent électrochimiste disait en 2003 quant à la possibilité de créer un laboratoire franco-chinois sur le stockage de l'énergie : « *oui peut-être, mais en Chine, pas en France* », car plusieurs

© TheModernCanvas – Fotolia.com

milliers de chercheurs et ingénieurs y travaillaient déjà sur le domaine avec une faculté et rapidité de développement, voire de production, qui dépasserait vite l'Europe. En effet, c'est en une dizaine d'années que la formidable machine de guerre commerciale et productive chinoise s'est mise en marche ; « l'usine du monde » et « la mine du monde » commencent à dicter leurs lois aux nations développées.

Si on pense que la recherche scientifique suit les zones géographiques de la finance et du commerce intensif – Venise au XV^e^ siècle, la France au XVIII^e^, l'Angleterre au XIX^e^ et les États-Unis au XX^e^ siècle –, alors il est urgent d'envoyer les étudiants français en Chine au XXI^e^ siècle pour se former. Ceux qui connaissent la Chine scientifique depuis vingt ans reviennent impressionnés par l'évolution matérielle et la modernité des équipements de ces cinq dernières années. Le retour au pays des « haigui » important les méthodes américaines dans les universités et centres de recherche chinois a impulsé un dynamisme qui a gagné aussi l'industrie, y compris de haute technologie, qui contraste avec une Europe sans croissance ni unité politique et criblée de dettes.

Les progrès en publications scientifiques et en qualité témoignent de ces évolutions au cours de cette dernière décennie. Si on se fie au classement le plus représentatif, par citations, la Chine est passée à la seconde place en chimie, juste derrière les États-Unis ; si la France est restée cinquième, c'est que nous avons juste grillé la Grande-Bretagne récemment. La Chine a la même seconde place en science des matériaux et en mathématiques, où nous perdons l'emblématique position juste derrière les États-Unis, et il en est de même en engineering. Certes, le taux de citations moyen reste plus faible, compensé par un nombre de publications qui croît exponentiellement, mais là aussi, ce taux a été multiplié par 2 en dix ans.

Entre l'intérêt de former à la française des étudiants et chercheurs qui, on peut l'espérer, se tourneront préférentiellement vers les universités, la recherche et les industries françaises au cours de leur vie professionnelle, et entre l'avantage pour les investisseurs français de trouver sur place dans les entreprises des ingénieurs et cadres de culture et de formation française, il y a cependant l'extraordinaire danger que représente une force de frappe en développement et fabrication vingt fois plus importante et quatre à cinq fois moins coûteuse qu'en Europe. La menace d'une stratégie de conquête « zouchuqu » affirmée parfois avec arrogance, adossée à une politique économique agressive – l'échéance de 2016 où la Chine doit obtenir de Bruxelles le statut d'économie de marché – sont vécues comme inquiétantes pour les industries européennes. En cette année du dragon, rappelons-nous cependant que le dragon est parfois animé de soubresauts qui ont conduit ce grand pays à changer brutalement de cap et d'attitude vis-à-vis des apports et civilisations occidentales tout au long de l'histoire. Serait-ce notre salut ?

Jean-Claude Bernier,
le 16 janvier 2012

*Voir Le « Sino-French program in chemical sciences and engineering ». Un programme stratégique de la Fédération Gay-Lussac, *L'Act. Chim.*, **2011**, *358*, p. 30.

Jean-Claude Bernier est vice-président de la SCF.

La couleur dans tous ses éclats de Bernard Valeur

Prix « Le Goût des Sciences » 2011

Gilbert Schorsch

Le livre

Depuis six ans, notre collègue de la SCF, Bernard Valeur, propose régulièrement à la communauté scientifique sa vision personnelle de la lumière et des phénomènes lumineux. Après *Lumière et luminesce nce* en 2005, *Sons e t lumière* en 2008, voici à présent *La couleur dans tous ses éclats**. Cette progression est logique car le troisième chapitre de son premier ouvrage s'intitulait déjà « Lumière et couleurs ». Très tôt, il insistait sur le lien entre ces deux phénomènes physiques inséparables. Le vitrail illustre parfaitement cette symbiose entre couleur et lumière.

Fidèle à la longue tradition du Conservatoire national des arts et métiers – la première chaire de chimie tinctoriale en France y fut créée dès 1852, quatre ans avant la découverte par Henry Perkin du premier colorant de synthèse, la mauvéine –, Bernard Valeur, professeur émérite du Conservatoire, vise à présent le grand public. Dans son nouvel ouvrage, il réduit la taille du livre et change de format pour s'adapter à son lectorat.

En une cinquantaine de feuillets ou points de vue séparés, traités chacun en une double page très illustrée, par touches successives, à la manière d'un tableau pointilliste comme le souligne Jacques Livage dans sa préface, l'auteur énumère et documente, en trois parties sensiblement égales, les informations utiles à une meilleure compréhension de la couleur.

La première partie, « Comprendre la couleur », rappelle les bases physiques et physiologiques de la couleur. En effet, la couleur d'un objet fait simultanément intervenir une trilogie : le spectre de la source de lumière, l'objet qui renvoie une lumière de composition spectrale différente de celle de la source, et l'observateur dont l'œil et le cerveau traitent les spectres transmis. La couleur est donc bien multidisciplinaire par nature. Mais la couleur n'est pas seulement celle d'un objet, elle est également présente dans l'émission de lumières colorées par la matière (voir partie haute de l'*illustration* p. 10).

L'historique du développement et la présentation des techniques de reproduction des couleurs constituent l'apport original de cette partie.

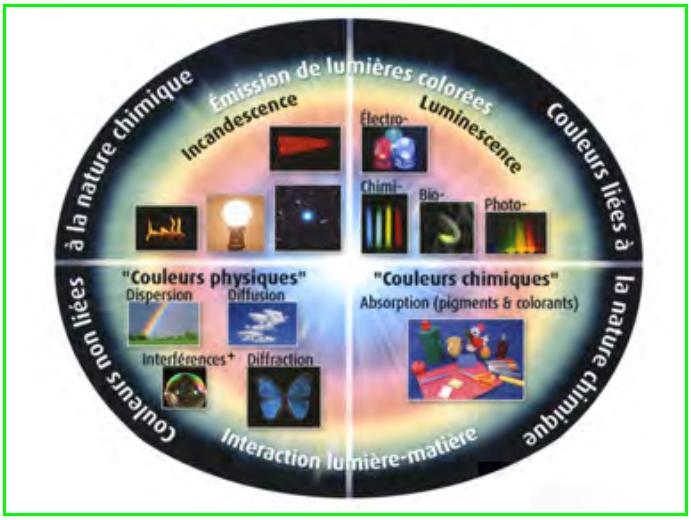
Ainsi, la technique initiale de reproduction rapide de la couleur, à savoir l'impression, met en œuvre des colorants ou des pigments qui renvoient la lumière qu'ils reçoivent, mais dont sont « soustraites » les longueurs d'ondes auxquelles ils absorbent. C'est la synthèse soustractive.

Les écrans (télévision, téléphone portable, ordinateur…), développés plus récemment, utilisent exclusivement la superposition de lumière, c'est-à-dire la synthèse additive.

Quant à la photographie en couleur, chronologiquement à cheval entre les techniques d'impression et les écrans, elle fait appel tantôt à l'une ou à l'autre de ces synthèses.

La deuxième partie, « Couleur et nature », la plus achevée, permet au lecteur de dresser facilement un inventaire succinct des principales stratégies que la nature développe pour se parer et contribuer ainsi à sa beauté. En résumé, les animaux élaborent de préférence des microstructures périodiques polydimensionnelles à l'origine des couleurs physiques (dispersion, diffusion, interférences + diffraction). Les végétaux se tournent plutôt vers la synthèse naturelle de pigments organiques type chlorophylles, caroténoïdes et flavonoïdes. Mais c'est le monde minéral qui se révèle grand pourvoyeur de pigments, de pierres précieuses et de pierres fines, dont les couleurs sont dues à des inclusions ou des défauts au sein de leur réseau cristallin.

Cette partie traite aussi des phénomènes physiques à l'origine des couleurs de la mer – du Grand Bleu au jaune



La couleur dans tous ses états ou la genèse des couleurs.

des lagons – et des phénomènes lumineux dans le ciel – de l'arc en ciel aux aurores polaires.

La troisième partie, « Couleur et culture », fait incursion dans les sciences humaines. Elle décrit l'utilisation, l'évolution et le rôle des couleurs au fil des civilisations. Les grottes Chauvet et Lascaux, les couleurs sur le corps « des rites aux cosmétiques », le rôle des pigments dans l'évolution des techniques picturales, les teintures des textiles, les peintures décoratives, plus récemment les couleurs fluo pour la sécurité et les tubes néon pour la publicité, montrent combien la couleur a jalonné et continue à imprégner la culture humaine. « *Voie de la communication huma ine, et à ce titre porteu se de symboles et de sens, la couleur est actuellement l'un des thèmes favoris des créateurs de mode, et des décorateurs* » résume l'introduction à cette partie.

Elle se termine par l'évocation d'une question d'actualité, qui nous ramène à la physiologie. Elle concerne une forme particulière de synesthésie, la synopsie, phénomène rare qui, chez certains individus, associe une sensation de couleur à la perception d'un son. Le peintre Kandinsky et le compositeur Scriabine, par exemple, avaient ce don qui serait dû à une connexion entre l'aire auditive et l'aire visuelle dans le cerveau des personnes affectées. À suivre…

Le Prix

Le Prix du livre généraliste de l'édition 2011 du concours « Le goût des sciences » récompense fort à propos le travail de notre collègue. À l'initiative du Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, ce prix vise à attirer les jeunes vers des formations et des emplois scientifiques. En lui attribuant ce prix, le jury – constitué à parts égales de scientifiques, mais pas de chimistes, et de journalistes scientifiques – indique aussi la direction à suivre pour réussir le dialogue et la compréhension entre scientifiques et grand public. Il fixe ainsi les compétences futures de tout auteur d'un bon ouvrage « généraliste », c'est-à-dire de tout bon pédagogue :

– une culture scientifique étendue, que les deux ouvrages précédents de l'auteur avaient déjà démontrée ;
– un sens artistique, que les illustrations du livre couronné mettent une fois de plus en évidence ;
– un travail d'historien des sciences, qui permet à chaque fois de bien situer les contributions et évolutions chronologiques.

* *La couleur dans tous ses éclats*, Bernard Valeur, 128 p., 22,50 €, Belin/Pour la science, Collection Bibliothèque scientifique, **2011**, prix « Le Goût des Sciences » 2011 (catégorie du livre généraliste).

La grande aventure des polyamides

Jean-Claude Bernier et Rose Agnès Jacquesy

Parmi les polymères, les polyamides occupent une place particulière que leur vaut leur popularité due à l'universalité de leurs fibres, qui se traduit par une production ayant avoisiné 6,8 millions de tonnes en 2011.

Ils sont obtenus par polycondensation d'un acide aminé ou par ouverture d'un lactame avec 6, 11 ou 12 atomes de carbone (*figure 1*).

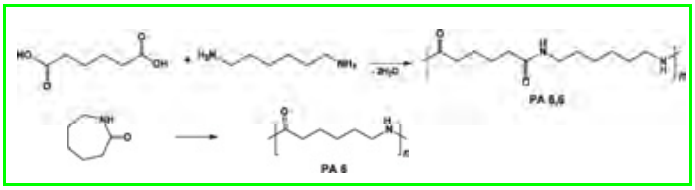


Figure 1 - Les polyamides.

Les principaux matériaux et fibres à base de polyamides (PA) sont le nylon, le Perlon®, le Rilsan® et le Kevlar®. Le nylon est un PA 6-6, c'est-à-dire un polyamide aliphatique formé par condensation à chaud d'une diamine, l'hexaméthylène diamine $H_2N\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH_2$, et d'un acide, l'acide adipique $HOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH$, chacun des réactifs ayant comme on le voit six atomes de carbone. Le terme nylon désigne maintenant une famille de polyamides thermoplastiques homopolymères par condensation d'unités identiques, copolymères pour des unités différentes. Les monomères peuvent être aliphatiques, semi-aromatiques ou aromatiques (les aramides). Ils peuvent être amorphes, semi-cristallins et à plus ou moins grande cristallinité, d'où des applications industrielles variées, notamment dans les textiles.

Le nylon

Le nylon a été découvert par Wallace Hume Carothers, un chimiste formé à Harvard et embauché en 1928 par la société DuPont de Nemours pour diriger un vaste programme de recherches sur la conception de matériaux polymères originaux. C'est en 1935 qu'il met au point la formule dite PA 6-6 :

$$(\text{-}(C{=}O)\text{-}(CH_2)_6\text{-}(C{=}O)\text{-}NH\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH\text{-})_n$$

Le nylon a été breveté en 1938 et sa première application industrielle réside dans les poils de brosse à dents – on raconte que c'est parce que la belle-mère du directeur du centre de recherches répugnait à se brosser les dents avec des soies de porc ! Marché plus « juteux », le nylon a conquis l'Amérique sous forme de toile de parachute à partir de 1941-1942, lorsque le pays s'est engagé massivement dans l'effort de guerre.

Mais c'est dès 1940 qu'une innovation sur le filage et le tissage d'une fibre texturée très fine va générer une révolution féminine, celle du bas « non filable » : le bas nylon moins coûteux et plus durable que la soie. Il va être produit à des milliards d'exemplaires et faisait partie, dit-on, du paquetage des GI qui débarquaient en Normandie en 1944, comme monnaie d'échange ou cadeau d'accueil auprès d'une population féminine en pleine disette et qui peignait une ligne sombre sur ses jambes pour faire croire qu'elle portait des bas ! Il faudra attendre les années 1960 pour qu'il soit détrôné par le collant (malheureusement filable) et la mini-jupe.

Pour être complet, il faut signaler que le PA6 ou Perlon® a été inventé quasi simultanément dans les années 1930 en Allemagne par Paul Schlack à l'IG Farben.

Le Rilsan®

Le Rilsan® – ou polyamide 11 – est l'un des premiers polymères biosourcés. Il a été découvert en France par trois chimistes de la société Organico, filiale de la fabrique des Produits chimiques de Thann et Mulhouse, qui fut le creuset de nombre d'innovations et de grands chimistes comme Michel Genas, Joseph Zeltner et Marcel Kustner. L'activité d'Organico en chimie organique était centrée sur l'huile de ricin, connue depuis l'Antiquité pour ses vertus purgatives et cosmétiques, selon que son utilisation était interne ou externe bien sûr. Elle était transformée pour entrer notamment dans la composition des brillantines et aussi des lubrifiants pour les moteurs de compétition, où son odeur caractéristique enflamme encore les fans de bolides anciens lors des courses de côtes. Ce sont les annonces de DuPont de Nemours et de l'IG Farben qui incitèrent les trois chimistes à transformer l'acide ricinoléique qui, par transestérification et hydrolyse, conduit à l'acide undécylénique, intermédiaire vers le Rilsan® (*figure 2*).

Monofilaments de Rilsan® dans les années 1950, © Arkema.

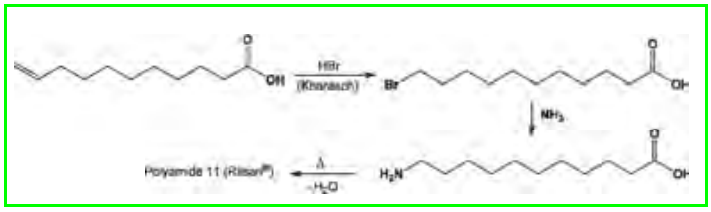


Figure 2 - Synthèse du Rilsan®.

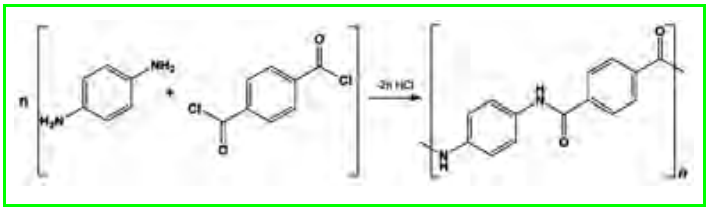


Figure 3 - Synthèse du Kevlar®.

Cet acide, qui possède une double liaison en position terminale, donna l'idée à nos chimistes de le condenser en polyamide 11, pouvant conduire à une nouvelle fibre artificielle. Dans une période troublée (1940-1944), la recherche d'Organico, repliée à Salindres (Pechiney), réussit à bâtir un chemin réactionnel complexe mais innovant. La polycondensation conduit soit à des granulés, soit à une poudre, ou encore à une fibre textile, car le polyundécanamide 11 a un point de fusion de 184 °C.

En 1947, une tonne est produite à Serquigny (Eure) pour évaluation de ses propriétés aux États-Unis. Ses qualités reconnues, on le baptisa Rilsan®, du nom de la rivière Risle qui traverse Serquigny et qui rappelle vaguement l'huile de ricin. En 1955, l'usine de Saint-Menet près de Marseille fabriquait quelques centaines, puis quelques milliers de tonnes à partir du monomère produit par Cerdato à Serquigny. Deux usines – l'une à Valence, l'autre en Italie – fournissaient des tissus légers, peu sensibles à l'eau, agréables à porter et anallergiques. Mais avec des coûts de production de 30 à 50 % plus élevés que ceux du nylon, l'aventure textile s'acheva dans les années 1970.

Entre temps, les applications comme plastique technique s'étaient développées de fort belle façon. Sa bonne fluidité au-dessus de 185 °C et sa facilité de mise en œuvre en font un matériau recherché pour la fabrication de pièces mécaniques légères, résistant aux chocs, à l'eau et aux solvants pétroliers. Le Rilsan® et ses dérivés sont actuellement fabriqués par Arkema à plus de 200 000 t/an, le plus gros tonnage de plastique biosourcé au monde.

Le Kevlar®

Le Kevlar® est de la famille des aramides, c'est-à-dire un polyamide aromatique. Thermoplastique, il fond sans se décomposer et peut donc être filé sous forme de fibres textiles. Sa découverte est liée aux recherches sur les aramides menées dans les années 1960 par les grandes firmes chimiques DuPont de Nemours, Monsanto et Akzo-Nobel.

La découverte du Kevlar® en 1965 est due à deux chercheurs de DuPont, Stéphanie Kowler et Herbert Blade, qui travaillaient sur les polyamides aromatiques et avaient déjà synthétisé le poly(m-phénylène-isophtalamide), commercialisé par DuPont sous le nom de Nomex®. Le nouveau produit (PPD-T) fut lancé sous forme de fibres sous le nom de Kevlar®. Depuis, le brevet a expiré et des fibres similaires sont apparues comme la fibre Kermel® et celle introduite par Akzo sous le nom de Twaron® qui est commercialisée par Teijin au Japon et aux Pays-Bas.

La synthèse du poly(p-phénylène-téréphtalamide), dit PPD-T, est réalisée par polycondensation à basse température de la phénylènediamine et du chlorure de téréphtaloyle en milieu solvant (*figure 3*).

C'est une fibre synthétique qui, en traction et module, a des qualités mécaniques supérieures à celles de l'acier (R = 3 100 MPA et M = 125 GPA). Ce qui fait la force du Kevlar®, c'est l'existence de liaisons hydrogène entre les chaînes de polymère. Du fait de la présence de groupements phényle, il n'y a pas libre rotation autour de la liaison C-N, empêchant la configuration *s-cis* du fait de l'encombrement stérique correspondant. La configuration *s-trans* est donc la plus généralement observée. Les chaînes sont alors bien alignées, régulières et orientées. De ce fait, le Kevlar® est très cristallin, d'où une rigidité et une résistance à la rupture exceptionnelle pour un polymère. Très léger (d = 1,45), avec une faible dilatation thermique, une bonne absorption des vibrations, une excellente résistance au choc et inerte vis-à-vis des hydrocarbures pétroliers, son utilisation est devenue très large. Ses différentes nuances de fibres renforcent les pneumatiques, remplacent l'amiante dans les garnitures de freins ou entrent dans les composites plastiques, comme par exemple tissé dans le matériel sportif (snowboard) ou dans les combinaisons des pilotes de Formule 1. Son utilisation pour remplacer les gilets pare-balles en acier, lourds et encombrants, est arrivée un peu par hasard lorsque le National Institute of Justice américain effectua des recherches pour évaluer les qualités antibalistiques de la fibre, puis du tissu et définir le nombre de couches capables d'arrêter les projectiles des calibres 38 Spécial et 22 Long Rifle, très populaires paraît-il chez les malfrats.

Conclusion

Cette grande famille des polyamides a maintenant des applications innombrables : le textile bien sûr, mais aussi beaucoup de matériaux polymères techniques. Ce qui est assez remarquable, c'est qu'au départ, on peut parler d'innovations « push », initiées sur un programme général de recherche que l'on peut qualifier de fondamental, même si mené majoritairement dans des centres de recherches industriels. C'est le cas du nylon et du Kevlar®. Pour le Rilsan®, c'est la diversification de fabrications d'une société initialement mono-produit qui mène à la recherche de sa synthèse et à son développement. C'est un cas intermédiaire entre une recherche « push » ou « pull » tirée par la concurrence.

Dans les trois cas, c'est une innovation de rupture même si les applications ultérieures du type fibres, dispositifs de tissage, nuances de plastique technique, relèvent plutôt d'un marketing « pull » et d'innovations incrémentales tirées par les besoins des consommateurs, de la mode, des designers et des marchés des nouveaux matériaux. On peut se réjouir que deux sociétés françaises, Rhodia et Arkema, soient parmi les grands leaders mondiaux dans ce domaine.

Cet article est basé sur la rubrique « Produit du jour » proposée tout au long de l'année 2011 sur le site de la Société Chimique de France et coordonnée par Jean-Claude Bernier, Rose Agnès Jacquesy, Igor Tkatchenko et Marie-Claude Vitorge (www.societechimiquedefrance.fr/produit.du.jour/(nylon, Rilsan, Kevlar)).

Fibres et textiles chimiques : matériaux du XXIe siècle

Guy Némoz et Fabien Roland, *coordinateurs du numéro*

Les textiles sont des matériaux qui rivalisent aujourd'hui dans de nombreuses applications avec les matériaux traditionnels, occupant même des positions incontournables grâce à de nouvelles fonctions – par exemple, les géotextiles facilitent la réalisation de certains ouvrages de génie civil, les renforts textiles de matériaux composites sont incontournables pour l'aéronautique…

Ce numéro spécial de *L'Actualité Chimique* présente les textiles à usages techniques et fonctionnels, par opposition aux textiles à fonctions esthétiques et décoratives uniquement. Ils sont principalement à base de fibres chimiques (« man-made fibre ») : fibres synthétiques ou artificielles, organiques ou inorganiques (minérales), par opposition aux fibres naturelles d'origine animale, végétale ou minérale.

Ces matériaux textiles sont présents dans tous les marchés avec des fonctionnalités très diverses, simples ou combinées. Leurs principales applications concernent le transport (terrestre, aérien, ferroviaire, marin), la protection individuelle (contre divers risques, confort), les sports et loisirs, le génie civil (géotextiles), le bâtiment, l'agriculture (agrotextiles), l'industrie (filtration), la santé et l'hygiène, l'emballage.

Leurs fonctions sont :
- *mécaniques* : renfort, compression, élasticité, absorption d'énergie mécanique ;
- *d'échanges* : respirabilité, isolation ou conductivité thermique/électrique, filtration, échange d'ions, support de catalyse, absorption de liquides, conduction de la lumière, écoulement des charges électrostatiques ;
- *bio* : biocompatibilité, effet bactériostatique, prothèse/orthèse ;
- *de protection des biens et des personnes contre les risques* : feu, balistique, coupure, perforation, NRBC (nucléaire, radiologique, biologique et chimique) ;
- *de protection de l'environnement* : absorption de polluants, protection des cultures, isolation thermique.

La consommation mondiale de textiles techniques est en hausse constante depuis 1995, avec un résultat en valeur s'élevant à 127 milliards d'euros en 2010, en croissance annuelle de 3 %, pour un volume de 24 millions de tonnes, dont 20 % sur le marché européen.

Selon l'Observatoire des textiles techniques de l'Institut Français de la Mode (IFM), pour la France, l'année 2010 marque un redressement sensible par rapport à 2009, avec une croissance du chiffre d'affaires global de 8,4 % (- 14,2 % en 2009, sur la base des premières études réalisées par l'Observatoire), pour un chiffre d'affaires estimé à 6,2 milliards d'euros. Le taux de croissance annuelle moyen des chiffres d'affaires par domaine d'application place en tête, en 2010, le génie civil (+ 12,8 %), suivi des équipements de protection individuelle (+ 12,3 %), de la santé (+ 10,6 %), des transports (+ 9,7 %), du bâtiment et de la décoration (+ 8,5 %), de l'habillement (+ 7,4 %) et des sports et loisirs (+ 6,5 %).

Caractérisés par leur usage final, les textiles techniques (TT, ou textiles à usage technique, TUT) peuvent se définir comme « des matériaux textiles répondant à des exigences technico-qualitatives élevées leur conférant une aptitude à s'adapter à une fonction technique et à son environnement. » Ces exigences de performance sont de tout ordre : mécanique, thermique, électrique, chimique, biologique, optique…

Les textiles traditionnels sont en train d'évoluer vers des textiles techniques et fonctionnels (TTF) ou fonctionnalisés. L'objectif est de conférer des propriétés nouvelles à des textiles dédiés à l'habillement, l'ameublement, l'industrie, au sport et à divers secteurs professionnels pour les rendre plus faciles d'emploi, plus performants. Ils deviennent aptes à répondre à de multiples fonctions isolées ou combinées.

Les textiles adaptatifs ou « intelligents » (« smart textiles ») résultent de l'introduction de dispositifs très sophistiqués qui permettent de conférer des fonctions dites interactives ou adaptatives. Le principe est d'intégrer aux fibres ou aux textiles un système physique ou chimique sensible et réactif qui permet aux textiles, d'une part de percevoir et d'analyser les changements qui ont lieu dans l'environnement, d'autre part de réagir à cette information par une action ou une modification de toute nature. Cette action peut être couplée à une transmission à distance de ces données.

L'évolution des textiles passe par *une plus grande flexibilité de l'offre en fibres de spécialité* par rapport aux fibres de grande consommation, et *la fonctionnalisation des fibres ou des textiles* eux-mêmes après tissage, tricotage ou tressage de surfaces ou de volumes. L'évolution technologique du matériau textile est tirée par :
- la demande vers des fibres et textiles respectant le cahier des charges du développement durable ;
- le besoin de nouvelles fonctionnalités telles que le confort, la protection, la performance des matériaux ;
- l'offre spectaculaire de nouveaux procédés chimiques de fonctionnalisation dont l'exemple le plus actuel est l'utilisation des nanotechnologies. Utilisées à bon escient et en respectant les préceptes du développement durable, l'emploi de nanoparticules, nanofibres, surfaces nanostructurées (exemple fameux de la feuille de lotus et de sa biomimique, le tissu autonettoyant !!) offre un champ de développement et de créativité.

Ce numéro spécial nous livre un panorama général de l'offre actuelle en fibres chimiques à usages techniques et une description des procédés classiques d'ennoblissement ou de fonctionnalisation avec quelques exemples de nouvelles pistes prometteuses comme les nanotechnologies ou les sol-gel. Il présente des exemples caractéristiques de la fonctionnalisation chimique pour l'obtention de performances requises par le marché : le confort du textile pour tous les porteurs de vêtements spécifiques (du sportif au sapeur pompier), la protection de l'environnement, la protection des biens et des personnes contre le feu, le développement des e-textiles, l'utilisation de fibres auxétiques pour de nouvelles applications de santé ou de confort.

C'est la chimie qui offre le potentiel le plus large de fonctionnalisation donc de valeur ajoutée aux textiles pour des matériaux performants de spécialité adaptés aux demandes du cahier des charges en respectant les règles du développement durable.

Les fibres chimiques à usages techniques

Guy Némoz

Résumé Cet article présente les avancées réalisées dans la conception de nouveaux textiles grâce aux fibres à usages techniques aux propriétés de plus en plus élaborées en termes de résistances mécaniques, thermiques, chimiques ou encore électriques. Ces avancées ont été possibles grâce à la chimie, qui permet par ailleurs de les modifier par hybridation ou fonctionnalisation pour obtenir de nouvelles propriétés très utiles dans les matériaux utilisés quotidiennement.

Mots-clés **Textiles techniques, fibres, hybridation, fonctionnalisation.**

Abstract **Chemical fibres for technical uses**
This article presents the advances in the design of new textiles based on fibres for technical uses with increasingly sophisticated properties in terms of mechanical, thermal, chemical and electrical strength as well. These advances have been made possible with chemistry, which also allows to modify fibres by hybridization or functionalization and thus to reach new properties useful in the materials used daily.

Keywords **Technical textiles, fibres, hybridization, functionalization.**

Les textiles sont confectionnés par tissage de fils, eux-mêmes obtenus par assemblage et torsion de fibres (le filage). Cet art existe depuis que l'homme a cherché notamment à se vêtir et isoler son habitat, en tissant des fibres naturelles – animales, minérales ou végétales –, telles que la laine, le lin, le coton, la soie… Les chimistes ont progressivement complété la palette par des fibres organiques artificielles au XIX^{e} siècle (viscose…), puis synthétiques après la Seconde Guerre mondiale (polyester, aramide, élasthanne…) ; à ces polymères se sont ajoutées les fibres inorganiques (carbone, verre, céramique, métallique) (*figure 1*). Leurs emplois concernent les marchés de l'habillement, de l'ameublement et des usages « techniques » (renforts de matériaux composites, agriculture, génie civil et construction, transport, hygiène et santé, sports et loisirs, électronique, protection de la personne et des biens, etc.). Leur fonctionnalisation, chimique ou physique, apporte des performances complémentaires à la fibre initiale [1a].

Les fibres chimiques à usages techniques sont nombreuses [2] ; leurs innovations récentes et abouties commercialement sont présentées dans cet article par leurs domaines principaux de performances (*figure 2*).

Les fibres organiques à hautes performances mécaniques et thermiques

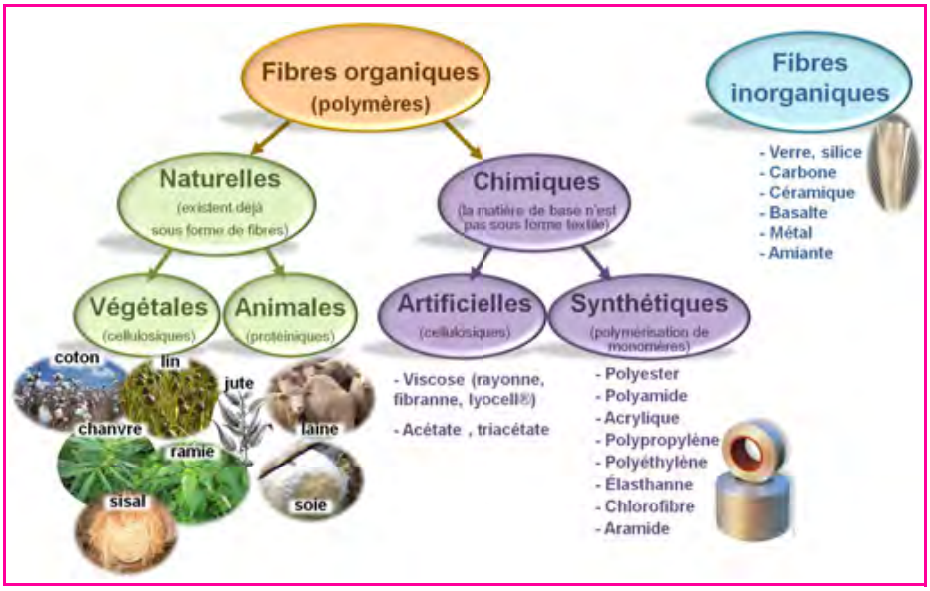


Figure 1 - La palette des textiles s'est considérablement enrichie grâce aux avancées de la chimie ; nous sommes passés des fibres naturelles aux fibres artificielles et synthétiques.

Ces fibres trouvent des applications aussi diverses que les vêtements et équipements de protection (gilets pare-balles, combinaisons et casques pour le sport, l'automobile… [3]), ou les renforts de matériaux dans les composites [1b] et dans des matériaux d'isolation pour l'habitat. Elles sont également utilisées comme renfort de composites dans l'aéronautique, l'aérospatiale et les constructions navales.

Parmi ces fibres, on trouve la famille des ***aramides*** (contraction de aromatique polyamide), réputés pour leur haute résistance à la rupture et leur fort module d'élasticité. Depuis leurs premiers développements par DuPont de Nemours dans les années 1960 (Kevlar®, Nomex®…), ou par Akzo avec la fibre Twaron® (*figure 3*), leurs gammes se sont élargies afin notamment d'améliorer les performances applicatives

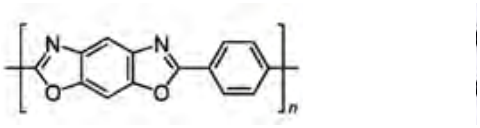
© Schappe Techniques.

Figure 2 - Grâce à l'obtention de nouvelles propriétés, les fibres à usages techniques trouvent des applications très variées dans notre quotidien.

telles que la résistance balistique (pour les gilets pare-balles) ou à la coupure.

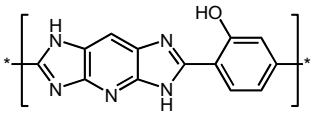
Cependant, des fibres concurrentes, en gestation depuis plus de dix ans, sortent sur le marché : elles ont des performances accrues en tenue en température et au comportement au feu, en propriétés mécaniques en traction et surtout en transversal par rapport à l'axe des fibres (*tableau I* et *annexe 1**).

Citons la fibre ***Zylon***®, développée et commercialisée dans les années 1980 par la société japonaise Toyobo, qui est le poly(*p*-phénylène-2,6-benzobisoxazole) (PBO) :



Cette fibre conjugue des propriétés mécaniques supérieures aux fibres aramides et d'excellentes propriétés thermiques (dégradation à partir de 650 °C et indice limite d'oxygène[1] : 68 %). Deux propriétés restent cependant à améliorer : (i) la résistance en compression et en cisaillement de la fibre qui est faible comme pour les fibres de para-aramide, faiblesse due à la forte anisotropie de la structure moléculaire au sein des fibres ; (ii) la résistance au vieillissement humide et aux UV qui est encore plus faible que celle des fibres aramides.

Dans les années 1990 a été développée la ***fibre M5***, ou poly{2,6-diimidazo[4,5-b-4',5'-e]pyridinylène-1,4(2,5-dihydroxy)phénylène} (PIPD) [4], dans les laboratoires de recherche de Akzo Nobel, puis par Magellan Systems et l'armée américaine. Elle offre des avantages complémentaires par rapport à la fibre PBO. Des développements importants pour des applications militaires, aérospatiales et industrielles sont en cours. En plus des très bonnes propriétés mécaniques en traction associées à d'excellentes propriétés thermiques comme pour le PBO, cette fibre possède également une bonne résistance aux UV, ainsi qu'une bonne résistance en compression et en cisaillement s'expliquant par un réseau de liaisons hydrogène qui s'étend dans les deux directions perpendiculaires à l'axe principal de la fibre, et qui améliore donc les interactions entre les chaînes moléculaires :



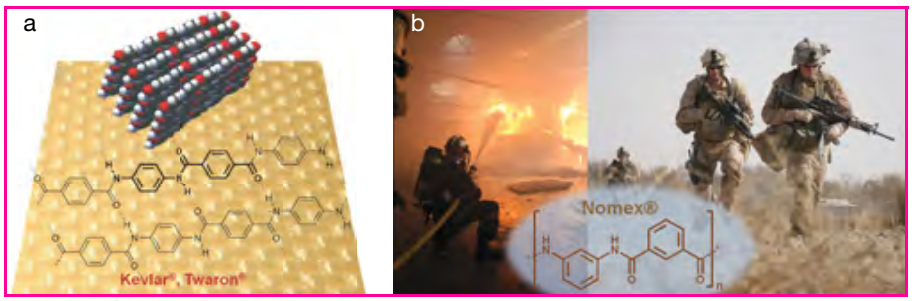


Figure 3 - a) Kevlar® ou Twaron® (représentation 3D et structure chimique sur un échantillon de textile ; b) fibre méta-aramide (PMTA) Nomex® pour les combinaisons de pompiers et les gilets pare-balles.
Photos b) : DuPont Nomex® et DuPont Nomex® Multi Threat Protection (MTP).

Tableau I - Propriétés des nouvelles fibres organiques à hautes performances mécaniques et thermiques [5].
*Module d'élasticité spécifique (N/tex) = module d'élasticité (GPa)/masse volumique (g/cm^3) ; masse linéique ou titre (tex) = masse volumique (g/cm^3) x section (cm^2) × 10^5, avec : 1 tex = 1 g/km.

	p-aramide haut module	Zylon® (PBO) haut module	Fibre M5	Carbone haute résistance
Masse volumique (g/cm^3)	1,45	1,56	1,7	1,80
Reprise en eau (%)	3,5	0,6	2	0,0
Résistance en traction spécifique (N/tex)	2,2	3,5	2,9	1,9
Module d'élasticité spécifique (N/tex)*	79	179	194	128
Allongement à rupture en traction (%)	2,0	2,5	1,5	1,5
Résistance à la compression (GPa)	0,58	0,40	1,70	2,10
Allongement à rupture à la compression (%)	0,50	0,15	0,50	0,90
Température de début de décomposition dans l'air (°C)	450	550	530	800
Indice limite d'oxygène (%)	29	68	59	---

Les fibres organiques à haute résistance au feu et à la température

Les fibres organiques intrinsèquement thermostables comme les méta-aramides, les polyamides-imides, les phénoliques, ou encore le polybenzimidazole (PBI) et les modacryliques, voient leur volume de production augmenter et leurs positions se conforter sur des marchés spécifiques concernant notamment les équipements de protection individuelle (*tableau II* et *annexe 2**). Pour des applications différentes de celles des aramides, les fibres thermoplastiques thermostables

Tableau II - Données sur les fibres organiques à haute résistance au feu et à la température.

Nature chimique	Marque	Producteur	Propriétés thermiques				Propriétés mécaniques		
			Transition vitreuse (Tg, °C)	***Fusion*** (Tf, °C)	***Dégradation*** (Td, °C)	***Indice limite d'oxygène*** (ILO, %)(1)	***Ténacité*** (N/tex)	***Module d'élasticité*** (N/tex)	***Allongement à la rupture*** (%)
Méta-aramide	Nomex TeijinConex	DuPont Teijin Aramid	275	-	400-450	29-32	0,4-0,48	7,1-12,3	35-45
Para-aramide	Kevlar Twaron Technora	DuPont Teijin Aramid Teijin Aramid		-	500-550	29-32	1,9-2,35	41-110	1,5-3,3
Polyamide-imide	Kermel	Kermel	285	-	420	32	0,36-0,47	2,4-4,7	16-20
Copolyimide	P84	Evonik Fibres	315	-	400-450	36-38	0,38	3,5	32
Phénolique	Kynol	Nippon Kynol		-	250	30-34	0,12-0,16	2,6-3,5	30-50
Polyacrylonitrile oxydé	Sigrafil	SGL Carbon Group			350-400	55-58	0,18-0,4	2,2-13,3	3-19
Mélamine	Basofil	Basofil Fibers		-		32	0,16-0,2		15-20
Polybenzimidazole (PBI)	PBI	PBI Performance Products		-	550-600	41	0,24	2,8	25-30
Polybenzo-bis-oxazole (PBO)	Zylon	Toyobo		-	650	68	3,7	177	2,5
Polysulfure de phénylène (PPS)	Procon	Evonik Fibres	88	285	400-500	43	0,26-0,45	2,64-3,5	25-35
Polyester aromatique	Vectran	Kuraray America		280-330	400-500	35	2,3-2,6	44-74	2-3
Polyéther Éthercétone (PEEK)	Zyex	Zyex	145	335	400	30	0,48-0,61		18-23
Polytétrafluoro-éthyléne (PTFE)	Teflon	DuPont Lenzing	126	335	400	95	0,14-0,18	0,73-1,15	19-35
Polyétherimide (PEI)	Ultem	GE Plastics	217	-		44	0,24	0,33	40
Modacrylique	Protex	Kaneka		-		33	0,21-0,33		29-35
Polysulfonamide (PSA)	Tanlon	Shanghai Tanlon Fiber	257	-	422	33	0,30	5,25	20-25

telles que le polysulfure de phénylène (PPS) et le polyéther éthercétone (PEEK) se développent pour leur tenue en température et leur résistance chimique. La société Shanghai Tanlon Fiber a présenté en 2007 une fibre de polysulfonamide (PSA), de formule générale $-(C_6H_4\text{-}CONH\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2)_n-$. Elle peut concurrencer les fibres de type méta-aramide et combine un bon comportement à la flamme et en température avec un toucher doux. En effet, avec un indice limite d'oxygène (ILO) de 33 %, sa tenue en température et sa résistance mécanique après traitement en température la situent en bonne place par rapport aux méta-aramides. Ses applications sont dans les tenues de sapeurs-pompiers et des personnels exposés à la chaleur (*figure 4*). De plus, sa bonne résistance aux produits chimiques peut aussi protéger les travailleurs des industries pétrochimiques et chimiques.

Figure 4 - Le polysulfonamide (PSA) est une fibre compétitive en tenue en température pour les tenues de sapeurs-pompiers et l'industrie pétrolière.

Les fibres organiques à haute résistance chimique

Intrinsèquement, les fibres oléfiniques, fluorées ou chlorées, sont les plus performantes pour résister aux différents agents chimiques (acides/bases, solvants). Les fibres de polytétrafluoroéthylène (PTFE), particulièrement inertes chimiquement, présentent de plus le plus fort indice ILO (95 %) de toutes les fibres organiques, traduisant ainsi une bonne résistance au feu. Leurs propriétés mécaniques sont cependant faibles et elles ont notamment une forte tendance au fluage ; en dehors du Teflon® (DuPont de Nemours), différents producteurs proposent soit une nouvelle gamme de

fibres élaborées par un procédé spécifique telles que Profilen® de Lenzing (*figure 5*), soit des fibres à base de copolymères tels que Hastex® de Toyo Polymer ou Toyoflon® de Toray (*tableau III*). Récemment, une nouvelle gamme de fibres « ePTFE » à partir d'un procédé d'étirage spécial a été annoncée avec des performances mécaniques accrues [6].

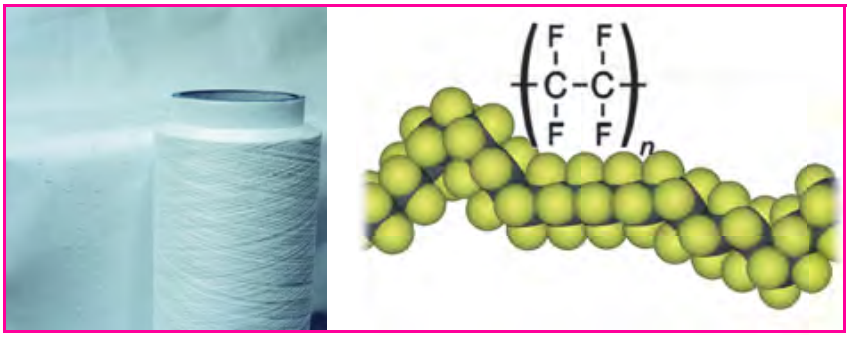


Figure 5 - Profilen® de Lenzig est une fibre de polytétrafluoréthylène (PTFE, structure chimique à droite) particulièrement adaptée à des conditions agressives comme l'incinération de déchets hospitaliers ou la pyrolyse, et chimiquement inerte aux acides et bases.
© Lenzing Plastics GmbH, Markus Renner/Electric Arts.

Les fibres organiques à haute ténacité

Le segment traditionnel des fibres à haute ténacité pour cordages, sangles/ceintures de sécurité, ou encore supports d'enduction pour des applications architecturales ou bâches de couverture, airbags, renforts d'élastomère, est un secteur couvert principalement par le polyester, le polyamide, le polypropylène et le polyéthylène, et qui confirme sa croissance. Des innovations sont cependant encore peu développées :

- la fibre polyéthylène naphtalénate (PEN) Pentex® de High Performances Polymer a des performances supérieures à celles du polyester haute ténacité et notamment un faible allongement à la rupture de 6 % seulement, avec une ténacité de 8,0 cN/dtex et un module d'élasticité de 220 cN/dtex ; cette fibre convient pour les voiles de bateaux ou pour le renfort de pièces en élastomère ;
- la fibre polyamide 46 Stanylenka® de High Performances Polymer est utilisée pour les fils de couture et le renfort des courroies de transmission.

Tableau III - Comparaison des fibres fluorées.

Nature chimique de la fibre	Ténacité (cN/dtex)	Masse volumique (g/cm^3)	Allongement (%)	Température de fusion (°C)	Indice limite d'oxygène (ILO %)
Copolymère tétrafluoroéthylène/hexafluoropropylène (FEP)	0,55	2,15	50	260	95
Copolymère tétrafluoroéthylène/perfluoroalcoxylate (PFA)	0,8	2,15	30	310	95
Copolymère tétrafluoroéthylène/éthylène (ETFE)	2,8	1,74	26	270	30
Polytétrafluoroéthylène (PTFE), (*) ePTFE	1,6-5,3(*)	2,1	19-35	335	95

Les fibres de polyéthylène de très haute masse moléculaire (Dyneema®, Spectra® : *figure 6*) connaissent un fort développement dû à leur grande légèreté et à l'augmentation importante du niveau de résistance mécanique, intéressant pour les applications balistiques, les gants anticoupure ou les cordages hauts de gamme. Une ténacité de 3,7 N/tex, un module d'élasticité de 118 GPa, un allongement de 3,8 % et une très grande inertie chimique sont les atouts majeurs de cette fibre, ses principaux désavantages étant un usage limité en température et un certain fluage [7].

© Honeywell.

Figure 6 - Produite par Honeywell, Spectra® est une fibre de polyéthylène haute résistance et légère, plus résistante que le polyester et l'aramide, qui trouve des applications dans les cordes marines, filets de pêche, casques policiers et militaires, panneaux de protection contre les tempêtes, etc.

Les fibres inorganiques

Fibres à base de silice

Les fibres inorganiques sont réputées pour leur haut niveau de propriétés mécaniques et de tenue en température, et de résistance au feu pour certaines d'entre elles telles que le verre (OCV™ Reinforcements) ou la silice (quartz), et plus récemment sur le marché la fibre de basalte. Les propriétés de ces fibres (*tableau IV*) se différentient grâce à leurs compositions chimiques spécifiques (*tableau V*). L'adjonction d'oxydes à la silice en abaisse la température de fusion et facilite donc l'opération de filage (fibrage) à plus basse température. Il en résulte cependant une diminution des performances par rapport à la silice pure.

Les fibres de basalte, issues des roches volcaniques et principalement produites en Russie, se sont fortement développées ces dernières années car elles présentent des propriétés différentes de celles du verre E. De couleur brune due à une quantité importante d'oxyde de fer dans leur composition, leur température limite d'usage est supérieure à celle du verre E, soit 700 °C contre 460 °C ; ses caractéristiques mécaniques sont proches de celles du verre R (voir *tableau IV*). Ces fibres sont proposées par différentes sociétés sous forme de fils, tissus ou non-tissés : Basaltex (Belgique), Sudaglass (Russie), Kamenny Vek (Russie), BPG (Géorgie).

Fibres de céramiques

Différents fils ont été développés afin de résister à des contraintes thermiques et mécaniques à hautes températures

Tableau IV - Propriétés des fibres de verre, silice et basalte.

Composants	Verre E	Verre S ou R	Verre D	Verre AR	Basalte	Silice
Masse volumique (g/cm^3)	2,60	2,53	2,15	2,70	2,6-2,8	2,20
Coefficient de dilatation linéaire (K^{-1})	$5,4 \times 10^{-6}$	$1,6\text{-}3,3 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-6}$	$6,5 \times 10^{-6}$	$8,0 \times 10^{-6}$	$0,54 \times 10^{-6}$
Conductibilité thermique (W/m/K)	0,85-1,3	1,1-1,4			1,67	1,4
Constante diélectrique à 1 MHz	6,4	5,0	3,8	8,1		3,70
Tangente de perte diélectrique à 1 MHz	25×10^{-4}	$20\text{-}34 \times 10^{-4}$	5×10^{-4}			1×10^{-4}
Module d'élasticité en traction (GPa)	72	86	55	73	89	78
Contrainte de rupture en traction (MPa)	2 400	3 600	1 650	3 241	4 800	3 600
Allongement de rupture en traction (%)	4,8	4,8	4,6	4,4	3,15	

Tableau V - Composition pondérale des fibres de verre, silice et basalte (%).

Composants	Basalte	Verre E	Verre S ou R	Verre D	Verre AR	Silice
SiO_2	58	55	60	73	62	99,9
Al_2O_3	17	15	25		0,4 (+ B_2O_3)	
Fe_2O_3	10	0,3				
CaO	8	18	9		5,8 (+ MgO)	
Na_2O	2,5	0,8	6		15 (+ K_2O)	
TiO_2	1,1	-				
K_2O	0,8	0,2				
B_2O_3	-	7		22		
F	-	0,3				
ZrO_2					16,8	

auxquelles les fibres de verre ne peuvent pas répondre. On citera en particulier :
- les fils de silice, caractérisés par de très bonnes propriétés diélectriques et pouvant supporter des températures d'exposition en continu supérieures à 1 000 °C ;
- les fils à haute teneur en alumine (> 99 %), caractérisés en particulier par une très bonne stabilité thermique en milieu oxydant et une très bonne tenue thermique (1 600 °C) ;
- les fils silice/alumine caractérisés par une bonne résistance thermique et mécanique (meilleure résistance thermomécanique que les fibres d'alumine) ;
- les fils de carbure de silicium (SiC), qui constituent la famille de fibres possédant les meilleures performances mécaniques à hautes températures (≥ 1 400 °C), même en atmosphère oxydante.

Fibres de carbone

Les fibres de carbone, apparues dans les années 1950 initialement pour le secteur aéronautique, se sont fortement développées depuis pour d'autres secteurs, notamment celui des sports et loisirs, et plus récemment, le secteur industriel, de plus en plus utilisateur de carbone. Cela a été rendu possible grâce en particulier au développement de fils de carbone à haut titre (≥ 48 K soit 48 000 filaments unitaires) qui a permis une réduction notoire du coût de ces fibres.

Le carbone est généralement utilisé sous forme de filaments continus, mais peut être employé sous la forme de filés de fibres. Ces derniers, pouvant par exemple être assemblés sans torsion puis guipés par un fil soluble, présentent l'avantage d'être bien moins chers que les filaments continus pour des titres faibles (≤ 1 K).

Le carbone, utilisé principalement comme renfort dans des matériaux composites hautes performances, se distingue en particulier par :
- ses performances mécaniques en traction (module et résistance) associées à une densité bien plus faible que celle des fibres de verre (1,8 environ contre 2,6 g/cm^3) ;
- une très bonne résistance thermique dans des conditions non oxydantes ; en effet, en présence d'oxygène, le carbone va se dégrader à partir de 400 °C environ, alors qu'il est stable jusqu'à 3 000 °C sous atmosphère inerte ;
- une bonne conductivité électrique et une faible conductivité thermique.

Il existe différentes voies d'obtention des fibres de carbone liées à la nature chimique du précurseur organique utilisé. Le procédé le plus couramment utilisé est le procédé ex-PAN. Les fibres sont obtenues à partir de fibres de polyacrylonitrile auxquelles on fait subir différents traitements sous tension contrôlée. Les étapes de fabrication sont :
- l'*oxydation* : les fibres PAN subissent un traitement d'oxydation afin de les rendre infusibles avant les traitements ultérieurs. Ce traitement s'effectue à une température comprise entre 200 et 300 °C. La fibre de PAN oxydée obtenue après cette étape a une bonne résistance thermomécanique et peut être utilisée dans des applications de protection thermique, par exemple des vêtements de protection en métallurgie ;
- la *carbonisation* : cette étape a pour objectif d'éliminer la majorité des hétéroatomes (N, O, H) et d'atteindre ainsi un taux de carbone de l'ordre de 95-97 % en fonction de la température de traitement utilisée ; pendant cette étape, la fibre peut perdre jusqu'à 60 % en poids. Elle s'effectue aux alentours de 1 500 °C, sous atmosphère inerte, et conduit à une fibre dite à haute résistance (carbone HR) ;
- la *graphitisation* : cette étape optionnelle, effectuée également sous atmosphère inerte entre 1 500 et 2 500 °C, permet d'atteindre des taux de carbone très importants (plus de 99 %) et conduit à une fibre dite à haut module (carbone HM) ;
- le *traitement de surface* consiste en une oxydation ménagée de la surface de la fibre de carbone, afin de permettre un bon accrochage avec les matrices pour composites (un composite est composé d'une matrice et d'un renfort) ;

Tableau VI - Propriétés des fibres de carbone.
Sources : (*) Soficar, (**) Mitsubishi Plastics.

Fibres de carbone ex-PAN	Contrainte rupture en traction (MPa)	Module d'élasticité en traction (GPa)	Allongement (%)	Contrainte rupture en compression (MPa)	Conductivité thermique (W/mK)
Haute résistance (HR)	3 530 à 4 900*	230 à 240*	1,4 à 1,8	2 200 à 2 800	6,3
Haut module (HM)	2 740 à 3 820*	392 à 588*	0,5 à 0,6	1 300 à 1 700	40
Fibres de carbone ex-brai**	3 600 à 3 700	620 à 935	0,4 à 0,6		140 à 800

Figure 7 - Airbus A380 (EADS), sport (raquettes de tennis, planches de snowboard, etc.)…, nombreux sont les secteurs profitant des propriétés exceptionnelles de résistance et légèreté des fibres de carbone. Photo tennis : © Karaboux-Fotolia.com.

- un *ensimage* est ensuite appliqué afin de pouvoir manipuler et transformer cette fibre, fortement fragile et sensible à l'abrasion. Les ensimages standards contiennent, en plus de lubrifiants, des pré-polymères de type époxy ou polyester permettant leur utilisation avec les résines standards.

D'autres précurseurs sont également utilisés pour produire de la fibre de carbone, mais de manière bien plus marginale : les fibres ex-rayonne ou ex-viscose conduisant à des fibres de carbone avec des propriétés ablatives spécifiques, par exemple pour la réalisation de tuyères de propulseurs à poudre à base de matériaux composites ablatifs se consommant à très haute température tout en préservant temporairement l'intégrité de la pièce [8], et les fibres ex-brai (de houille ou de pétrole) pouvant conduire à des fibres avec des modules extrêmement élevés et possédant des propriétés thermiques supérieures à celles des fibres ex-PAN (*tableau VI*).

Une large gamme de fibres peut donc être obtenue en fonction des traitements effectués et du type de précurseur utilisé (fibres d'usage général, à haute résistance, à module intermédiaire, à haut module…), et laissent ainsi le choix à différents domaines d'application (*figure 7*) comme :
- les pièces composites pour l'industrie aéronautique et spatiale ;
- les pièces composites pour le sport et loisirs (canne à pêche, club de golf, raquettes de tennis…) ;
- les pièces composites pour le secteur industriel (renforcement des ouvrages d'art, réservoirs sous pression, rouleaux de grands diamètres, éléments mécaniques fortement sollicités…).

Les *fibres de carbone activé* sont obtenues par oxydation ménagée d'une fibre carbonisée dans des conditions peu intenses, afin de créer à la surface une multitude de pores permettant d'accéder à des surfaces spécifiques très importantes (≥ 1 500 m²/g). Ces fibres existent sous forme de tissus ou de non-tissés, et présentent par rapport aux charbons actifs traditionnels l'avantage d'être, d'une part plus facilement manipulables au vu de leur présentation textile, et d'autre part de pouvoir être régénérées plus facilement. Elles sont utilisées pour certaines applications de filtration d'air ou de liquides.

Les propriétés électriques et diélectriques des fibres

La gamme de *résistivité électrique* des fibres est très large, allant des fibres métalliques conductrices aux fibres organiques ou siliceuses isolantes (*tableau VII*). Les fibres de composition homogène sont caractérisables par leur résistivité volumique tandis que les fibres rendues conductrices par incorporation de charges le sont par la mesure de leur résistivité linéaire (*tableau VIII*) [9].

Un tissu est caractérisé par sa résistance de surface. Ses utilisations sont essentiellement liées à ses caractéristiques électriques (antistatiques, blindage électromagnétique, textiles chauffants… *figure 8*).

Les *propriétés diélectriques* (*tableau IX*) des fibres sont intéressantes pour des applications très stratégiques

Tableau VII - Résistivités électriques des fibres.

Fibre	**Résistivité volumique** (Ω.cm)
Acier inox	$7{,}2 \times 10^{-5}$
Carbone	$2{,}2 \times 10^{-4}$ à $2{,}2 \times 10^{-3}$
Carbure de silicium	10^{2} à 10^{3}
Polyacrylonitrile oxydé	10^{8} à 10^{10}
Verre E	5×10^{14}
Polyamide	10^{15}
Polyester	10^{15}
Para-aramide	5×10^{15}
Polypropylène	10^{16}
Polytétrafluoroéthylène	10^{19}
Silice pure	10^{19}

Tableau VIII - Résistivité linéaire des fibres conductrices.

Fibres conductrices	Producteur	Marque	Résistivité linéaire (Ω/cm)
Fibres métalliques	Bekintex	Bekinox	10^{-6} à 10^{2}
	Ugitech	Sprinox	
	R-Stat	R-Stat/S	
	Unitika	Bolfur	
Polymères chargés de carbone	DuPont	Negastat	10^{4} à 10^{6}
	Kanebo	Belltron	
	Kuraray	Claretta	
Polymère + sulfure de cuivre	R-Stat	R-Stat/N, R-Stat/P	10^{4} à 10^{5}
Polymère + argent	R-Stat	SilveR-Stat	1 à 10^{5}
Carbone	Soficar	Torayca	10 à 10^{4}

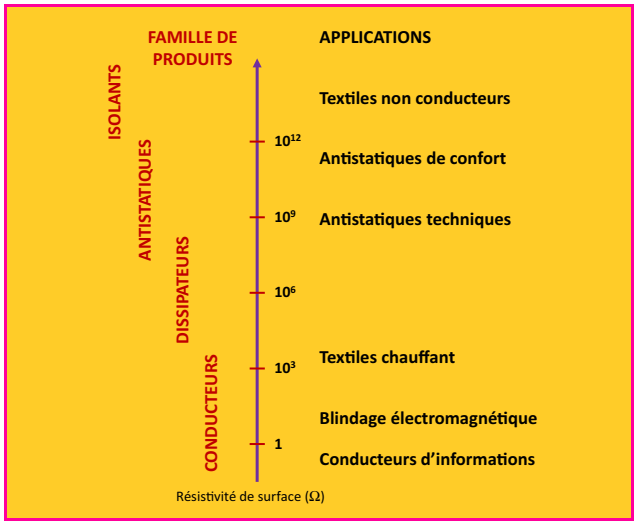


Figure 8 - Applications des textiles en fonction de leur résistivité de surface (exprimée en ohms).

comme leur utilisation dans les radômes ou en matériau pour la furtivité d'avions [10]. En effet, un radôme, comme par exemple le nez de l'avion protégeant l'antenne du radar de navigation, est un matériau composite particulièrement transparent aux ondes radars. De même, la furtivité des avions, *i.e.* leur discrétion radar, est améliorée en utilisant des composites à propriétés diélectriques contrôlées.

Tableau IX - Propriétés diélectriques des fibres, mesurées à 10 GHz ((*) à 10^{6} Hz, (**) à 10^{3} Hz).

Fibres	Constante diélectrique	Tangente de perte diélectrique
Aramide	3,85	10^{-2}
Polyester*	3,5	$1,6 \times 10^{-2}$
Polyéthylène	2,0-2,3	2×10^{-4}-4×10^{-4}
Chlorofibre**	3,4	8×10^{-2}
Verre E	6,1	4×10^{-3}-5×10^{-3}
Verre D	4,0	2×10^{-3}-3×10^{-3}
Silice	3,8	10^{-4}-2×10^{-4}

Les fibres modifiées par hybridation ou fonctionnalisation

Fils et filés hybrides

Les modes de fabrication des fils et filés ont permis d'envisager la réalisation de fils hybrides associant des matières différentes, par exemple des fils de renforcement (*e.g.* verre) avec des fibres thermoplastiques servant de matrice pour des applications composites.

Ces préimprégnés souples, sous forme de fils, peuvent être transformés en surfaces textiles par des opérations traditionnelles (tissage, tressage…) et mis en œuvre par des technologies de thermocompression permettant l'imprégnation du renfort par la matière thermoplastique fondue afin d'aboutir au matériau composite final. On peut citer en particulier :

- les fils co-mélés « Twintex® » développés par OCV™ Reinforcements, obtenus par « co-filage » de fils continus de verre E associés à des fils thermoplastiques (en particulier polypropylène et polyester PET). La société Johns Manville propose également ce type de fils ;
- les filés de fibres obtenus par filature, associant des fibres discontinues de différentes natures ; la société Schappe Techniques spécialisée dans la filature craquée propose des fils « TPFL® » carbone/PA12, carbone/PBT, carbone/PPS et carbone/PEEK (*figure 9*).

© Schappe Techniques.

Figure 9 - Les fibres composites thermoplastiques TPFL® développés par Schappe Techniques sont basés sur la technologie textile de craquage qui consiste à obtenir une rupture contrôlée et reproductible de fibres continues. Les fibres discontinues ainsi obtenues, de longueur échelonnée, sont ensuite intimement mélangées avec des fibres de polymères, puis guipées par un fil de polymère de même nature que le polymère utilisé en âme.

Fibres fonctionnalisées

Elles correspondent à des fibres traditionnelles qui ont été chimiquement modifiées afin de leur conférer des propriétés spécifiques qu'elles ne possèdent pas intrinsèquement. Cette fonctionnalisation est réalisable par exemple par :

- modification du polymère de base (ex. : copolymérisation) ;
- introduction d'additifs organiques ou inorganiques dans le polymère de base avant ou directement pendant le procédé de filage ; cette voie d'obtention est la plus répandue ;
- traitement de surface des fils ou fibres ; cette méthode est cependant préférentiellement utilisée par les ennoblisseurs directement sur les surfaces textiles et non sur les fibres.

Ces fils et fibres fonctionnels sont par exemple :

- les fibres ignifugées dans la masse (viscose FR, polyester FR) ;
- les fibres conductrices qui peuvent être obtenues par ajout de charges conductrices ou par un traitement de surface conducteur ; ces fils et fibres, moins conducteurs que les fibres métalliques, sont essentiellement utilisés pour leurs propriétés antistatiques (vêtement de travail, de protection, filtration…) ;
- les fibres bioactives (bactériostatiques, anti-acariens, anti-insectes, antifongiques) utilisées dans le textile traditionnel (habillement, ameublement), mais aussi dans le domaine du médical (vêtements et textiles hospitaliers à usage unique).

Il est possible de fonctionnaliser une fibre en modifiant non pas la nature chimique du polymère mais en jouant sur les paramètres procédés. C'est par exemple le cas des microfibres ou microfilaments qui, par leurs faibles diamètres, permettent d'obtenir un textile ayant une grande surface spécifique lui conférant des propriétés améliorées comme des caractéristiques d'adsorption d'humidité, d'absorption acoustique, de filtration…

Conclusion

De 1945 à 2000, une nouvelle génération de fibres est apparue environ tous les dix ans. Cette évolution a faibli considérablement depuis la restructuration des grands groupes chimiques mondiaux. Les fibres de grande consommation sont maintenant produites dans les pays à bas coûts de production qui sont aussi de gros consommateurs. Certaines fibres de spécialité sont restées dans l'orbite de grandes sociétés telles que le verre ou le carbone, les aramides, d'autres étant concédées à des filiales devenues indépendantes par la suite. Un rôle important sera joué par les fibres modifiées à la carte ou produites à faibles tonnages, mais à fortes valeurs ajoutées et à haut niveau de performances et de qualité.

Produire des fibres chimiques en respectant les règles du développement durable est un enjeu majeur surmontable. Les fibres naturelles ou d'origine naturelle, dites artificielles, sont un atout. Il demeure des obstacles à surmonter quant à la régularité des performances et à la constance de la qualité pour certaines d'entre elles. Les fibres du futur seront multifonctionnelles, intégrant des nanomatériaux, des capteurs et des matériaux adaptatifs.

Notes et références

* *Annexes* téléchargeables librement sur www.lactualitechimique.org à partir de la page liée à l'article.

(1) *Indice limite d'oxygène* (ILO) : quantité d'oxygène relative nécessaire pour entretenir la combustion avec flamme de la matière testée (en %).

[1] *La chimie et l'habitat*, M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier, P. Rigny (coord.), L'Actualité Chimique – Livres/EDP Sciences, **2011**, chapitres : a) Némoz G., Le textile, un matériau multifonctionnel ; b) Hamelin P., Matériaux composites à matrice polymères.

[2] *Caractéristiques des fibres chimiques à usages techniques*, Ed. L'Industrie Textile, Groupe ATC, **2007**.

[3] Roland F., Des textiles pour sportifs. Apport de la chimie pour améliorer confort et performances, *La chimie et le sport*, M.-T. Dinh-Audouin, R.A. Jacquesy, D. Olivier, P. Rigny (coord.), L'Actualité Chimique – Livres/EDP Sciences, **2010**.

[4] Cunniff P.M., Auerbach M.A., Vetter E., Sikkema D.J., High performance "M5" fiber for ballistics/structural composites, Paper AO-04, 23rd Army Science Conference, **2004**.

[5] Sikkema D.J., Northolt M.G., Pourdeyhimi B., Assessment of new high-performance fibres for advanced applications, *Materials Research Society Bulletin*, août **2003**, p. 579.

[6] Clough N., Gore W.L. *et al.*, Innovations in ePTFE fiber technology: New capabilities, new applications, new opportunities, Techtextil Symp., Francfort, **2009**.

[7] Jacobs M.J.N., Creep of gel-spun polyethylene fibres: improvements by impregnation and crosslinking, TU Eindhoven (NL), **1999**.

[8] Dauchier M., Cavalier J.-C., *Matériaux composites phénoliques ablatifs*, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites, **2002**.

[9] Conductivité électrique des surfaces, *TUT*, **2001**, *39*, p. 17.

[10] Comportement hautes fréquences, *TUT*, **1992**, *4*, p. 25.

Pour aller plus loin

- Caramaro L., Némoz G., *Fibres et fils à usage technique*, Techniques de l'Ingénieur, **2005**.
- Tableau des caractéristiques des fibres chimiques à usages techniques, Ed. L'Industrie Textile, ITF Lyon/magazine *TUT*, **2007** : tableau regroupant les fibres par marques commerciales, avec indication du producteur et de la nature chimique, remis à jour périodiquement.
- Histoire croisée des textiles et de la chimie en région lyonnaise, www.millenaire3.com/Affichage-de-la-ressource.122+M57cbca0a2fb.0.html

Guy Némoz
est ingénieur chimiste ESCIL, docteur ès sciences, consultant textiles techniques*.

* Courriel : guy.nemoz@wanadoo.fr

Les technologies de fonctionnalisation des textiles

Fabien Roland

Résumé Cet article traite des différentes techniques permettant de fonctionnaliser un textile, c'est-à-dire d'apporter des propriétés supplémentaires. Ceci peut être réalisé à différents stades de fabrication, en particulier au filage des fibres et à l'ennoblissement. Des techniques traditionnelles, comme le foulardage ou l'enduction, ou plus récentes, comme les nanotechnologies, sont utilisées.

Mots-clés **Textiles fonctionnels, apprêt, foulardage, enduction, nanotechnologies.**

Abstract **General points on functionalization technologies**
This paper deals with various technologies allowing to functionalize a textile fabric, that is to bring additional properties. This can be realized in various stages of manufacturing, in particular in the spinning of fibres and in the finishing. Traditional technologies, as padding or coating, or more recent as nanotechnologies, are used.

Keywords **Functionalizing textiles, finishing, padding, coating, nanotechnologies.**

On cherche actuellement à développer des textiles fonctionnels et innovants, à la fois efficaces, confortables, esthétiques et durables. Chaque textile a déjà intrinsèquement des propriétés spécifiques ; par exemple, les fibres naturelles apportent généralement de la douceur et du confort au porter, le polyamide est réputé pour sa forte résistance à l'abrasion et les *méta*-aramides au feu.

Des propriétés supplémentaires vont donc être apportées au support textile : on parlera alors de fonctionnalisation. Les fonctions recherchées se classent en trois catégories principales (*figure 1*) :

• Fonctions pour améliorer le confort : antibactérien, contrôle de l'odeur, thermorégulant, antistatique, imper-respirant…

Figure 1 - La fonctionnalisation de textiles apporte des propriétés nouvelles pour notre quotidien : douceur, résistance, thermorégulation, imper-respiration, anti-acarien...
Photos sport (de gauche à droite) : © Fotolia – benuch, BoL et Rémy Masseglia.

• Fonctions pour faciliter son emploi ou son entretien : antitache, antistatique, défroissabilité, séchage rapide…

• Fonctions de sécurité et de santé, pour répondre à de nouvelles réglementations : protection contre la chaleur et la flamme, contre le risque chimique, les UV (cancers de la peau), les acariens (allergies), les moustiques (paludisme)…

Le textile peut être fonctionnalisé à tous les stades de sa transformation, en particulier en amont par les chimistes au niveau de la synthèse du polymère et de son filage, et en aval par les ennoblisseurs avec divers traitements de surface des étoffes [1].

La fonctionnalisation de la fibre

De nombreuses fonctions peuvent déjà être apportées lors de la fabrication des fibres chimiques. À ce stade, on obtient une bonne durabilité de l'effet recherché dans le temps, à savoir une capacité à conserver les propriétés initiales après plusieurs lavages ou nettoyages à sec. La fibre peut être fonctionnalisée par divers procédés :

• Par ***association de monomères spécifiques*** : les fibres modacryliques présentent un très bon comportement à la flamme, contrairement aux fibres acryliques. Ce sont pourtant dans les deux cas des copolymères acrylonitrile-vinylique mais les modacryliques ont une proportion de vinyliques chlorés très supérieure. Certaines fibres polyesters peuvent être teintes avec des colorants cationiques, ce qui n'est pas le cas d'un polyester standard. Cette affinité différentielle est possible par l'apport de monomères anioniques dans la structure.

• Par ***incorporation en masse d'additifs sp écifiques à l'extrusion*** : de nombreuses fibres sont commercialisées avec la fonction antibactérienne par exemple. Les principes actifs sont alors soit des agents organiques comme le triclosan (chlorofibre Rhovyl®AS, acétate Silfresh®, acrylique Amicor®…), soit des agents d'origine minérale, zéolithes avec ions cuivre, argent ou zinc (polyamide Meryl Skinlife®, polyester Trévira Bioactive®…). D'autres fonctions peuvent être apportées comme la protection UV et la matité par

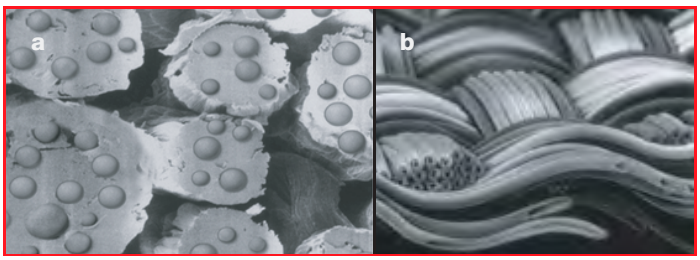


Figure 2 - Fibres Outlast® (Outlast, DR) (a) et Meryl Nexten® (Meryl Fiber, DR) (b).

Figure 3 - La coloration des textiles est un traitement d'ennoblissement d'utilités diverses : gilets haute visibilité pour les chantiers, tenues militaires de camouflage...
Gilet de chantier : © Fotolia/Chaoos.

incorporation de TiO_2, la coloration en masse avec des pigments, la thermorégulation avec des microcapsules de paraffine dans les fibres Outlast® (*figure 2a*)… [2].

• En choisissant une ***filière p articulière lors du filage*** : l'utilisation de fibres très fines et très légères appelées microfibres (fibres de titre < 1 dtex, c'est-à-dire de poids < 1 g/10 km) permet d'obtenir des textiles ayant une très grande douceur ou une qualité d'essuyage supérieure (pour lingettes…). La géométrie de section spéciale d'une fibre lui confère des propriétés souvent très intéressantes. Par exemple, la section creuse du polyester Hollofil® ou du polyamide Meryl Nexten® (*figure 2b*) procure de la légèreté et une isolation thermique renforcée. La section à canaux longitudinaux du polyester Coolmax® facilite l'évacuation de la transpiration et le séchage rapide du textile [3].

Les technologies d'ennoblissement traditionnelles

Les traitements d'ennoblissement fonctionnalisent également le textile et sont réalisés sur les fibres, fils, pièces de tissu ou de tricot, non-tissés et articles assemblés. En effet par définition, l'ennoblissement regroupe l'ensemble des opérations mécaniques et chimiques qui apportent au textile son aspect final (apparence et toucher) et lui confère des propriétés qu'il n'avait pas au départ. La fonctionnalisation par ce type de traitement est beaucoup moins coûteuse que par l'utilisation de fibres fonctionnalisées.

Les procédés d'ennoblissement se classent en trois groupes :

• les traitements de préparation et de blanchiment,
• les traitements de coloration (teinture et impression),
• les traitements de finition (apprêts mécaniques et chimiques, enductions).

La fonctionnalisation du textile est surtout obtenue par les traitements de finition. Un traitement peut apporter plusieurs fonctions : par exemple l'application de certains silicones confère à la fois au textile une grande douceur et un effet hydrofuge. Un traitement peut aussi selon le domaine d'application être utilisé pour obtenir une fonction différente, voire opposée : par exemple la coloration d'un vêtement de protection (EPI : équipement de protection individuelle) sert aussi bien à se rendre « invisible » (tenues militaires de camouflage) qu'à être facilement vu (gilets de haute visibilité utilisés sur les chantiers) (*figure 3*).

Ces traitements sont soit chimiques, par application de différents produits, soit mécaniques, par modification de l'état de surface des tissus.

Les apprêts mécaniques

Les apprêts mécaniques sont réalisés sur des machines spécifiques. Par exemple, les textiles appelés « polaires » sont en fait des tricots grattés sur une gratteuse, où les fibres sont ébouriffées en surface par l'action de brosses métalliques (*figure 4*), conduisant à un textile plus épais et plus doux, ayant une très bonne rétention calorifique. Les principaux apprêts mécaniques et les propriétés apportées au textile sont donnés dans le *tableau I* [4-5].

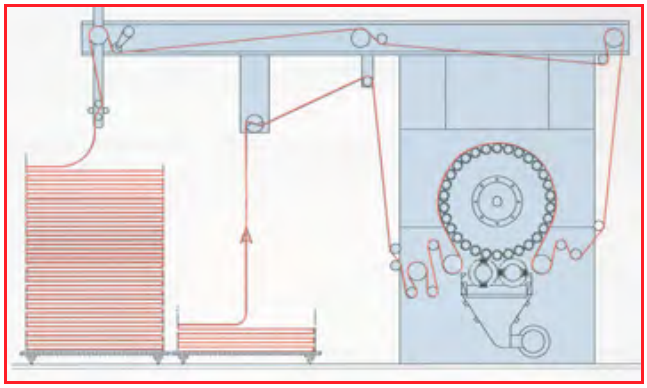


Figure 4 - Une gratteuse permet de réaliser par exemple des textiles polaires en grattant des tricots (Unitech, DR).

Tableau I - **Principaux apprêts mécaniques**.

Apprêts mécaniques	Actions	Propriétés
Calandrage	Pression, friction, température	Toucher, brillant, lustre, réduction de la perméabilité à l'air
Grattage, lainage	Cardage (aiguilles)	Confort, douceur, accroissement du pouvoir de rétention calorifique
Foulage	Feutrage de la laine	Isolation thermique, aspect feutre
Émerisage	Frottement avec toile émeri	Toucher et aspect peau de pêche, qualité d'essuyage, adhésion
Flambage	Carbonisation des fibrilles	Surface lisse, réduction de la pilosité
Dérompage	Brassage mécanique avec ventilation d'air	Toucher plus souple

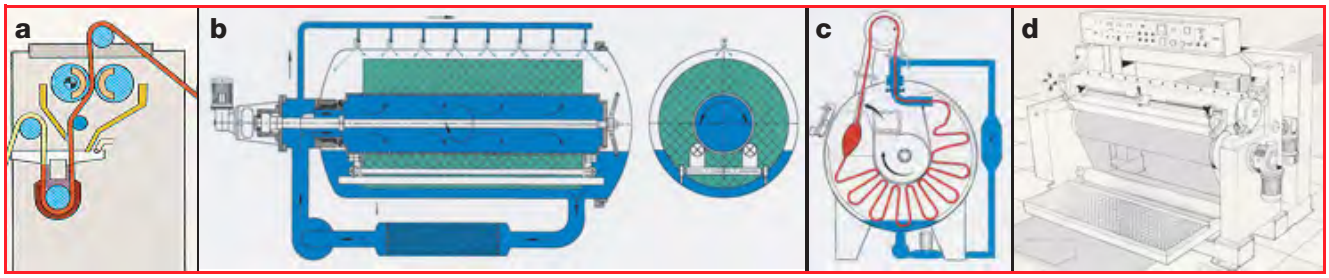


Figure 5 - Différentes machines pour les traitements chimiques. a) Foulard pour l'application de produits chimiques par imprégnation et exprimage entre deux rouleaux (Küsters, DR) ; b) Autoclave horizontal pour les traitements en plein bain de pièces textiles au large (Alliance MT, DR) ; c) Overflow pour les applications en plein bain sur pièces en boyau (Alliance MT, DR) ; d) Machine pour enduction à la racle (Isotex, DR).

Les traitements chimiques

Les traitements chimiques sont appliqués par les techniques de foulardage, plein bain, enduction et pulvérisation.

Le foulardage

Le foulardage est de très loin la technique la plus utilisée car elle est relativement simple et permet l'application de nombreux produits chimiques. Il faut tout de même veiller à la stabilité des bains si l'on combine plusieurs produits. Le principe est d'imprégner le tissu d'un bain contenant une formulation de produits chimiques en solution ou en dispersion, et de l'exprimer, c'est-à-dire de faire pénétrer le produit puis d'enlever le surplus de bain du tissu en exerçant une pression entre deux rouleaux recouverts d'élastomères (*figure 5a*). Ce procédé permet de maîtriser la quantité de bain déposé ; on parle du taux d'exprimage ou taux d'emport. La matière est traitée à cœur et sur les deux faces et garde son aspect textile. Reste ensuite à la passer dans un séchoir ou une rame pour éliminer l'eau.

Certains produits nécessitent un traitement thermique supplémentaire de fixation. On parle communément de « polymérisation » : cela peut être par exemple une réticulation de liant, une polycondensation de résine, une formation de liaisons chimiques entre le produit et certains groupements de la fibre (par exemple les –OH des fibres cellulosiques). La durabilité du traitement dépend des liaisons fibres-produits (liaisons physiques et/ou chimiques) et est généralement plus ou moins limitée ; la propriété peut être non permanente et n'avoir donc aucune tenue même à un simple trempage, ou être permanente à un nombre donné de lavages sous certaines conditions.

Les principaux apprêts chimiques sont donnés dans le *tableau II* [4-6].

Le plein bain

La technique en plein bain a pour principe de mettre en contact le textile et le bain contenant les produits utiles dans différents types de machines adaptées pour travailler la matière en fils, pièces, articles… Ces machines fonctionnent par circulation du bain au travers du textile, du textile dans le bain, ou les deux en même temps. Par exemple, on utilise des appareils à circulation de bain, communément appelés « autoclaves », qui peuvent traiter des pièces au large ou des bobines de fils (*figure 5b*). On peut travailler les pièces aussi en boyau sur des machines de type overflow (*figure 5c*). Dans ce cas, les produits chimiques utilisés doivent avoir de l'affinité pour la matière textile afin d'être adsorbés, puis

Tableau II - **Principaux apprêts chimiques**.

Apprêts chimiques	Fonctions
Apprêts « infroissables » (résines thermodurcissables : composés *N*-méthylolés)	Défroissabilité, raideur, « easy care », « wash and wear », stabilité dimensionnelle
Hydrofuges (silicones, mélamines chaîne grasse, fluorés)	Protection eau, déperlance, antitache (taches aqueuses)
Oléofuges (fluorés)	Protection huile, antitache
Ignifuges (composés phosphorés, azotés, halogénés…, traitements Proban® et Pyrovatex®)	Protection feu : rendre le textile difficilement inflammable
Adoucissants (produits condensation acides gras, dispersions de polymères – PE, PU…, silicones)	Confort : adoucissage Résistance abrasion, repassage facile : par effet lubrifiant
Enzymes (cellulases, protéases)	Confort : adoucissage par biopolissage
Antifeutrants (silicones, polyuréthanes…)	Antifeutrage, adoucissage et stabilité dimensionnelle de la laine
Antistatiques (silicones hydrophiles, dérivés aminés d'acide phosphorique…)	Confort, antipoussière par augmentation de la conductivité électrique du textile
Antibactériens/antifongiques (argent, triclosan, chitosane, ammonium quaternaire…)	Confort : anti-odeur Protection, santé en milieu médical : empêcher le développement de micro-organismes (bactéries/champignons)
Anti-acariens (perméthrine)	Protection, santé : empêcher le développement d'acariens pour lutter contre les allergies
Antimites (perméthrine)	Protection laine : fibre rendue non comestible pour les larves de mites
Absorbeurs UV (oxalanilide, triazine…)	Protection solaire (UV) contre les effets néfastes pour la peau

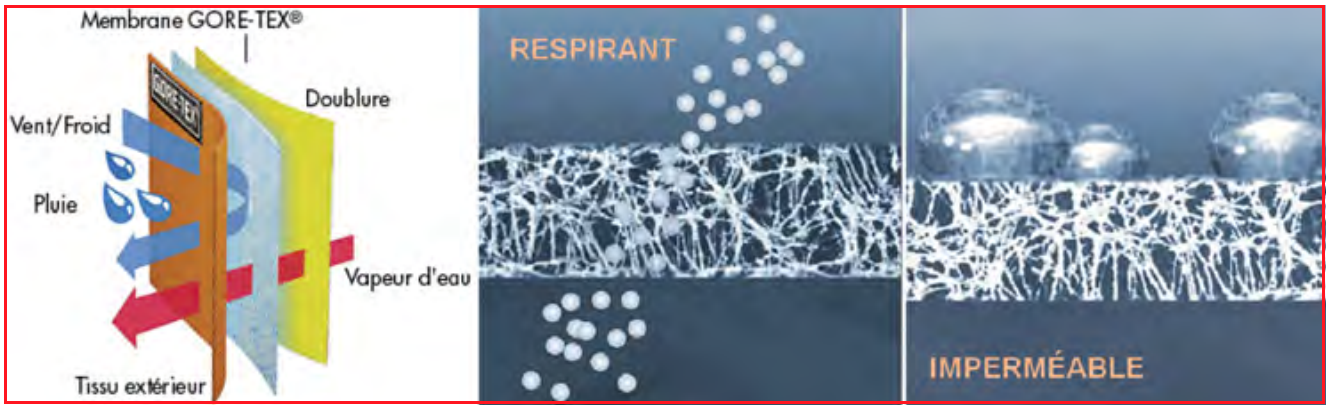


Figure 6 - Action d'une membrane Gore-Tex® (WL Gore & Associés, DR).

diffuser et se fixer. Cette technique est très utilisée pour la coloration des textiles. On l'emploie aussi par exemple pour l'application d'adoucissants cationiques ou de certains absorbeurs d'UV, pour le procédé « zirpro » d'ignifugation de la laine (avec sels de zirconium), mais elle ne fonctionne pas pour tous les apprêts chimiques fonctionnels.

L'enduction

On peut aussi souhaiter réaliser un traitement sur une seule face du tissu ou avoir des fonctionnalités différentes sur chacune des deux faces. Les produits peuvent alors être incorporés dans des pâtes plus ou moins visqueuses et appliqués par les techniques d'enduction. En fonction de l'épaisseur déposée, la matière peut garder ou non son aspect textile. Dans le premier cas, on parlera de traitements d'apprêts appliqués par enduction ; dans le second, nous réalisons un composite souple et le textile joue le rôle du matériau de renfort, on parlera d'enduction (« coating ») proprement dite. Les principales techniques d'enduction sur textile sont :

- l'enduction *à la racle* : en l'air, sur bande transporteuse ou sur cylindre (*figure 5d*) ;
- l'enduction *au cadre rotatif* (sérigraphie) ;
- l'enduction *par cylindres* : reverse roll ou cylindre « kiss-coating » ;
- l'enduction *par transfert* : application sur papier siliconé puis transfert sur textile par calandrage (pression entre deux cylindres chauffants).

Les grandes familles de produits chimiques appliqués par enduction sont des formulations de plastisols (PVC), d'acryliques, de polyuréthanes, d'élastomères caoutchoutiques, de silicones et de fluorés. Pour des raisons environnementales, l'industrie textile utilise de plus en plus des enductions en phase aqueuse et peu en phase solvant [4-5, 7-8].

Autres méthodes

La méthode par pulvérisation de fines gouttelettes d'apprêts sur le tissu peut aussi être employée mais elle est surtout utilisée pour l'humidification des textiles. Nous pouvons par contre citer la technologie Fibroline™, un nouveau procédé d'imprégnation directe de poudres sèches à l'aide d'un champ électrique, en particulier pour les structures de non-tissés.

Le complexage

La structuration du textile par assemblage de pièces, contre-collage de plusieurs couches ou laminage d'une membrane imper-respirante, permet aussi de conférer des propriétés que n'aurait pas une surface textile simple. Nous raisonnons de plus en plus en systèmes multicouches. Dans les vêtements, on recherchera une facilité d'évacuation de la transpiration et un toucher doux pour la couche en contact direct avec la peau, une forte capacité d'isolation thermique pour la couche intermédiaire et une protection face aux intempéries pour la couche extérieure (pluie, vent…). La membrane imper-respirante (type Gore-Tex® (*figure 6*), Sympatex®, Proline®…) dans les parkas ou les chaussures aura pour fonction d'empêcher la traversée de l'eau (pluie), tout en laissant s'évacuer la vapeur d'eau (transpiration) [4, 9].

Les technologies dites nouvelles ou émergentes

Des technologies permettant d'obtenir des textiles aux caractéristiques nouvelles et plus respectueuses de l'environnement, qui utilisent des produits moins polluants et consomment moins d'eau et d'énergie, sont à l'étude. Elles se développent d'abord sur des marchés de niches à haute valeur ajoutée et certaines sont encore pour l'instant peu développées industriellement. Elles peuvent nécessiter des investissements en matériels nouveaux non négligeables et engendrer des coûts de traitements qui restent chers. Parmi celles-ci, voici les principales que l'on se doit de citer :

- ***La microencapsulation*** : cette technique permet d'isoler une substance active du milieu extérieur et éventuellement de la libérer progressivement par diffusion à travers la paroi microporeuse ou par destruction de cette paroi ; citons par exemple les textiles thermorégulants avec microcapsules de matériaux à changement de phase (PCM) et les cosméto-textiles parfumants, hydratants, amincissants… [10-11].
- ***La technique plasma*** : un gaz ionisé par des décharges électriques ou des ondes électromagnétiques de haute fréquence peut modifier la chimie de surface des fibres en conservant leur apparence et leurs propriétés intrinsèques. Par exemple, l'amélioration de la mouillabilité et de l'adhésion des surfaces en polypropylène par plasma facilite les traitements ultérieurs de ces types de textiles (impression, enduction)… Il existe plusieurs catégories de traitements plasma : décharge couronne (corona), plasma atmosphérique et plasma basse pression [12-14].
- ***Les traitemen ts sol -gel***, pour obtenir des surfaces enduites inorganiques ; le sol est une solution colloïdale d'oxyde métallique et le gel est la phase produite après évaporation du solvant. Les sol-gel étudiés actuellement sont surtout à base d'oxyde de silicium pour des propriétés de résistance à l'abrasion, hydrophobe et oléophobe, antimicrobienne… [14-16].

• ***Les nanotechnologies*** [17] : de façon générale, ces procédés permettent de travailler la matière à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire en dessous de 100 nanomètres. L'échelle nanométrique dans les matériaux textiles se présente sous différentes formes : nanofibres, nanoparticules ou nanotubes incorporés, nanocouches déposées et surfaces nanostructurées. Les propriétés que l'on peut obtenir sont là aussi multiples : mécaniques, thermiques, optiques, électriques… Grâce à la miniaturisation, il est aussi possible d'incorporer dans les textiles des systèmes chimiques, physiques, biologiques ou électroniques, les rendant interactifs et adaptatifs : on parle alors de « textiles intelligents » ou « smart textiles » [14].

Conclusion

Il existe de nombreux traitements et techniques associées pour fonctionnaliser un textile. Ces propriétés sont apportées lors de la fabrication des fibres ou lors de l'ennoblissement des textiles. Dans le premier cas, le point fort est principalement la permanence de l'effet réalisé et dans le second, la simplicité du traitement et son relatif faible coût. Certaines technologies utilisées dans d'autres secteurs d'application comme les plasmas, les sol-gels, les nanotechnologies… sont en développement pour les textiles. Elles sont encore peu utilisées comparativement aux traitements traditionnels, et souvent réservées à des marchés de niches ou de haute valeur ajoutée. Les raisons sont surtout liées au coût en investissement machine et/ou au surcoût du traitement, ou à des difficultés d'industrialisation (reproductibilité à grande échelle). On peut penser que l'évolution de ces technologies fera que ces freins n'en seront plus et qu'elles auront dans un avenir plus ou moins proche une place prépondérante dans la fonctionnalisation des textiles.

Références

[1] Ungidos A., Les textiles modernes, l'innovation par la fonctionnalisation, *Chimie Magazine*, **2003**, *452*, p. 31.
[2] *Intelligent textiles and clothing*, H.R. Mattila (ed.), Woodhead Publ./CRC, **2006**.
[3] Hongu T., Phillips G.O., *New fibers*, Woodhead Publ., **1997**.
[4] *Handbook of technical textiles*, A.R. Horrocks, S.C. Anand (eds), Woodhead Publ./CRC, **2000**.
[5] *Textile finishing*, D. Heywood (ed.), Woodhead Publ., **2003**.
[6] Schindler W.D., Hauser P.J., *Chemical finishing of textiles*, Woodhead Publ./CRC, **2004**.
[7] Fung W., *Coated and laminated textiles*, Woodhead Publ./CRC, **2002**.
[8] Sen A.K., *Coated Textiles: Principles and Applications*, Technomic Publ./CRC, **2001**.
[9] Dhennin J.-F., Membranes imper-respirantes, *L'Industrie Textile*, **1997**, *1292*, p. 71.
[10] Roques-Carmes C., Millot C., La microencapsulation, *Nanomatériaux, Traitement et Fonctionnalisation des Surfaces*, J. Takadoum (ed.), Hermès/Lavoisier, **2008**.
[11] Delaye E., La microencapsulation appliquée aux textiles, *L'Industrie Textile*, **2004**, *1363*, p. 60.
[12] *Plasma technologies for textiles*, R. Shishoo (ed.), Woodhead Publ./CRC, **2007**.
[13] Severich B., Atmospheric pressure plasma: a new technology for modifying textile fabrics, *Melliand International*, **2008**, *14(2)*, p. 60.
[14] *Surface modification of textiles*, Q. Wei (ed.), Woodhead Publ./CRC, **2009**.
[15] Stevens K., Applications sol-gel sur textile, *L'Industrie Textile*, **2010**, *1402* p. 37.
[16] Mahltig B., Textor T., *Nanosols and Textiles*, World Scientific, **2008**.
[17] Roland F., L'apport des nanotechnologies au textile, *L'Act. Chim.*, **2012**, *360-361*, p. 28.

Fabien Roland
est enseignant-chercheur en chimie-textile à l'ITECH (Institut Textile Et CHimique de Lyon)*.

* ITECH Lyon, 87 chemin des Mouilles, F-69134 Écully Cedex.
Courriel : fabien.roland@itech.fr

edif
leséditionsd'îledefrance
102 avenue Georges Clemenceau - 94700 MAISONS ALFORT
Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00
edition@edif.fr - www.edif.fr

iSm2

www.ism2.univ-cezanne.fr

Institut des Sciences Moléculaires de Marseille

UMR 7313

Directeur : Pr. Jean-Antoine Rodriguez

Aix-Marseille Université - Campus Scientifique de saint Jérôme
Service 531 - 13397 Marseille cedex 20

L'iSm2 centre de recherche multidisciplinaire au cœur de la Chimie est un ensemble reposant sur les axes de recherche verticaux que sont la Chiralité, la Catalyse, les Assemblages Supramoléculaires, les Modèles, la Synthèse, les Produits Naturels et la Chimie du Vivant.

Cette structure construite autour de trois établissements, Aix-Marseille Université, CNRS et Ecole Centrale de Marseille (ECM), présente une architecture fondée sur des pôles de compétences alimentés par quatre équipes de recherche et une plateforme d'analyse et de valorisation de la biodiversité. L'iSm2 regroupe 61 enseignants-chercheurs et chercheurs dont 15 CNRS et 8 ECM, ainsi que 18 personnels techniques et 70 doctorants et postdoctorants.

BiosCiences

Dr. Marius Réglier

- Biocatalyse et chimie durable
- Biotechnologie, Enzymologie
- Chimie Bioinorganique, site actif métallique en biologie
- Catalyse biomimétique/bioinspirée et enzymes artificielles
- Interactions Moléculaires Microbiote Muqueuse Intestinale
- RMN : analyse de mélanges complexes, métabolomique

CHIROSYNTHÈSE

Pr. Silviu Balaban

- Chiralité moléculaire et supramoléculaire ; biochiralité
- Catalyses asymétriques et enzymatiques
- Reconnaissances énantiosélectives et auto-assemblage
- Chromatographie chirale, méthodes chiroptiques et modélisation
- Racémisation, deracémisation et dédoublement dynamique
- Synthèses des ligands et chromophores biomimétiques chiraux

ctom*

Pr. Stéphane Humbel

- Chimie quantique et fonctions d'onde corrélées
- Pseudo-potentiels moléculaires
- Nature de la liaison chimique
- Description numérique de la mésomérie (HuLiS et ab initio)
- Etats excités de petites molécules organométalliques
- Mécanismes réactionnels

StéRéO

Pr. Thierry Constantieux

- Méthodologie de synthèse et nouvelles méthodes d'activation
- Catalyse organométallique et applications en synthèse
- Organocatalyse asymétrique, catalyse duale et applications
- Synthèse totale de cibles bioactives naturelles ou non naturelles
- Interfaces avec la physique et la biologie
- Réactions domino et/ou multicomposés et synthèse hétérocyclique

Plateforme d'Analyse et de Valorisation de la Biodiversité

Pr. Gilles Iacazio

- Analyse génétique
- Fermentation en milieu liquide
- Fermentation en milieu solide
- Valorisation de la biodiversité microbienne

cnrs

Aix*Marseille université

Centrale Marseille

L'apport des nanotechnologies au textile

Fabien Roland

Résumé La structuration des matériaux à l'échelle nanométrique permet d'accroître leurs performances et d'obtenir de nouvelles propriétés. Cet article traite des applications des nanotechnologies dans le domaine textile. Des nanofibres peuvent être obtenues par électrofilage, et des nanocomposites par incorporation de nanoparticules ou de nanotubes dans les fibres ou les enductions. Les surfaces textiles peuvent être nanostructurées par un traitement plasma et s'inspirer de la nature comme avec l'effet lotus.

Mots-clés **Nanotechnologies, textiles, électrofilage, nanoparticule, surface nanostructurée, traitement plasma, effet lotus.**

Abstract **Contribution of nanotechnologies in textiles**
The structuralization of materials in the nanometric scale allows of improve their performances and obtain new properties. This article deals with textile applications of the nanotechnologies. Nanofibres can be manufactured by electrospinning, and nanocomposites by incorporation of nanoparticles or nanotubes in fibres or in coatings. Textile surfaces can be nanostructured by a plasma treatment and be inspired by the nature as with the lotus effect.

Keywords **Nanotechnologies, textiles, electrospinning, nanoparticle, nanostructured surface, plasma treatment, lotus effect.**

Dans l'élaboration de matériaux textiles, les nanotechnologies sont des procédés permettant de travailler la matière à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire en dessous de 100 nanomètres. La structuration à cette échelle confère aux matériaux une forte valeur ajoutée : accroissement de performances techniques, voire obtention de propriétés nouvelles (mécaniques, thermiques, optiques, électriques…), tout en conservant leurs caractéristiques intrinsèques d'aspect et de toucher. Ceci est dû au fait que le nanomatériau présente une surface spécifique élevée, jusqu'à plusieurs milliers de m²/g.
L'échelle nanométrique dans les matériaux textiles se présente sous différentes formes. On trouve des nanomatériaux sous forme de nanofibres, de nanoparticules ou de nanotubes incorporés, des nanocouches déposées et des surfaces nanostructurées.

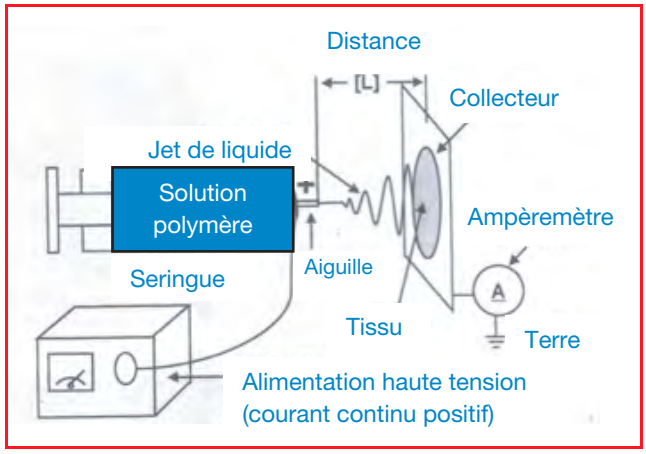


Figure 1 - **Principe de l'électrospinning** [1].

Nanofibres par électrofilage [1-2]

Les premiers brevets datent de 1930 et l'électrofilage (ou électrospinning) en milieu solvant a connu un regain d'intérêt dans les années 1990. Le principe est simple : un polymère en solution est éjecté et étiré par un champ électrique de 10 à 80 kV. Le filage du polymère se réalise lorsque les forces électrostatiques à la surface du liquide surpassent sa tension superficielle et engendrent l'éjection du polymère électriquement chargé qui frappe une surface cible appelée collecteur (*figure 1*). La répulsion des charges dans le polymère étire celui-ci pour former des nanofibres qui se déposent en voiles fibreux (non-tissés) de moins de 10 g/m². Des nanofibres de diamètre inférieur à 500 nm, voire entre 50 et 150 nm, sont produites par ces procédés d'électrospinning. La légèreté et l'extrême finesse des fibres permettent d'envisager des applications dans les domaines du médical et de la filtration. Des filtres à haute performance pour le secteur automobile sont recouverts de nanofibres par exemple [3]. Cette technologie de filage est étudiée par de nombreuses universités dans le monde entier.

De nombreux paramètres, tant du polymère que de la machine, influencent l'obtention ou non de nanofilaments et le diamètre de ceux-ci :
- la nature du polymère, sa structure, sa masse moléculaire, sa distribution massique, sa concentration, sa conductivité et sa tension de surface ;
- la distance entre l'aiguille et le collecteur, le voltage appliqué, le débit d'extrusion du polymère, et les conditions ambiantes de température et d'humidité.

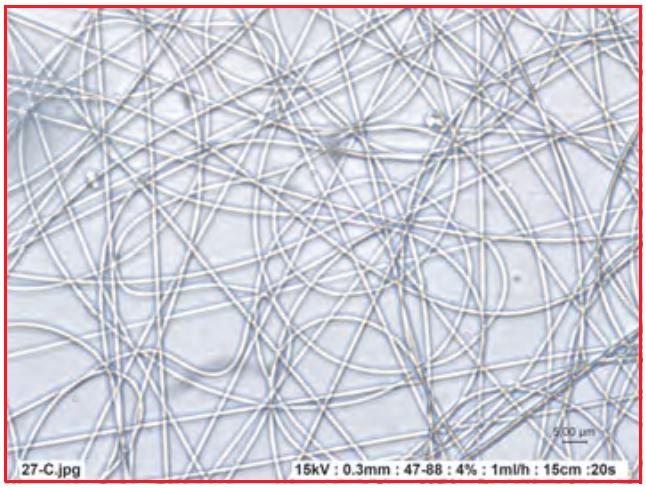


Figure 2 - Nanofibres de polyalcool de vinyle (PVA), vues au microscope (ITECH, DR).

Le polyalcool de vinyle (PVA) est le polymère le plus étudié jusqu'à présent car il présente l'avantage d'être facilement mis en solution dans l'eau (*figure 2*). Des recherches avec d'autres polymères en solution ont été réalisées, comme les polyamides ou la soie dans l'acide formique, l'acide polylactique dans le chloroforme, le chitosane dans l'acide acétique, le polyacrylonitrile ou le polyuréthane dans le DMF…

En partenariat avec les chercheurs de l'Université technique de Liberec en République Tchèque, l'entreprise Elmarco a développé une machine ayant la technologie Nanospider™, dans laquelle une électrode tournante permet de produire plusieurs nanofilaments en même temps. Actuellement, Elmarco commercialise des machines de laboratoire et de production permettant d'électrofiler des polymères solubles ou non dans l'eau.

Nanoparticules et nanotubes [4-8]

Ces nanomatériaux sont utilisés au cœur des fibres pour obtenir des fibres nanocomposites, ou en surface des textiles associés à des formulations d'enduction ou d'ennoblissement pour former des revêtements nanocomposites. Cette taille nanométrique s'obtient de deux façons :

- des procédés « top-down », en réduisant progressivement la taille des particules ;
- des procédés « bottom-up », en bâtissant des structures nanométriques à partir des atomes et des molécules.

Les principaux procédés d'élaboration de nanomatériaux sont :

- À l'état solide : par broyage mécanique, mais il est difficile d'éviter la réagglomération des fines particules. Une variante est le broyage mécano-chimique qui, par réactions chimiques lors de lavages, permet d'obtenir des tailles de particules relativement uniformes.
- En phase vapeur : par CVD (dépôt chimique en phase vapeur). Le matériau solide (métal, carbure, nitrure…) est déposé en couches minces à partir de précurseurs gazeux qui réagissent sur le substrat. On utilise aussi du PVD (dépôt physique en phase vapeur), du plasma, de la pyrolyse de flamme.
- En voie humide : par chimie colloïdale ou par la méthode sol-gel, à partir d'oxydes métalliques et d'organosilanes.

En fonction de leur composition, les nanoparticules apportent des propriétés mécaniques, thermiques, électriques, optiques… spécifiques. Voici quelques exemples en textile et composites :

• Les ***nanoparticules de silice*** sont utilisées depuis longtemps dans les pneumatiques afin d'augmenter leur résistance à l'usure. L'incorporation d'oxydes comme ***l'alumine, la zircone ou la silice*** en tant que renfort accroît la dureté de surface et la stabilité thermique des revêtements polymères (*figure 3*).

• Les nanoparticules lamellaires à base de ***silicates organo-modifiés***, comme la montmorillonite, ont été largement étudiées. Leur incorporation à des taux de 5 à 10 %dans les polymères améliore le comportement au feu de ces derniers. La principale difficulté est d'avoir une répartition uniforme de ces charges lamellaires, sans agglomérats, pour obtenir un composite avec des propriétés homogènes.

• Les ***oxydes de titane*** protègent de l'action des ultraviolets et apportent aussi des propriétés autonettoyantes par photocatalyse. La taille nanométrique des particules permet de ne pas affecter la coloration ou la transparence des matériaux. Il existe déjà des applications dans les vitrages, les ciments, les peintures et les textiles. Pour la protection UV, des oxydes de zinc ou de cérium sont aussi utilisés.

• L'interaction de nanoparticules avec les rayonnements infrarouges est également utilisée pour des applications textiles, en particulier pour l'amélioration du confort thermique. En hiver, il est intéressant que le vêtement puisse capter près du corps le maximum d'énergie des rayons IR solaires et conserver aussi les IR corporels. Les ***oxydes d'étain, de z inc ou d'antimoine et l'indium*** par exemple répondent à ces caractéristiques.

• En impression numérique sur textile, on utilise des dispersions de ***pigments*** ayant des tailles de particules très fines (de 50 à 150 nm) afin de ne pas boucher les buses.

• Les ***nanocristaux luminophores*** sont des particules qui en fonction de leur taille, de l'incorporation de dopants et du type de rayonnement (lumière du visible, UV…) donnent une couleur spécifique. Ils sont utilisés comme marqueurs de traçabilité.

• Les ***nanotubes de carbone*** ont des propriétés remarquables : ils sont trente fois moins cassants que n'importe quel autre matériau, dix fois plus élastiques et six fois moins lourds que l'acier. Ils ont une conductivité électrique semblable à celle du cuivre et la meilleure conductivité thermique de tous les matériaux. C'est pourquoi ils sont incorporés comme renfort de pièces composites : ils augmentent la résistance aux chocs des boucliers de voiture et rendent un polymère conducteur et antistatique.

• L'***argent*** sous forme d'ions est connu depuis très longtemps pour sa capacité à détruire de nombreuses bactéries et moisissures. Il peut être incorporé dans les polymères fibreux, mais aussi appliqué en dépôt

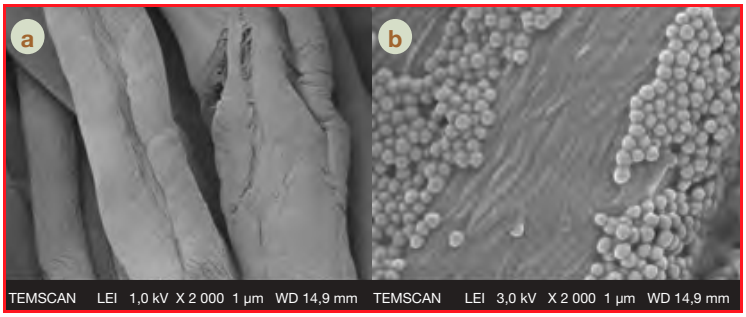


Figure 3 - a) Coton et b) coton traité avec des nanobilles de SiO_2 (ITECH, DR).

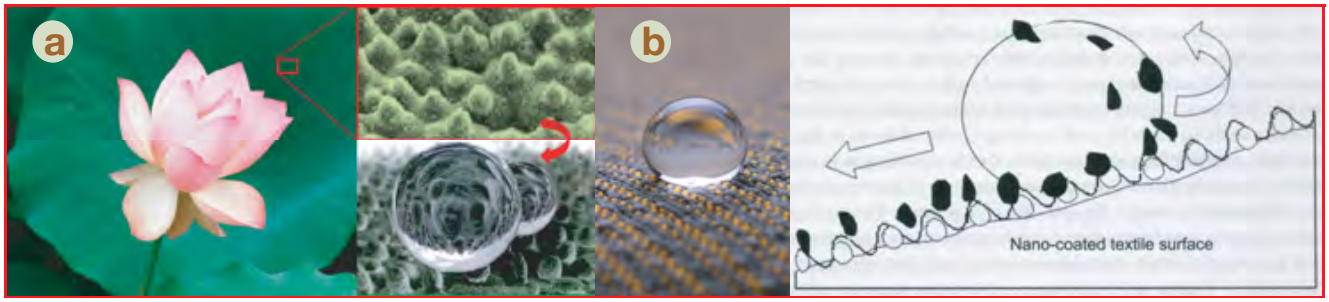


Figure 4 - a) Lotus avec vue d'une goutte d'eau sur la feuille au microscope électronique à balayage. b) Goutte d'eau sur un textile possédant un nano-revêtement et élimination des salissures par effet lotus [8].
Photo goutte sur lotus : William Thielicke ; goutte d'eau sur textile : Schoeller Textil, DR.

nanométrique par la technique CVD. Ce type de traitement permet de combattre non seulement les odeurs de transpiration sur un vêtement de sport, mais aussi les infections nosocomiales provoquées par les agents pathogènes présents en milieu hospitalier [9].

Surfaces nanostructurées

Des traitements de ***nanostructuration de surface*** peuvent être réalisés par ***plasma***. Le plasma est un gaz ionisé généré par des décharges électriques ou des ondes électromagnétiques de haute fréquence. En fonction du gaz utilisé (air, oxygène, dioxyde de carbone…) et des conditions d'application, on modifie la surface du textile soit par décapage, soit par dépôt de couches ultra-minces. Ainsi par décapage, on améliore la mouillabilité et les propriétés d'adhésion d'une surface : par exemple, un traitement plasma sur une surface textile ou plastique en polyéthylène ou polypropylène permet d'améliorer son marquage ou son collage [8].

L'homme s'inspire aussi de la nature et réalise des ***surfaces nanostructurées biomimétiques*** pour obtenir des propriétés spécifiques [8, 10-11] :

• L'***effet lotus*** est un phénomène physique d'interactions entre des gouttelettes d'eau et une surface hydrophobe utilisé par certaines plantes de la famille du lotus pour nettoyer la surface de leurs feuilles. Une feuille de lotus est en effet composée de microstructures couvertes de cire qui peuvent générer des angles de contact supérieurs à 170° : les gouttes d'eau roulent à la surface de la feuille, emportant avec elles débris, insectes et autres poussières (*figure 4*). Par analogie, la technologie NanoSphere® de Schoeller Textiles AG permet d'obtenir un textile avec une structure tridimensionnelle de surface composée de nanosphères inférieures à 100 nm et confère une rugosité nanométrique de surface, rendant le textile hydrofuge, résistant aux taches et « autonettoyant ». Quant à la technologie Nano-care® de Nano-Tex LLC, elle repose sur la fixation en surface du coton de millions de nanowhiskers (nanopoils) de 10 nm d'un copolymère monomère fluoré et oligomère d'acide carboxylique qui rendent très difficile la pénétration des liquides.

• Le ***lézard gecko*** a la faculté de se déplacer sur les murs et au plafond grâce à la structure « adhésive » de l'extrémité de ses pattes. Celles-ci comportent deux millions de filaments de 5 µm de diamètre, eux-mêmes constitués de 100 à 1 000 nanofibres de 0,2 µm. Des équipes de chercheurs américains ont imité cette structure avec des nanofibres de polyuréthane et des nanotubes de carbone pour réaliser des surfaces adhésives sans colle et à reposes multiples en vue d'applications robotiques (robots grimpeurs) et médicales (rubans chirurgicaux, *figure 5*).

Figure 5 - La structure des pattes du lézard gecko a été imitée pour réaliser des surfaces nanostructurées telles que les rubans chirurgicaux sans colle.

Dans ce domaine des nanotechnologies, il ne faut pas négliger l'aspect sécurité sanitaire. En effet, les nanoparticules sont 100 000 fois plus petites que les cellules du corps humain. Elles ont la capacité de passer les barrières biologiques et potentiellement de migrer vers les organes. La voie respiratoire est le principal vecteur de risque. C'est pourquoi de nombreuses études sont effectuées sur le développement de nouveaux moyens d'évaluation et de maîtrise des risques sanitaires des nanomatériaux, en particulier la volatilité des nanoparticules. Il importe donc de prendre les précautions usuelles en chimie au niveau de leurs conditionnement, manipulation et stockage [6, 12].

Conclusion

Les nanotechnologies dans le textile ne sont encore qu'à leurs débuts et les applications dans le futur seront sûrement nombreuses. Les nanomatériaux sous la forme de nanofibres, nanoparticules ou nanocouches déposées permettront d'apporter des fonctionnalités spécifiques et des performances supérieures au textile, en travaillant avec de très faibles concentrations. Les domaines les plus étudiés sont le renfort mécanique de composites, les propriétés thermiques des polymères, la protection des rayonnements UV et IR, les traitements antibactériens et l'hydrophobie des surfaces.

Références

[1] Kadomae Y., Amagasa M., Sugimoto M., Taniguchi T., Koyama K., Effect of electric current on beads formation in electrospinning of poly(vinyl alcohol), *International Polymer Processing XXIII*, **2008**, p. 377.
[2] Gorge J., Membranes en nanofibres : davantage de respirabilité et de confort, TUT, **2007**, *65*, p. 30.
[3] Les nanotechnologies pour les intérieurs de voitures, TUT, **2010**, *75*, p. 49.
[4] Dawson T.L., Nanomaterials for textile processing and photonic applications, *Coloration Technology*, **2008**, *124*, p. 261.
[5] Christmann A., Longuet C., Lopez-Cuesta J.M., Nanocomposites transparent à matrice polymère, *Nanomatériaux, traitement et fonctionnalisation des surfaces*, J. Takadoum (ed.), Hermès/Lavoisier, **2008**.
[6] Baret G., Jobert P.P., Revêtements nanostructurés, *Nanomatériaux, traitement et fonctionnalisation des surfaces*, J. Takadoum (ed.), Hermès/Lavoisier, **2008**.
[7] Rathinamoorthy R., Senthilkumar P., Synthesis of nanoparticles and their applications in textiles, *Melliand International*, **2009**, *15*, p. 110.
[8] *Surface Modification of Textiles*, Q. Wei (ed), Woodhead Publ./CRC, **2009**.
[9] Chaudhari S.B., Mandot A.A., Patel B.H., Functionalized nano-finishing to textiles using Ag nano-colloids, *Melliand International*, **2009**, *15*, p. 214.
[10] Schorsch G., La collaboration BASF/ISIS cherche son inspiration dans la nature, *L'Act. Chim.*, **2007**, *304*, p. 7.
[11] Holme I., Innovative technologies for high performance textiles, *Coloration Technology*, **2007**, *123*, p. 59.
[12] Dossier Nanomatériaux = Mégarisques ? Dans le doute, la prudence s'impose, *PIC*, **2010**, *62*, p. 20.

Fabien Roland
est enseignant-chercheur en chimie-textile à l'ITECH (Institut Textile Et CHimique de Lyon)*.

* ITECH Lyon, 87 chemin des Mouilles, F-69134 Écully Cedex.
Courriel : fabien.roland@itech.fr

La chimie sol-gel au service du textile

Hélène Blas

Résumé La chimie sol-gel est actuellement envisagée comme une alternative innovante aux traitements textiles traditionnels, souvent polluants et gourmands en eau et en énergie. Les traitements sol-gel peuvent par exemple conférer au textile des propriétés de résistance à l'abrasion ou au feu, des propriétés photocatalytiques ou encore de déperlance à l'eau, tout en conservant le toucher ou la souplesse des matériaux textiles fonctionnalisés de manière durable.

Mots-clés **Textiles, sol-gel, foulardage, fonctionnalisation, hydrophobie.**

Abstract **Sol-gel chemistry for textile**
Sol-gel chemistry sets a new alternative to traditional textile treatments which are often polluting, energy consuming and generate important water waste. Sol-gel treatments may confer to textiles properties such as resistance to fire or abrasion, photocatalytic properties or water repellency, while preserving the touch and flexibility of these functionalized textile materials in a sustainable manner.

Keywords **Textiles, sol-gel, padding, functionalization, hydrophobicity.**

La chimie sol-gel permet la synthèse d'oxydes métalliques ou du dioxyde de silicium à partir de précurseurs liquides en solution, sans passer par une étape de fusion. Les matériaux obtenus peuvent revêtir une grande variété de formes : particules denses ou poreuses, monolithes ou encore films minces. Après avoir trouvé des applications dans des domaines aussi différents que l'optique, les céramiques de hautes performances, l'électronique ou encore le biomédical, la chimie sol-gel investit maintenant les procédés de traitement des textiles [1].

Le procédé sol-gel

Le matériau final est généralement obtenu en partant d'une solution hydro-alcoolique de précurseurs inorganiques de type alcoxydes métalliques [2] (*figure 1*). Son faible coût fait du dioxyde de silicium (ou silice) le plus utilisé ; il est préparé à partir d'un précurseur comme le tétraéthoxysilane.

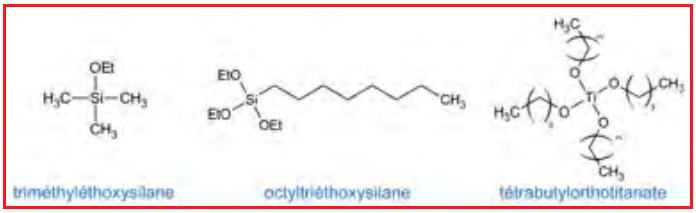


Figure 1 - Exemples de précurseurs utilisés en chimie sol-gel.

Le précurseur inorganique subit plusieurs réactions d'hydrolyse, puis de condensation, pour former des oligomères de silice (*figure 2*). À ce stade de la réaction, le milieu réactionnel est constitué d'une suspension colloïdale de nanoparticules d'oligomères de silice de quelques nanomètres de diamètre et est appelé un ***sol***. La réaction d'hydrolyse-condensation du précurseur peut être catalysée en milieu acide ou basique, dans des conditions de température et de pression proches de l'ambiante. La variation des paramètres expérimentaux comme la température, la concentration en précurseur ou la composition du solvant permet de moduler la structure finale du matériau. La condensation se poursuit pour former un ***gel*** polymère de silice chargé en solvant : c'est la ***transition sol-gel***. La mise en forme du matériau s'effectue lors de cette étape, par exemple sous la forme de particules sphériques ou de film mince (*figure 3*). Le solvant est alors éliminé du matériau par une étape de séchage, suivie éventuellement d'une étape de cuisson.

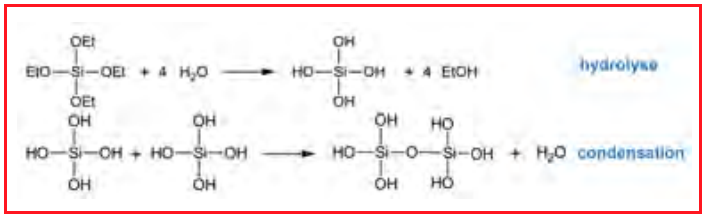


Figure 2 - Principe de la réaction d'hydrolyse et de la condensation du tétraéthoxysilane.

Des matériaux ***sol-gel hybrides*** possédant une composante organique et une composante inorganique [3] peuvent être synthétisés à partir de précurseurs partiellement fonctionnalisés par des groupes spécifiques qui ne sont pas hydrolysables. Les matériaux sol-gel hybrides combinent alors les propriétés spécifiques dues aux groupements organiques à celles de la matrice inorganique, par exemple en lui apportant de la souplesse ou des propriétés optiques.

Transposition au textile

La transposition de la chimie sol-gel à des procédés textiles est actuellement envisagée [4] afin de conférer des propriétés innovantes au textile ou de remplacer des

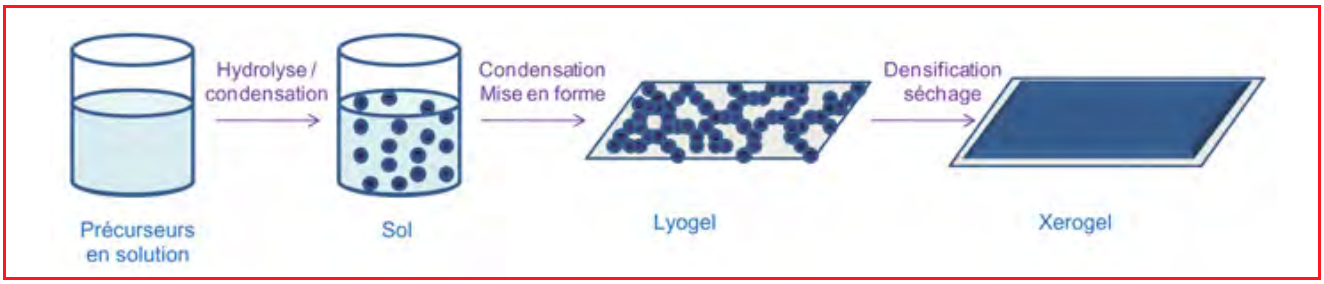


Figure 3 - Principe de la fonctionnalisation de surfaces par chimie sol-gel.

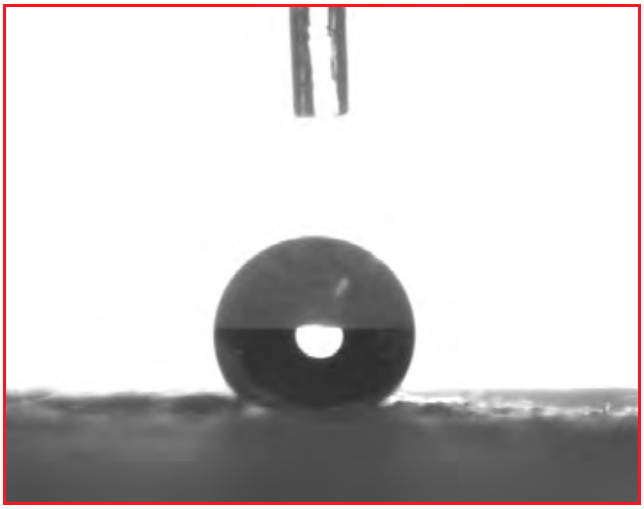


Figure 4 - Mesure de l'angle de contact (138°) d'une goutte d'eau sur du coton ayant subi un traitement hydrophobe sol-gel à l'IFTH.

procédés devenus trop coûteux ou polluants. La majorité des traitements sol-gel utilisés actuellement forment un film très mince à la surface des fibres (quelques nanomètres d'épaisseur), ce qui permet de conserver avantageusement la souplesse, le toucher et l'aspect général du textile initial, tout en lui apportant de nouvelles propriétés.

Si un traitement sol-gel permet d'améliorer la résistance à l'abrasion du textile, l'incorporation de fonctions spécifiques à la formulation de départ apporte de nouvelles propriétés au matériau final. Ainsi l'emploi de silanes fluorés ou munis de longues chaînes alkyles améliore l'hydrophobie ou l'oléophobie du support [5], un sol incorporant du dioxyde de titane permettra d'assurer une protection anti-UV ou une action photocatalytique. Enfin, les traitements sol-gels peuvent aussi apporter une résistance au feu ou à la chaleur.

Du fait de leur faible viscosité, les sols de précurseurs se prêtent à une application traditionnelle par foulardage(1) ou spray, suivi d'un séchage plus ou moins prolongé. Les sols classiques comprennent souvent un alcool volatil et de l'eau, du fait de l'hydrolyse du précurseur qui libère de l'alcool, et les installations doivent alors être équipées pour travailler avec des vapeurs volatiles. Des solutions sont actuellement à l'étude pour contourner ce problème.

Conclusion

Peu gourmande en énergie, potentiellement réalisable en milieu aqueux, faiblement polluante et économe en réactifs chimiques, la chimie sol-gel représente une alternative aux traitements actuels [6]. Cependant, quelques contraintes s'imposent du fait de la nature du support textile. L'incorporation de fonctions chimiques compatibles avec le support favorise une bonne accroche de la couche sol-gel. Par exemple, des précurseurs inorganiques portant des fonctions époxy ou amines peuvent être introduits dans une formulation sol-gel visant à fonctionnaliser du coton. La bonne compatibilisation du traitement avec le support textile est essentielle pour améliorer la durabilité du matériau. De plus, la condensation complète d'un film sol-gel est favorisée par un traitement thermique à la fin de la réaction, alors que les matériaux textiles ne supportent généralement pas une température trop élevée. Afin d'assurer une bonne durabilité au traitement, la condensation de la formulation sol-gel destinée au textile doit être optimale et la formation de défauts dans le film lors du séchage doit être limitée. L'emploi de sols hybrides est la solution généralement employée pour répondre à ces problématiques.

Note et références

(1) *Foulardage* : méthode dont le principe est d'insérer les composés à valeur ajoutée dans le bain de finition alors que l'étoffe doit y circuler au travers. Le tissu absorbe une quantité déterminée à l'avance qui est contrôlée par la vitesse de passage du matériau dans le liquide et par la concentration du produit dans la solution aqueuse.

[1] Collignon F., *Cahier technologique - Sol-Gel*, CERTECH, **2008** (www.certech.be/files/FileLibraryFile.php?ID=2924).
[2] Jolivet J.P., Henry M., Livage J., *De la Solution à l'Oxyde*, EDP Sciences/CNRS Éditions, **1994**.
[3] Soler-Illia G.J.A.A., Sanchez C., Lebeau B., Patarin J., Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, p. 4093.
[4] Mahltig B., Haufe H., Böttcher H., Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, p. 4385.
[5] Bahners T., Textor T., Opwis K., Schollmeyer E., Recent approaches to highly hydrophobic textile surfaces, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **2008**, *22*, p. 285.
[6] Mahltig B., Textor T., *Nanosols and Textiles*, World Scientific, **2008**.

Hélène Blas
est chef de projets R & D à l'Institut Français du Textile et de l'Habillement (IFTH)*.

* Institut Français du Textile et de l'Habillement, Direction régionale Rhône-Alpes, Avenue Guy de Collongue, F-69134 Écully Cedex.
Courriel : hblas@ifth.org

Utilisation des matériaux à changement de phase en textile

Pierre Viallier

Résumé Après une présentation du principe des matériaux à changement de phase, cet article expose les avancées réalisées dans le domaine du textile utilisant ce principe, en vue notamment de pouvoir protéger les utilisateurs à la fois du froid et de la chaleur. Une analyse de l'efficacité de ces textiles, dotés de paraffines micro-encapsulées, permet de préciser les applications les plus appropriées.

Mots-clés **Textiles, matériau à changement de phase, encapsulation, paraffine.**

Abstract **Using phase change materials in textiles**
After presenting the principle of phase change materials, this article describes the advances in the field of textiles using this principle, particularly with a view to protect users from both cold and heat. An analysis of their effectiveness with micro-encapsulated paraffin specifies then the most appropriate applications for these textiles.

Keywords **Textiles, phase change materials, encapsulation, paraffin.**

Figure 1 - Lors d'une randonnée par exemple, nos vêtements doivent nous protéger à la fois du froid et d'une longue exposition à la chaleur. Peut-on obtenir ces propriétés avec des matériaux à changement de phase ?

L'une des fonctions d'un vêtement est de nous protéger du froid, ce qui se réalise en accumulant des couches isolantes sur notre corps, ce résultat n'étant acquis que parce que notre corps est source de chaleur. Concernant la protection contre la chaleur, le vêtement peut nous protéger du rayonnement, mais pas de la chaleur proprement dite si l'exposition est très longue. Par contre, en transitoire et grâce à sa mauvaise conductivité thermique, le textile peut nous permettre d'entrer en contact avec un objet très chaud. Toutefois, notre corps possède un admirable mécanisme qui nous fait transpirer, et l'évaporation de cette eau va nous rafraîchir grâce à son importante chaleur de vaporisation : c'est un matériau à changement de phase naturel (MCP, en anglais « phase change material », PCM). Mais alors que l'isolation procurée par un vêtement, couplée à la chaleur fournie par notre métabolisme, permet de survivre un temps relativement long en atmosphère très froide si notre activité produit la quantité d'énergie suffisante à compenser les pertes à travers les vêtements isolants, il n'en est pas de même en atmosphère très chaude où la perte d'eau est relativement rapide.

Quel est le principe des MCP et comment peut-il être utilisé pour concevoir des textiles présentant les mêmes propriétés ?

Principe des matériaux à changement de phase

Supposons qu'à l'intérieur des étoffes qui composent mon vêtement, j'insère une substance qui va respectivement fondre lorsque je pénètre dans une atmosphère chaude, et se solidifier dans une atmosphère froide : ma peau va se maintenir plus longtemps à la température à laquelle je me trouvais avant modification de la température de l'atmosphère. Mon MCP va changer d'état en absorbant, ou au contraire en restituant de l'énergie puisque le coefficient d'échange de chaleur avec l'atmosphère extérieure n'est pas modifié par l'introduction du MCP. Par contre, lorsque le changement d'état est terminé, le MCP n'a aucune action, le pouvoir d'isolation thermique d'un assemblage fibreux étant essentiellement lié à l'air piégé.

La *figure 2* illustre l'évolution de la température de la peau à la surface des vêtements lorsque l'on atteint l'équilibre et qu'il fait froid dehors. Par contre, au temps 0, lorsque j'enfile la polaire et le coupe-vent, ces deux vêtements se trouvaient à la température ambiante : il y a une longue transitoire avant d'arriver à l'équilibre. Le but essentiel de la couche de vêtement est la diminution du coefficient de transfert thermique entre la peau et l'air extérieur, donc de diminuer la quantité de chaleur que nous devons produire pour maintenir notre peau, et par voie de conséquence notre corps, en température. La courbe de la *figure 2* se calcule très facilement en fonction des caractéristiques des textiles (complexes air-fibres) que l'on estime en fonction du volume d'air emprisonné, comme on le fait pour un isolant classique utilisé en bâtiment. La seule difficulté est d'estimer l'épaisseur des couches d'air entre deux couches de vêtements (classiquement, on prend 1 mm).

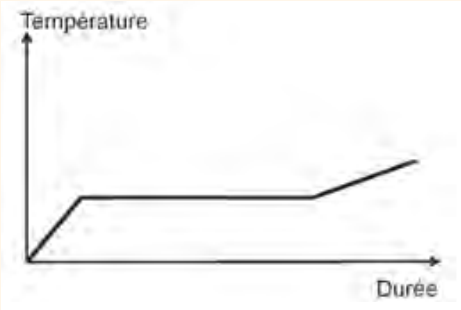
Bref rappel de thermodynamique

Lorsqu'une substance change d'état, cette modification se fait de façon isotherme. Mais l'enthalpie de changement d'état, appelée chaleur latente, est consommée au cours de ce changement d'état. Prenons l'exemple de l'eau : sa chaleur de vaporisation est très importante (*e.g.* à 25 °C, L = 43,99 kJ/mole, soit 2,44 kJ/g). Cette valeur élevée est liée à la structure particulière de l'eau liquide. L'enthalpie de vaporisation correspond à l'énergie nécessaire pour rompre toutes les liaisons physiques entre les molécules qui existent à l'état condensé, alors qu'une chaleur de fusion correspond non pas à la rupture de nombreuses liaisons, mais à une modification de structure ; elle est donc moins importante. Ainsi la chaleur latente de fusion de la glace n'est que de 6,0 kJ/mole, soit 0,33 kJ/g, *i.e.* sept fois moins que l'enthalpie de vaporisation de l'eau liquide.

Il existe aussi des changements de structure solide-solide, qui sont également des changements d'état, mais les enthalpies mises en jeu sont faibles et les cinétiques sont en général très lentes (elles peuvent même se compter en jours…).

Reprenons maintenant de la glace à - 20 °C et apportons lui un flux de chaleur constant. La courbe de température en fonction de la durée est représentée sur la *figure*. Ce cycle fait bien apparaître que la glace va permettre de garder les produits au frais – du moins à 0 °C – tant qu'elle fond.

Le changement d'état liquide-vapeur est employé dans les installations frigorifiques et la climatisation. Le produit qui subit cette transformation est un fréon ou de l'ammoniac, mais dans ces installations, la modification du volume et les pressions engendrées ne posent pas de problème.



Évolution de la température d'un bloc de glace chauffé à puissance constante.

Chaleur massique de la glace : 2 kJ/kg ; chaleur massique de l'eau liquide : 4,18 kJ/kg ; chaleur de fusion de l'eau à 0 °C : 335 kJ/kg.

En passant dans une ambiance plus fraîche, cet ensemble va aller vers un nouvel équilibre qui fera que, pour rester à température à peu près constante, notre corps devra réagir. Mais tant que les vêtements restent à la température à laquelle nous les avons enfilés dans le cas présent, nous restons à la bonne température : nous allons donc inclure dans le vêtement une substance se solidifiant vers 16 °C qui va retarder la propagation du froid dans les couches du vêtement, les MCP ne modifiant en rien l'équilibre final de température dans les couches de vêtement.

Quelles substances utiliser en MCP textile ?

Les MCP sont employés dans de nombreux domaines – matériaux de construction, électronique, spatial, etc. –, et on trouve généralement sur le marché des MCP actifs de - 15 à 105 °C. Le textile, destiné essentiellement à l'habillement, requiert des exigences spécifiques, et les MCP doivent :

- avoir une température de fusion comprise entre 16 et 35 °C ;

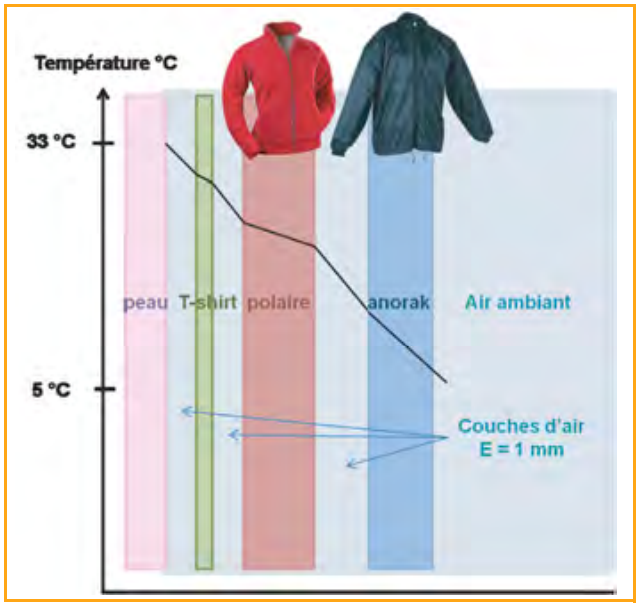


Figure 2 - Profil de température entre la peau et l'extérieur.

- être chimiquement stables, incolores (en cas de fuites accidentelles), être autorisés au contact avec la peau ;
- avoir une tension de vapeur relativement faible jusqu'à 80-100 °C (séchage en tumbler : grand séchoir qui permet une relaxation totale de l'étoffe) ;
- si possible résister aux opérations de nettoyage si l'utilisation est dans le domaine de l'habillement.

La cristallisation de ces produits doit être spontanée et surtout ne pas poser de problème de retard à la cristallisation. On utilise exclusivement le changement de phase liquide-solide (ou inversement), la transition solide-solide étant trop lente et avec des enthalpies trop faibles, et la transition liquide-vapeur entraînant un changement de volume trop important pour pouvoir encapsuler la vapeur (en outre, les microcapsules sont souvent perméables à long terme aux liquides et à court terme à la vapeur, surtout sous pression).

Le *tableau I* présente quelques produits utilisés en textile en tant que MCP. En réalité, on utilise souvent des mélanges de ces paraffines, ce qui permet d'avoir des températures de fusion comprises entre 22 et 37 °C, cette température variant de façon continue selon le mélange choisi. Mais il existe de nombreux autres produits ; la littérature nous parle régulièrement de nouveaux MCP, mais aucun produit n'a une chaleur de fusion spectaculairement plus importante.

Tableau I - Produits utilisés en textile en tant que matériaux à changement de phase (L_{fusion} : chaleur de fusion, voir *encadré*).

Produit	Formule	T_{fusion} (°C)	$T_{ébullition}$ (°C)	L_{fusion} (J/g)
Heptadécane	$C_{17}H_{36}$	22	302	213
Octadécane	$C_{18}H_{38}$	28	316	244
Nonadécane	$C_{19}H_{42}$	32	330	222
Eicosane	$C_{20}H_{42}$	36,8	343	247

Ces produits, qui sont encapsulés, ont néanmoins des inconvénients :

- une inflammabilité, difficile à résoudre ;
- une masse volumique faible, donc une chaleur latente volumétrique faible ;
- un coût élevé (qui en réalité n'est pas dû au coût des produits eux-mêmes, mais à leur micro-encapsulation).

Actuellement, des recherches sont conduites pour employer des eutectiques, mais ces mélanges ne sont pas encore appliqués en textile et leur intérêt est loin d'être certain.

Un des avantages des paraffines est que leur encapsulation est relativement aisée : il suffit d'en faire une microdispersion dans l'eau, opération relativement facile car ces paraffines sont totalement insolubles et ont une masse volumique raisonnable par rapport à l'eau ; on les encapsule par exemple avec des silicones. En outre, au changement d'état, la variation du volume est faible, d'où une bonne stabilité mécanique des capsules. Ces paraffines ont de plus une stabilité chimique qui permet d'envisager leur utilisation sur plusieurs années.

De tels produits existent sur le marché. Le maximum que l'on puisse trouver à ce jour est une veste protégeant le torse d'une forte chaleur (veste de combat) : elle est garantie pour 45 minutes de porter, mais pèse 2,5 kg ! Les MCP ont cependant une action limitée et il ne faut pas attendre de la veste qu'elle nous permette de rester au frais en marchant toute une journée en été : humidifier une casquette de toile est plus efficace du point de vue énergétique.

Quelle est l'efficacité des MCP dans le textile ?

Si l'on désire que les microcapsules résistent au lavage et à l'usage en général, elles doivent être liées au textile. Il est possible de les incorporer lors du filage des fibres synthétiques, mais cela n'est pas simple : beaucoup de fibres filées par voie fondue le sont à des températures de l'ordre de 300 °C, ce qui pose des problèmes avec les capsules. Toutefois, il existe des fibres filées par coagulation de solutions (PVC, viscose, etc.) dans lesquelles il est facile d'incorporer des MCP encapsulés (l'adjectif facile étant toutefois un euphémisme). Par contre, sur produit fini, on peut « enduire » avec un mélange de résines acryliques dans lequel sont dispersées les microcapsules. D'autres résines sont toujours possibles, mais il faut penser à la température de traitement après dépose pour réticuler l'enduction. On peut ainsi avoir des étoffes contenant une quantité relativement importante de MCP par unité de surface.

La *figure 3* indique la différence de puissance pour maintenir le torse d'un mannequin à 34 °C selon que la polaire et l'anorak ont des MCP ou non. Pour avoir un ordre de grandeur des quantités de chaleur mises en jeu, notre torse va dégager 20 à 75 W (ordre de grandeur sur une surface de moins de 1 m²), selon l'activité.

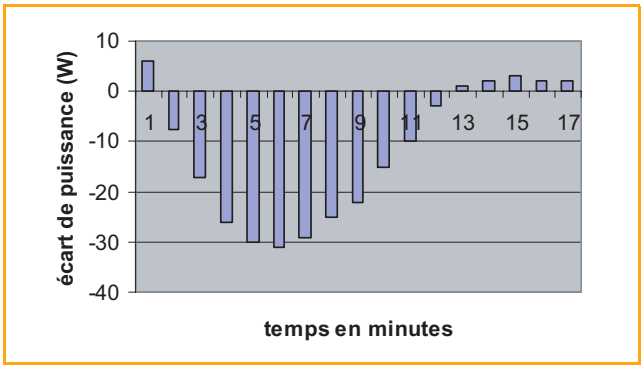


Figure 3 - Écart de puissance avec et sans MCP.

Par enduction, 30 à 60 g de MCP sont déposés par m², soit une chaleur de fusion de 12 000 J, c'est-à-dire 3 à 4 minutes de la chaleur dégagée par le torse en effort soutenu ! Pour contrôler la quantité de MCP présente sur le tissu, la meilleure technique est probablement de réaliser une analyse DSC (« differential scanning calorimetry ») d'un échantillon, le pic endothermique correspondant en général au pic de fusion du MCP. Si l'on accepte une couche d'enduction épaisse mais restant souple (limite à prendre en compte en habillement), on peut mettre beaucoup plus de MCP, mais il semble difficile de dépasser une centaine de grammes par m^2.

Il est intéressant de consulter les résultats obtenus par Schim *et coll.* qui donnent la perte de chaleur d'un mannequin, vêtu ou non de tissus, enduits ou non avec une mousse contenant des MCP [1]. Une première conclusion apparaît : l'action des MCP se fait sentir sur les dix premières minutes (avec d'ailleurs un maximum dès 5 min environ) ; mais pour obtenir un effet important, le mannequin était couvert de deux couches de vêtements avec MCP. Avec une seule couche, l'effet était moitié moindre que celui représenté sur la *figure 3*. Lorsque l'on passe du chaud au froid, le MCP qui était liquide va « lisser » le pic de transition. À l'inverse, si l'on place ce même mannequin dans une atmosphère chaude, cet effet n'existe pas puisque le MCP est liquide à l'ambiante. Attention : à l'équilibre, on ne trouve pas le même point que sans MCP, mais il faut se souvenir que les microcapsules sont incorporées dans une enduction qui change un peu les caractéristiques thermiques des vêtements. De même, cet ajout de MCP modifie légèrement la masse de l'étoffe, ce qui explique l'existence d'un léger décalage entre les deux courbes.

Si on intègre cette différence de puissance, on trouve l'énergie fournie par la cristallisation du MCP, mais on ne retrouve jamais l'énergie théorique de fusion du contenu des microcapsules car le MCP modifie légèrement les températures, et les échanges thermiques ne sont donc pas tout à fait les mêmes dans la phase dynamique. Ainsi dans l'exemple précédent, lorsque l'on va du chaud au froid, le MCP fournirait 5,85 kJ et une partie des MCP doit changer d'état plus lentement car la température sur les vêtements n'est jamais idéalement homogène. Dans cette même étude, des essais au porter en aveugle ont été réalisés par un panel d'utilisateurs et il semble que l'effet MCP ne soit pratiquement pas ressenti par le porteur, comme l'indique la mention « l'effet est à peine perceptible ». Ce n'est donc pas là l'utilité des MCP, même si l'on a essayé de les vendre pour cet usage.

L'avantage des MCP est qu'ils vont permettre d'éviter le petit pic froid inconfortable mais très court pour les personnes qui pénètrent fréquemment dans une chambre froide, et à l'inverse pour les personnes qui pénètrent dans des étuves ; ainsi en textile, lorsque le tissu s'est désenfilé d'un four de traitement, il faut aller le ré-enfiler et attendre que le four soit partiellement refroidi. Ce personnel ne reste que quelques minutes dans la chambre froide ou dans l'étuve, mais ces brèves périodes sont très pénibles. De même, il y a quelques années, des chaussures avec semelles riches en MCP avaient été fabriquées pour les personnes déposant de l'asphalte très chaud sur les routes ; le personnel qui va fréquemment de l'asphalte très chaud au bas côté utilise la transition (*figure 4a*). Les MCP ont donc une utilité, mais ils ne permettent pas d'avoir l'anorak très chaud : c'est le garnissage qui compte pour ce type de vêtement, en lui conférant un coefficient d'échange de

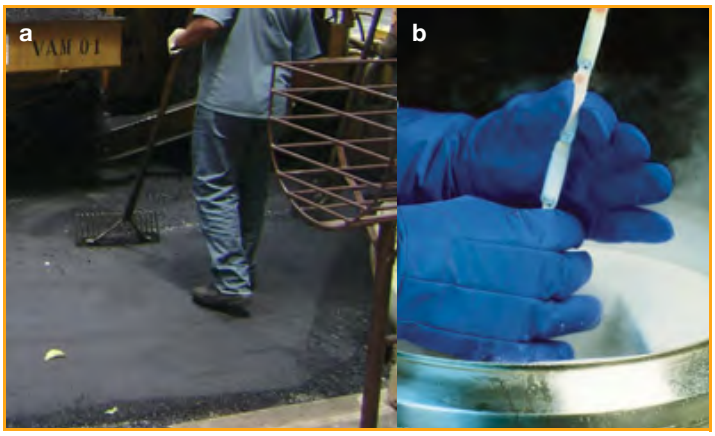


Figure 4 - a) Des chaussures avec semelles riches en MCP ont été fabriquées pour les personnes déposant de l'asphalte très chaud sur les routes ; b) Les matériaux à changement de phase sont adaptés à des utilisations de gants dans des milieux très froids, pendant un court laps de temps.

chaleur entre le corps et l'extérieur faible. Si les MCP ne servent à rien dans le garnissage d'un anorak ou d'une couette, ils atténuent néanmoins un peu la transitoire de mise en température (remplaçant ainsi la bassinoire de nos aïeux).

Conclusion

Une publicité grand public a voulu montrer que les matériaux à changement de phase allaient nous permettre d'avoir des vêtements nous tenant au chaud par grand froid ; malheureusement, la thermodynamique ne permet pas ce miracle. Néanmoins, en évitant les transitoires désagréables, le MCP va améliorer le confort pendant les premières minutes. Mais sur la durée, les MCP ne servent jamais plus de quinze minutes, et pendant ce laps de temps, ils ont un effet très limité. Par exemple, les chaussettes de montagne avec des MCP sont inutiles.

En revanche, il est des usages pour lesquels ces quinze minutes sont bien suffisantes, en général pour des utilisations professionnelles où des personnes sont sujettes à entrer et sortir d'ambiances très chaudes ou très froides en y séjournant très peu de temps, ou encore des personnes doivent manipuler des produits très chauds ou très froids avec des gants (*figure 4b*).

Un second problème est que pour ressentir un effet MCP, il faut en employer une quantité non négligeable ; cette technique n'est donc pas adaptée à des articles fins, mais plutôt pour de gros gants d'isolation ou autre objet similaire.

[1] Schim H., McCullough E.A., Jones B.W., Using phase change materials in clothing, *Textile Research Journal*, **2001**, *71*, p. 495.

Pierre Viallier
est professeur à l'Université de Haute-Alsace, Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles de Mulhouse (LPMT)*.

* Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles de Mulhouse, EA 7189 CNRS/UHA, Université de Haute-Alsace, 11 rue Alfred Werner, F-68093 Mulhouse Cedex.
Courriel : p.viallier@uha.fr

Les textiles à fonction antimicrobienne

Michel Bourgeois

Résumé Cet article dresse un état des lieux des textiles à action antimicrobienne : propriétés, exigences qualité et réglementaires. Il décrit les mécanismes d'action de leurs principes actifs, ainsi que leurs modes d'application sur le textile.

Mots-clés **Textiles, biocides, microencapsulation, procédé sol-gel, réglementation.**

Abstract **Antimicrobial textiles**
This article provides an overview of technical textiles with antimicrobial activity: properties, quality and regulatory requirements. It describes the mechanisms of action of their active ingredients, as well as their mode of application on textiles.

Keywords **Textiles, biocides, microencapsulation, sol-gel process, regulation.**

Certains microbes sont indispensables à la vie : une des fonctions primordiales des micro-organismes est la biodégradation des matières organiques (et des déchets issus de pollutions accidentelles) en matières minérales, eau et gaz carbonique qui retournent dans l'atmosphère pour être recyclés en biomasse par les êtres vivants.

Les bactéries cutanées jouent un rôle fondamental pour la protection de la peau qui est la barrière du corps contre les agressions extérieures diverses. À l'interface entre le vêtement et la peau, les bactéries profitent de la présence d'humidité, de chaleur et du contact textile/peau pour se fixer sur les fibres et s'y développer. Les fibres textiles sont d'autant plus propices à abriter des micro-organismes qu'elles présentent de fortes propriétés d'absorption de l'humidité. Les traitements antibactériens sur textiles sont destinés à limiter la prolifération des bactéries au sein des fibres textiles mais ils ne doivent pas modifier l'écosystème bactérien sur la peau elle-même.

Par contre, il existe de nombreuses espèces pathogènes qui sont responsables de troubles respiratoires, intestinaux ou de maladies infectieuses. Il s'agit de limiter la prolifération de ces espèces dangereuses par des antiseptiques placés directement sur la peau ou sur des surfaces textiles touchant la peau, ou par des désinfectants pour les surfaces synthétiques.

Principes actifs antimicrobiens (ou biocides)

Les principaux biocides organiques ou inorganiques permettant de conférer des propriétés antimicrobiennes à des matières textiles sont indiqués dans le *tableau I*.

Le choix des principes actifs dépend à la fois des fibres à traiter, du degré de performance à obtenir et des procédés d'application utilisés. Leur dosage dans le produit final est important. La solidité du traitement par rapport aux conditions d'utilisation (tenue à la sueur, aux lavages ménagers) dépend également de la solubilité dans l'eau du principe actif présent sur la fibre. L'ajout de la fonction antimicrobienne doit répondre à un cahier des charges spécifique prenant en compte quelques éléments importants :
- s'assurer que le principe actif respecte la réglementation en vigueur (directive européenne sur les biocides N° 98/8/CE),
- valider l'activité du textile traité selon des tests normalisés,
- s'assurer que le principe actif ne va pas entraîner une sélection de souches résistantes.

Encadré 1

Quelques définitions

Selon la directive N° 98/8/CE*, le terme ***biocide*** définit les substances actives et leurs préparations, destinées à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre par une action chimique ou biologique.
Selon l'AFNOR (NF T 72-101) :
Antibactérien qualifie un produit ou un procédé à activité bactéricide ou bactériostatique.
Antifongique qualifie un produit ou un procédé à activité fongicide ou fongistatique.
Antiseptique qualifie un produit ou un procédé qui tue ou prévient la croissance de bactéries ou virus sur les surfaces externes du corps de ces micro-organismes. On parle de désinfectant lorsque l'action se fait sur des objets inanimés (matériels médicaux, surfaces : sols, murs, conduites d'eau…).
Bactéricide : produit ou procédé qui tue les bactéries dans des conditions définies.
Bactériostatique : produit ou procédé qui inhibe momentanément des bactéries.
Les ***micro-organismes*** (termes génériques : ***microbes*** ou ***germes***) sont des organismes microscopiques formés d'une seule cellule. Les principales familles de micro-organismes évoqués ici sont les ***bactéries*** et les ***champignons microscopiques*** (y compris les levures). Les virus classés dans cette catégorie ne seront pas pris en compte ici.
Les microbes sont présents dans la nature (eau, air, sol), sur la peau et à l'intérieur des êtres vivants (homme, animaux et plantes). Leur taille varie de quelques microns pour les bactéries au 1/1 000^{e} de micron pour les virus.
*http://ecb.jrc.it/biocides

Tableau I - **Les principales familles de biocides**.

Type	Familles de principes actifs
Agents métalliques	Métaux : argent, cuivre et zinc Sels d'argent, cuivre et zinc, oxydes d'argent, cuivre ; sulfure de zinc
Agents inorganiques	Céramiques et zéolithes chargées en sels métalliques Dérivés du bore, dérivés halogénés, oxydants
Agents organiques	Polyhexaméthylène biguanide (PHMB), ammoniums quaternaires et dérivés Dérivés phénoliques, diphényléthers halogénés Composés hétérocycliques nitrés et soufrés : isothiazolinone, benzothiazole, pyrithione Acides organiques, aldéhydes, dérivés de carbamate, d'arsenic Produits naturels : huile de lavande, huile de lavandin, extrait de pin, terpènes

Mécanismes d'action

Les principes actifs les plus utilisés dans les domaines textiles sont le triclosan, les sels d'argent seuls ou fixés sur des minéraux (zéolithes, céramiques), les dérivés cationiques (ammoniums quaternaires et polyhexaméthylène biguanide, PHMB), dont les mécanismes d'action sont décrits ci-après.

• ***Le triclosan*** est employé dans les produits cosmétiques (dentifrice, shampooing, liquide vaisselle) et en milieu hospitalier pour le lavage des mains. À faible dose, c'est un bactériostatique efficace sur un large spectre. Il s'adsorbe fortement et non spécifiquement sur la paroi bactérienne. La souche *Pseudomonas aeruginosa* qui présente en surface une forte teneur en lipide est une souche plus résistante au triclosan.

Exemples : Invasan® (ou Irgasan® DP300 ou Tinosan®) de Huntsman.

• ***Métaux (argent, cuivre, zinc)*** : leurs propriétés thérapeutiques sont reconnues depuis longtemps. Sous forme métallique, ils sont fortement bactériostatiques selon un mécanisme particulier appelé « effet oligodynamique ». Ces métaux sont quasiment insolubles dans l'eau. Les quelques ions générés pénètrent dans la cellule microbienne et agissent par complexation des ions métalliques formés sur les protéines et les bases des acides nucléiques des ARN du noyau des cellules, inhibant leur croissance par action bactériostatique. L'argent est le principe actif de plusieurs additifs minéraux du commerce, incorporés dans des fibres obtenues par voie fondue (polyester, polyamide).

Exemples : zéolithes CWT-A de Chem World Tech, contenant de l'argent et du zinc ; zéolithes Agion contenant des ions argent et zinc (Agion Technologies).

• ***Les ammoniums quaternaires*** s'adsorbent sur la surface des cellules des germes (capsules chargées négativement). La polarité de la capsule est neutralisée, ce qui la rend perméable. La paroi puis la membrane cytoplasmique subissent des lésions. Aux concentrations bactériostatiques, les lésions membranaires sont réversibles. Les silanes d'ammonium quaternaire s'appliquent généralement par foulardage. Le silane forme des liaisons covalentes avec le textile. Tout en étant immobilisé sur le support, son mode d'action est voisin de celui des ammoniums quaternaires en solution.

Exemples : AEM 5772/5 d'AEGIS Environments (distribué par Devan Chemicals en Belgique) ; Sanitized® T 99-19 de Sanitized AG, chlorure d'ammonium quaternaire silane.

• ***Polyhexaméthylène biguanide (PHMB)*** : ce biocide de la même famille que la chlorhexidine employé comme antiseptique à l'hôpital est utilisé comme principe actif dans plusieurs formulations pour textile. Ce dérivé cationique, possédant un large spectre, est incompatible avec les tensioactifs anioniques.

Exemples : Reputex 20 de Arch Chemicals Inc., PHMB P20 TX du laboratoire Paréva.

Modes d'application

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour conférer des propriétés antimicrobiennes aux supports textiles :

• Le ***traitement du polymère en masse*** consiste à incorporer les principes actifs directement dans le polymère synthétique à l'état liquide (fondu ou en solution dans un solvant, ou dans l'eau) avant filage.

• La méthode la plus simple est le traitement des fibres par ***simple dépôt*** sans utiliser de liant. Au moment de l'utilisation du textile traité, le biocide entre directement en contact avec les germes placés dans l'environnement du textile (bactéries de la peau dans le cas d'un pansement à l'argent, bactéries du patient dans le cas d'un champ opératoire, germes d'une surface inerte dans le cas d'un tissu d'essuyage). Dans le cas d'un simple dépôt, l'accrochage du biocide et donc sa résistance aux frottements et aux liquides sont faibles. En revanche, il est libéré rapidement. L'effet antimicrobien est important, mais de courte durée. Cette méthode conviendrait pour le traitement de produits à usage unique.

• ***Traitement des fibres et étoffes avec liant*** : la tenue du biocide est fortement augmentée en utilisant une résine polymérisable (liant) dans la formulation. Toutes les opérations textiles traditionnelles (foulardage, enduction) sont utilisables pour réaliser l'application sur textile. Tout en gardant une efficacité élevée, ces textiles possèdent une meilleure résistance à l'entretien. Cependant, la résine peut modifier les propriétés de surface (toucher, souplesse). La durabilité du traitement dépend de la solidité du liant aux lavages et de l'accrochage du principe actif dans le liant.

• ***Traitement par microcapsules*** : la microencapsulation consiste à isoler un produit du milieu extérieur en l'enveloppant d'une membrane. Les microcapsules sont fixées au textile à l'aide d'un liant par foulardage ou épuisement. Le principe de la microencapsulation a rendu possible un certain nombre d'applications nouvelles (textiles parfumés par exemple, voir l'article sur les cosmétotextiles p. 42).

• Le ***procédé sol-gel*** est une technique de synthèse en développement dans le domaine du textile. Ce procédé consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation de précurseurs. Le premier développement industriel de ce procédé a été fait par le groupe textile allemand CHT R. Beitlich GmbH avec l'agent antimicrobien iSys AG, dans le domaine des textiles de santé.

Tableau II - Quelques matières disponibles sur le marché.

Producteur	Marque	Principe actif	Matière et applications
Alltracel Pharmaceuticals PLC	M.doc™ (microdispersed oxidised cellulose)	cellulose oxydée	pansements à base de cellulose oxydée
Convatec Ltd	Aquacel Ag®	chlorure d'argent	pansements à base de fibres de carboxy méthylcellulose
Fuji Spinning Co. Ltd	Chitopoly®	chitosan (poudre)	viscose : sous-vêtements, jouets, linge de maison
Kelheim Fibres GmbH	Danufil® AM antimicrobial	PHMB	viscose : lingettes, couches, filtres, tissus, tricots
Komatsu Seiren	Biotron	chitosan	coton : robes, chemises, vêtements d'extérieur, draps, pyjamas
Kurabo Industries	Rin-Take	polyphénols	viscose de bambou : sous-vêtements
Novaceta Spa	Silfresh®	triclosan	acétate de cellulose
Omikenshi Co. Ltd	Crabyon®	chitosan (poudre)	viscose : sous-vêtements
Shanghai Tenbro Bamboo Textile	Tenbro®	polyphénols	viscose de bambou : linge de maison, sous-vêtements, serviettes hygiéniques
Smartfiber AG	Smartcel™ bioactive	argent	Lyocell : textiles hospitaliers, pansements, draps
The Kendall Company	Kerlix™, AMD™	PHMB	pansements de coton

Tableau III - Apprêts et additifs antimicrobiens disponibles sur le marché.

Producteur	Marque	Principe actif
Aegis Environments – Devan Chemicals NV/SA	AEM 5700 Antimicrobial : Aegis Microbe Shield®	organosilane : chlorure de 3-(tri-méthoxysilyl) propyldiméthyloctadécyl ammonium
Agion Technologies	Agion® antimicrobial	zéolithe + ions argent
Arch Chemicals Inc.	Reputex™ 20	PHMB
Halosource Inc.	HaloShield®	agent chloré (*N*-halamine)
Thomson Research Associates Inc.	Silpure® FBR-5	chlorure d'argent
Laboratoire Paréva	PHMB P20 TX	PHMB
Total Science SRL	Total Science	nitrate d'argent + chlorure de benzalkonium

Produits disponibles sur le marché et normes en vigueur

Les *tableaux II et III* indiquent quelques matières textiles (fils, fibres, textiles) avec leurs domaines d'application et quelques additifs antimicrobiens.

Les normes nationales en vigueur sont regroupées dans l'*encadré 2*.

Michel Bourgeois
est chercheur à l'Institut Français du Textile et de l'Habillement (IFTH)*, à la Délégation régionale Rhône-Alpes.

* Avenue Guy de Collongue, F-69134 Écully Cedex.
Courriel : mbourgeois@ifth.org

Encadré 2

Normes en vigueur

Trois normes regroupent plusieurs normes nationales :
- Pour l'évaluation quantitative de l'activité antibactérienne : norme NF EN ISO 20743, qui regroupe la JIS L1902 (absorption) et la XP G39-010 (transfert).
- Pour l'évaluation qualitative de l'activité antibactérienne : norme NF EN ISO 20645, qui regroupe la norme suisse SNV 195 920 et d'autres normes équivalentes.
- Pour l'évaluation de l'activité antifongique : norme NF EN 14119, qui regroupe entre autres le test en chambre humide pour le bâtiment et la norme suisse SNV 195 921.

Les textiles antimicrobiens sont présents dans différents domaines d'application sur le marché. On les retrouve par exemple dans des serviettes de toilette en Tenbro® (viscose de bambou), les pansements médicaux de coton Kerlix™ (Kendall, www.kendallha.com) ou les serviettes hygiéniques lavables Tipua en Crabyon® (à partir de chitine, issue d'organismes vivants tels que des carapaces de crustacés, et de cellulose, www.biokime.com).

Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON

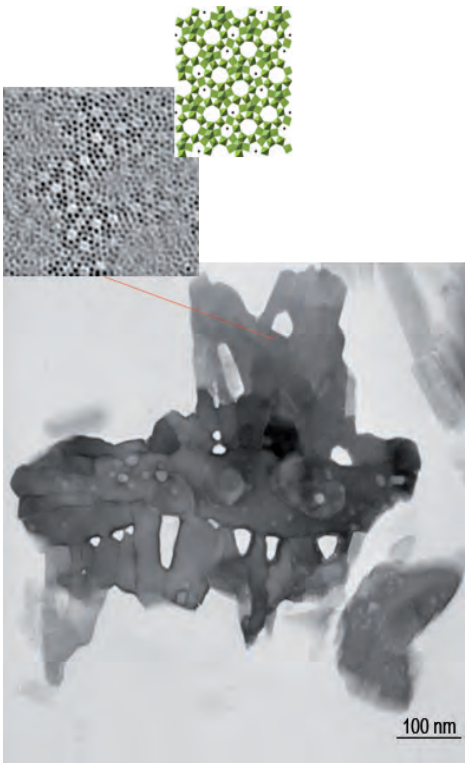
IRCELYON est un institut de recherches académique de catalyse hétérogène dédié à l'environnement, à l'énergie et au développement durable. Il est placé sous la double tutelle du CNRS et de l'université Claude Bernard lyon1.
L'objectif de ses travaux est de trouver des réponses aux défis sociétaux de notre siècle.
Il est structuré en 8 équipes de recherches :
1. Energies propres et renouvelables
2. Ingénierie et intensification des procédés
3. Matériaux fonctionnels et nano-structurés
4. Raffinage et valorisations innovantes des hydrocarbures
5. Traitement de l'air et des effluents gazeux. Chimie atmosphérique
6. Traitement de l'eau et des effluents liquides
7. Surfaces et interfaces
8. Valorisation des bioressources et chimie verte

Les acteurs de ces huit axes scientifiques développent le front des connaissances dans leur domaine de compétences en travaillant aussi bien sur des molécules modèles que sur des milieux complexes réels. Ils disposent de tous les outils analytiques associés aux réacteurs pour répondre aux besoins de la recherche. Ils maitrisent la synthèse des catalyseurs les plus appropriés pour innover dans leur champ d'investigation et possèdent l'expertise nécessaire dans le domaine de l'ingénierie des matériaux divisés ou non pour accroître l'efficacité du catalyseur et développer des procédés catalytiques.
Ces équipes sont soutenues par une plateforme scientifique et technique entièrement dévolue à la catalyse, qui permet la caractérisation des matériaux catalytiques et l'étude de leurs propriétés physicochimiques à l'échelle moléculaire et/ou nanométrique.

IRCELYON est une des composantes motrices de l'Institut de chimie de Lyon et un partenaire actif du pôle de compétitivité AXELERA Chimie-Environnement, à vocation mondiale. Il entretient de nombreux partenariats avec le secteur industriel et les collectivités territoriales de la région Rhône-Alpes.

Directeur : Dr Michel LACROIX - michel.lacroix@ircelyon.univ-lyon1.fr

IRCELYON, Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon
UMR5256 CNRS-Université Claude Bernard Lyon1,
2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne cedex
http : //www.ircelyon.univ-lyon1.fr



$Mo_1V_{0,3}Te_{0,2}Nb_{0,1}O_x$ (phase M1) est un catalyseur performant pour l'oxydation du propane en acide acrylique ou l'ammoxydation du propane en acrylonitrile.

Textiles lumineux à base de fibres optiques utilisés pour la dépollution de l'air, développés dans le cadre d'un projet ANR associant IRCELYON et la société Brochier technologie.

Les cosmétotextiles

Hélène Blas et Isabelle Ferreira

Résumé À la frontière entre les cosmétiques et les textiles, les cosmétotextiles rencontrent un engouement croissant de la part des consommateurs. Les principes actifs microencapsulés sur le textile assurent amincissement, hydratation ou parfum et sont libérés progressivement. Les cosmétotextiles actuels obéissent à une réglementation européenne stricte qui certifie leur efficacité et la durabilité des propriétés aux lavages.

Mots-clés **Textiles, cosmétique, microencapsulation, fonctionnalisation, principe actif.**

Abstract **The cosmetotextiles**
Cosmetotextiles meet an increasing demand on the market. Neither cosmetics nor textiles, the microencapsulated ingredients on cosmetotextiles ensure their slimming, hydrating or perfuming progressive effect on the skin. The efficiency and the durability of cosmetic properties are now certified and obey more European stringent regulations.

Keywords **Textiles, cosmetic, microencapsulation, fonctionalization, active ingredient.**

« *Un cosmétotextile est un article textile contenant une substance ou une préparation destinée à être libérée durablement sur les différentes parties superficielles du corps humain, notamment l'épiderme, et revendiquant une (ou des) propriété(s) particulière(s) telle(s) que nettoyage, parfum, modification d'aspect, protection, maintien en bon état ou correction d'odeurs corporelles.* », Bureau de Normalisation des Industries Textiles et de l'Habillement, mars 2006.

Des fonctionnalités variées

Les cosmétotextiles sont apparus en 1999 avec la création de collants amincissants ou hydratants par DIM. Appartenant à la famille des textiles techniques, les cosmétotextiles sont aujourd'hui en plein essor et se présentent sous de nombreuses formes : collants et panties amincissants, draps hydratants ou parfumés… (*figure 1*). Le vêtement, en contact direct avec la peau et porté de nombreuses heures par jour, est un vecteur privilégié pour des applications cosmétiques, le principe actif étant principalement introduit sous la forme de microcapsules fixées sur les fibres textiles. Des propriétés cosmétiques très variées sont recherchées : hydratation, amincissement, relaxation, effet parfumant ou encore autobronzant. Les produits jetables comme les lingettes et les textiles revendiquant une activité biocide ne sont pas considérés comme des cosmétotextiles [1].

Un cahier des charges spécifique

La mise au point d'un cosmétotextile requiert à la fois des savoir-faire de la cosmétique traditionnelle, de la microencapsulation et de l'ennoblissement textile, et répond à un cahier des charges précis [2]. Une fois la nature du textile et celle du principe actif déterminées, la méthode de microencapsulation est choisie. Celle-ci dépend en effet de la nature chimique du principe actif choisi, de son mode de

Figure 1 - Amincissants, hydratants ou parfumés, les cosmétotextiles sont aujourd'hui en plein essor et se présentent sous de nombreuses formes : lingettes, collants, draps microencapsulés qui libèrent des huiles essentielles par frottement de la peau (Harcot & Colombier), etc.

libération, et de l'environnement chimique et physique du produit final. La durabilité de l'effet cosmétique, de même que la résistance aux lavages, sont des facteurs clés dans la conception d'un cosmétotextile. Actuellement, les fabricants revendiquent généralement une efficacité maintenue entre dix et vingt lavages à la main et des résistances à dix lavages à 40 °C.

Le choix du principe actif à encapsuler se fait suivant l'effet cosmétique et l'utilisation recherchés (voir quelques exemples dans le *tableau* ci-dessous).

Les effets recherchés guident le choix du principe actif.

Effet	Principe actif	Application
Désodorisant/ rafraîchissant	Menthol	Sous-vêtements, chaussettes, vêtements sportifs
Parfum	Parfum Huile essentielle (lavande, rose…)	Foulard parfumés, lingettes
Amincissement	Caféine Extraits d'algues	Collants, corsaires
Hydratation	Aloe vera Beurre de karité Huile de jojoba, noyau d'abricot Vitamines A, E	Collants, corsaires
Veinotonique	Extrait de marron d'Inde Extraits d'algues	Collants, corsaires
Protection solaire	Filtre solaire, Vitamines A, E, C	Vêtements, lingettes
Adoucissement	Huiles essentielles Extrait de calendula	Vêtements, lingettes

Microencapsulation des principes actifs

La microencapsulation permet d'isoler le principe actif du milieu extérieur [3], par inclusion au sein d'une membrane macromoléculaire généralement sphérique. La plupart des microcapsules utilisées pour des applications textiles ont un diamètre de quelques micromètres (2 à 40 µm, *figure 2*). Dans le cas des cosmétotextiles, il s'agit de mettre au point des microcapsules capables de se comporter comme des réservoirs de principes actifs.

Les principaux paramètres à maîtriser pour la microencapsulation sont la taille des microparticules, le taux d'encapsulation et le taux de relargage des substances encapsulées. Lors du port d'un cosmétotextile, la libération du principe actif peut être assurée par la rupture mécanique des microcapsules (frottements sur la peau), ou par la diffusion de celui-ci à travers la membrane polymère.

Synthèse des microcapsules

La synthèse des microcapsules de produits cosmétiques peut se faire par des procédés chimiques, physico-chimiques ou purement physiques, dont les principaux utilisés dans les cosmétotextiles sont détaillés ci-après.

Les techniques chimiques reposent sur la polymérisation en émulsion (de type huile dans eau), le principe actif se trouvant dans la phase organique dispersée. La ***polycondensation interfaciale*** est principalement utilisée, selon le schéma de principe présenté *figure 3a*. Dans le cas d'un polyamide, un monomère de type chlorure de diacide est initialement solubilisé dans la phase organique dispersée dans l'eau. L'ajout d'un monomère diamine dans la phase aqueuse provoque une réaction de polycondensation à l'interface entre les deux phases et la formation de la capsule autour des gouttelettes de la phase organique. Les microcapsules de principe actif ainsi protégées peuvent alors être recueillies par centrifugation. Ce procédé est aussi applicable avec des polyesters ou des polyurées.

Une autre technique de polymérisation, la ***polymérisation in situ***, utilise un monomère soluble dans le principe actif à encapsuler ou la phase organique dispersée. L'ajout d'amorceur dans le milieu provoque la polymérisation et la formation de la capsule.

Technique physico-chimique, la ***coacervation complexe*** (*figure 3b*) permet d'obtenir des microcapsules à base de polymères naturels comme la gélatine ou les alginates. La coacervation correspond à la désolvatation d'une macromolécule, conduisant à une séparation de phase dans la solution. Une émulsion huile dans eau est préparée à partir d'un principe actif lipophile (huile végétale, huile essentielle…) dispersé dans une solution aqueuse de gélatine à 50 °C. La gélatine, de point isoélectrique élevé, se comporte comme un polycation. L'ajout d'un polyanion (alginate, gomme

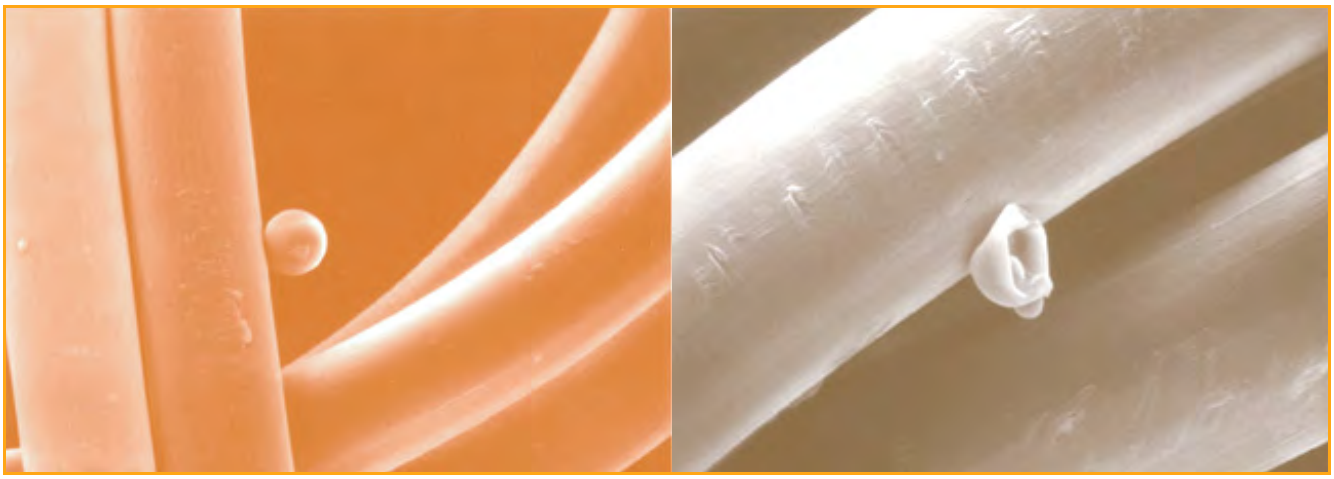


Figure 2 - Microcapsule pleine (à gauche) et vide (à droite) fixée sur une fibre textile.

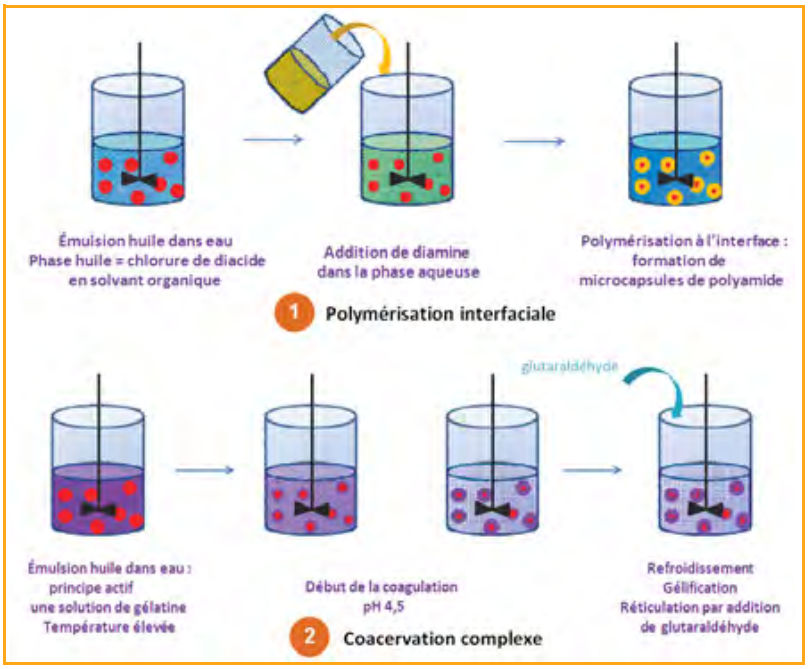


Figure 3 - Principe de la synthèse de microparticules : 1) par polymérisation interfaciale et 2) par coacervation.

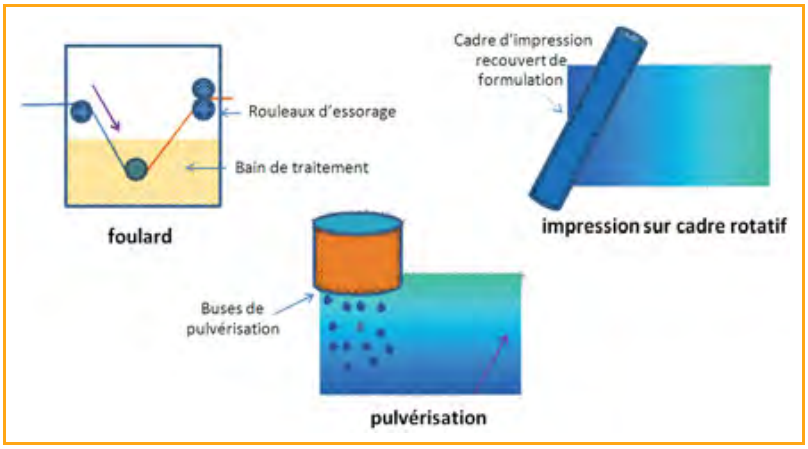


Figure 4 - Procédés utilisés pour fonctionnaliser le textile par des microcapsules.

arabique, polyphosphate) et l'ajustement du pH du milieu réactionnel entraînent la précipitation d'une membrane autour des gouttelettes de principe actif. La microcapsule est alors réticulée par l'ajout de glutaraldéhyde, pour offrir plus de tenue mécanique.

Incorporation des microcapsules au textile

Les microcapsules peuvent être considérées comme une charge à incorporer au textile, et appliquées par des méthodes traditionnelles du textile comme le foulardage, l'épuisement, la pulvérisation ou l'impression [4] (*figure 4*). Les principaux paramètres à considérer sont le temps de contact du textile avec le bain contenant les microcapsules, la durée et la température de la phase de fixation obtenue par séchage, et le chauffage des textiles imprégnés de microcapsules. Toutefois, l'aspect du textile ne doit pas être modifié par la fonctionnalisation. Afin de fixer la microcapsule sur la fibre textile, l'emploi d'un ***liant approprié*** est souvent nécessaire, comme l'amidon ou des liants acryliques, polyuréthanes, silicones [5] (*figure 5*). La quantité de liant est ajustée afin d'assurer une tenue suffisante au lavage, tout en maintenant les propriétés de relargage du principe actif sans engluer la microcapsule. Toutes les fibres (soie, laine, coton, fibres synthétiques) peuvent être fonctionnalisées.

Tests et réglementation

Les cosmétotextiles sont des produits relativement nouveaux sur le marché de l'habillement ; ils font l'objet de tests spécifiques qui s'ajoutent aux caractérisations classiques des textiles techniques [6]. Peu d'articles scientifiques leur sont encore actuellement consacrés.

La principale différence entre un textile technique et un cosmétotextile réside en la migration du principe actif à travers l'épiderme, depuis les microcapsules fixées sur les fibres. L'efficacité et l'innocuité de la formulation choisie doit être vérifiée avec attention, même si le principe actif est connu en cosmétique traditionnelle. Ainsi, l'effet du port d'un panty amincissant sur la cellulite est mesuré sur un panel de consommateurs par les mêmes méthodes que celles utilisées pour une crème traditionnelle.

Assurer la continuité de l'effet cosmétique après lavages du produit est un des principaux défis que doivent relever les cosmétotextiles. À cet effet, le nombre de microcapsules restant après lavages ainsi que l'efficacité cosmétique sont soigneusement évalués, afin de définir au mieux les recommandations d'usage pour le consommateur.

Un guide européen des cosmétotextiles a été publié par le Comité européen de normalisation (CEN/TR 15917) en janvier 2010, d'après les travaux du groupe CEN/TC248 [1]. Il spécifie « les caractéristiques générales des cosmétotextiles et décrit leurs propriétés recommandées ». Un tel guide permet d'attester des propriétés revendiquées par les cosmétotextiles, et de proposer un emballage et un étiquetage conformes aux exigences du domaine cosmétique.

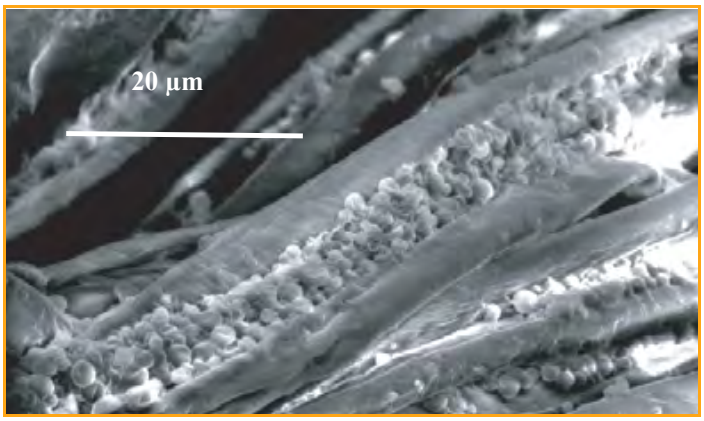


Figure 5 - Microcapsules fixées sur des fibres par un liant vues par microscopie électronique à balayage.

Conclusion

Les acteurs de la filière cosmétotextiles ne cessent d'innover, concevant toujours plus de produits pour la beauté et le bien-être. La nouvelle réglementation se mettant en place permettra de mieux répondre aux attentes des consommateurs et de garantir la qualité et l'efficacité des produits proposés sur le marché.

Références

[1] *Rapport technique CEN/TR 15917*, AFNOR, **2009**.
[2] *Microencapsulation*, Richard J., Benoît J.-P., Techniques de l'Ingénieur, **2000**, réf. J2210.
[3] Ripol L., Bordes C., Fessi H., Elaissari A., Etheve S., Cosmeto-textile from formulation to characterization: an overview, *e-Polymers*, **2010**, *40*.
[4] Rouette H.K., *Encyclopedia of Textile Finishing*, Springer, **2001**.
[5] Li S., Lewis J.E., Stewart N.M., Qian L., Boyter H., Effect of finishing methods on washing durability of microencapsulated aroma finishing, *Journal of the Textile Institute*, **2008**, *99(2)*, p. 177.
[6] Cheng S.Y., Yuen C.W.M., Kan C.W., Cheuk K.K.L., Tang J.C.O., Systematic characterization of cosmetic textiles, *Textile Research Journal*, **2010**, *80(6)*, p. 524.

H. Blas

I. Ferreira

Hélène Blas est ingénieur ENSCP, chef de projets R & D, et **Isabelle Ferreira** est responsable de l'Unité « Matériaux fonctionnels » à la Direction régionale Rhône-Alpes de l'Institut Français du Textile et de l'Habillement*.

* Département R & D, Unité « Matériaux fonctionnels », Institut Français du Textile et de l'Habillement, Avenue Guy de Collongue, F-69134 Écully Cedex.
Courriels : hblas@ifth.org ; iferreira@ifth.org

SPCTS Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface

Unité Mixte de Recherche (Université de Limoges - ENSCI CNRS) - 160 personnes dont 80 permanents - Spécificité et compétences reconnues dans le domaine des Procédés céramiques et de Traitements de surface

✓ **Positionnement thématique unique** dans le paysage de recherche français et européen

✓ Activité au carrefour de la « **science des matériaux** » et du « **génie des procédés** » où **recherche fondamentale** et **recherche finalisée** interagissent étroitement avec pour objectifs majeurs :
- Développer des matériaux aux propriétés améliorées ou spécifiques
- Lever les verrous du passage matériau → objet/dépôt
- Comprendre, modéliser/simuler les mécanismes fondamentaux intervenant dans les différentes étapes de la transformation de la matière - Développer des procédés innovants - pour élaborer des objets/dépôts répondant à un design structure/propriétés
- Caractériser finement les matériaux/objets/dépôts à différentes échelles et évaluer leurs propriétés d'usage

✓ **3 équipes couvrant un vaste champ disciplinaire**
- ❑ Procédés céramiques
- ❑ Procédés de traitement de surface
- ❑ Analyse structurale multi-échelle des matériaux

✓ **Fort partenariat avec le monde industriel**

✓ Acteur majeur du **Pôle de Compétitivité Céramique**

Partenaire, avec XLIM (UMR 7352) du **LabEx ∑-Lim** «Des matériaux et composants céramiques spécifiques aux systèmes communicants intégrés, sécurisés, et intelligents»

Université de Limoges — ENSCI — cnrs

UMR CNRS 7315 – SPCTS
Centre Européen de la Céramique
12, rue Atlantis - 87 068 Limoges Cedex
Tél : 05 87 50 23 03 - Fax : 05 87 50 23 04
www.unilim.fr/spcts
Directeur : Thierry CHARTIER

Les textiles imper-respirants

Florence Dieval et Pierre Viallier

Résumé Cet article expose les mécanismes chimiques et physico-chimiques qui expliquent comment un textile peut être imper-respirant. La propriété de déperlance d'un tissu est définie, puis sont présentés différents types de membranes et leurs traitements permettant d'obtenir ces propriétés de manière optimisée.

Mots-clés **Textiles, imper-respirant, déperlance, tension de surface, membrane microporeuse, apprêt fluoré.**

Abstract **Waterproof-breathable textiles**
This article describes the chemical and physico-chemical properties explaining the waterproof-breathable property of textiles. Deperlency of a fabric is defined and different types of membranes and their treatments to obtain these properties in an optimized way are presented.

Keywords **Waterproof-breathable textiles, deperlency, surface tension, microporous membrane, fluorinated primer.**

Les anciens imperméables

Même si la vie est issue de l'eau, l'homme a toujours cherché à s'en protéger et, lorsqu'il se déplace, il est contraint de porter des vêtements imperméables à l'eau. La peau de l'animal (en général en fourrure) est conçue de telle sorte qu'elle reste sèche sous la pluie : lorsqu'un chien s'ébroue en entrant dans une maison, il évacue de ses poils les gouttelettes d'eau qui n'ont pas mouillé ses poils, recouverts de corps gras.

Il semble que l'emploi du traditionnel coton huilé soit ancien chez les marins, et c'était un « imper-respirant ». On raconte qu'une veste en coton huilé se bonifie en vieillissant : bien sûr, les huiles employées contenaient des insaturés, d'où la « vulcanisation » (les chaînes se réticulent) et une meilleure tenue à l'eau. Par contre, il fallait mieux ne pas les mettre en contact avec d'autres vêtements dans l'armoire pour éviter les taches, raconte-t-on… Nous ajoutons qu'avec les lessives modernes et fréquentes, le coton huilé a peu de chance de rester imperméable. Mais on trouve encore les véritables « barbour® », célèbres imperméables créés vers le début du XX^{e} siècle par la société Barbour, bien que cette marque fasse également des produits beaucoup plus modernes ! On retrouve ce même effet dans les vêtements en laine non dessuintés, par exemple les houppelandes de berger (*figure 1*). Nous allons voir qu'il s'agit de vêtements « déperlants », comme on nomme ce traitement actuellement. Mais avant de parler des réalisations, il faut d'abord exposer le problème et dissiper un certain nombre de malentendus.

La notion d'imper-respirant

Tous ces vêtements n'étaient une protection contre la pluie, surtout une pluie abondante, que pendant un court laps de temps. Ils absorbaient l'eau jusqu'à atteindre un poids insupportable, puis séchaient très lentement. Pourquoi alors avoir recours à des imper-respirants ? Les cirés de protection traditionnels étaient des toiles, souvent en coton, enduits d'une couche de polychlorure de vinyle (PVC). Pour différentes raisons, liées à la nature de ce polymère, la couche de PVC était (et est toujours) relativement épaisse. D'où l'obtention de produits rigides et imperméables à l'eau liquide certes, mais également à l'air et aux gaz en général, donc à l'eau vapeur. Ce qui explique l'emploi du PVC enduit pour les toboggans-canots de survie en avions, piscines gonflables, etc.

Figure 1 - Berger en houppelande, un vêtement déperlant !

Avec l'utilisation de ce type de vêtement, on se trouvait donc rapidement dans une sorte d'enceinte confinée. En outre, la toile enduite, en contact avec l'extérieur, est souvent froide par rapport à la peau. L'humidité présente dans l'enceinte va donc se condenser à l'intérieur du vêtement et l'on va se retrouver dans de l'eau liquide. Le rêve est donc que la vapeur d'eau produite par notre peau puisse s'évacuer à l'extérieur du vêtement, ce qui impose une perméabilité aux gaz en théorie (nous verrons que l'on peut faire autrement). Dans le même temps, l'utilisateur veut que l'eau de l'extérieur (la pluie le plus souvent) ne puisse pas traverser la couche protectrice. Pour ajouter à la difficulté, il souhaite également que le vêtement soit « coupe-vent ». Cette action est facile à comprendre : si l'air extérieur arrive sur votre peau avec un échange suffisant, il va évaporer l'eau présente à la surface, provoquant un refroidissement lié à la consommation de la chaleur latente de vaporisation de cette eau ; l'air sécherait donc, mais en même temps, nous aurions froid. Malheureusement, une membrane qui ne laisse passer les gaz que dans un sens n'existe pas.

On entend également, pour les membranes imper-respirantes, une explication particulièrement erronée : la molécule de vapeur d'eau serait plus petite que la molécule d'eau

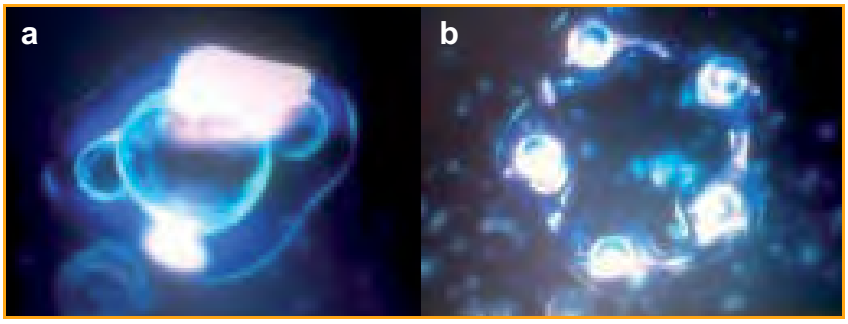


Figure 2 - a) Molécule d'eau, diamètre ≈ 0,15 nm ; b) Micro-cluster avec environ quatre à huit molécules d'eau (http://giewasser.ch/francais/index.htm).

liquide ! Laissons cette explication ainsi que les dessins associés à la télévision, et ne confondons pas molécule d'eau et goutte d'eau. Ce qui est en revanche vrai est que l'eau, liquide très polaire, a tendance à se grouper en paquets de molécules nommés « clusters » ou « icebergs » (voir *figure 2*). Cependant, même dans l'eau liquide, il y a une probabilité non nulle de rencontrer des molécules isolées qui vont enrichir la phase vapeur, et réciproquement.

Un autre point à connaître est le potentiel chimique de la vapeur d'eau : $\mu = \mu_0 + RT \ln(P/P_0)$, où P_0 est une pression de référence (1 bar par convention) et μ_0 le potentiel chimique standard. Supposons que l'extérieur soit saturé d'eau (il pleut), alors $P/P_0 = 1$, et donc $\mu = \mu_0$. Si maintenant nous sommes à la même température sous le vêtement (une membrane n'est jamais épaisse et très isolante) et que $P/P_0 < 1$ (puisque sec, μ derrière la membrane est plus petit que μ_0 extérieur), alors, à moins de défier la thermodynamique, l'eau ne sortira pas, même à l'état de vapeur. Un vêtement avec membrane respirante doit donc être conçu de telle sorte qu'il y ait une zone sèche entre la membrane et l'extérieur (*figure 3*). Par contre, si l'eau ruisselle sur la membrane, la vapeur ne va pas sortir.

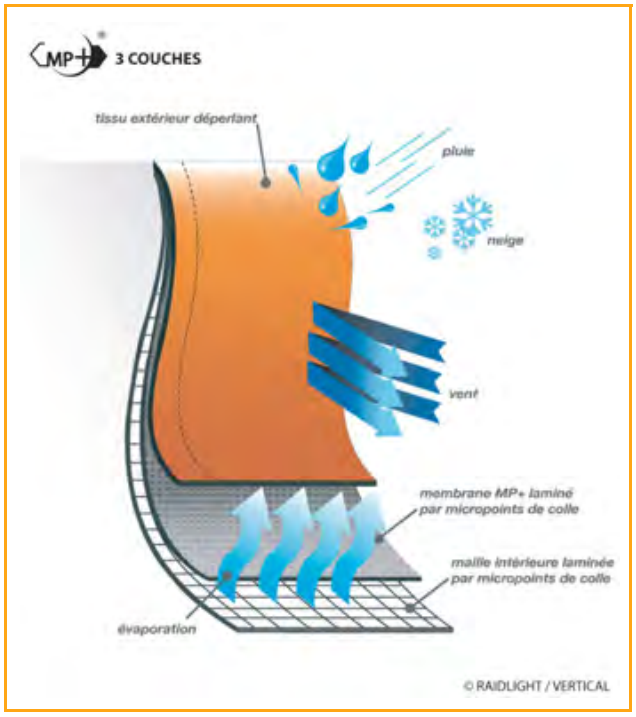


Figure 3 - Membrane imper-respirante (www.mp-plus.info).

Les tissus déperlants

Qu'est-ce qu'un tissu déperlant ? Tout simplement, la goutte d'eau déposée sur ce type d'étoffe ne va pas s'étaler mais va « rouler » sur le textile. Pour comprendre ce phénomène, un petit rappel de physique va tout éclaircir.

Partons de l'énergie de surface, parfois appelée « tension de surface » : il s'agit de l'énergie nécessaire à créer pour agrandir une interface ; par exemple, pour étaler un liquide, cette énergie de surface γ est évidemment fonction des deux milieux séparés par l'interface. Ainsi, γ_{la} est l'énergie de surface de l'interface liquide/air, γ_{sa} celle de l'interface solide/air et γ_{sl} celle de l'interface solide/liquide.

Considérons l'interface de la goutte liquide posée sur un solide (*figure 4*). L'équilibre des forces à cette interface s'écrit :

$$\gamma_{la} \cos\theta + \gamma_{sl} = \gamma_{sa}$$

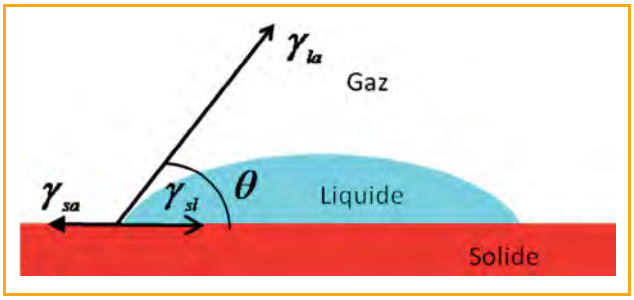


Figure 4 - Mouillage partiel du solide par le liquide.

Si $\theta = 180°$, situation idéale, la goutte ne mouille absolument pas. Au contraire, si $\theta = 0°$, on a un mouillage complet.

Un traitement déperlant a pour but d'obtenir un angle θ grand. Pour ce faire, nous avons la chance que l'eau ait une tension de surface élevée, environ égale à 20 °C à 70 mJ/m^2.

En outre, γ_{sl} est l'énergie à l'interface de deux milieux condensés, et donc, en général : $\gamma_{sl} << \gamma_{sa}$. À noter qu'on néglige souvent d'écrire le a en indice : γ_{sa} est noté γ_s et γ_{la} est noté γ_l.

L'équation de l'équilibre des forces à l'interface montre que plus γ_s est petit, moins le liquide mouillera le solide, surtout si γ_l est grand (voit *tableau* p. 48).

Une règle très simplifiée dit que pour ne pas mouiller, un liquide doit avoir une tension de surface supérieure à celle du solide sur lequel il est susceptible de s'étaler.

Pour diminuer la tension de surface du solide, nous allons étaler sur sa surface un produit de très petite tension de surface, par exemple une paraffine ($\gamma_{sl} = 30$m J/m^2). C'est la technique du coton huilé.

Par contre, il faut se souvenir que cette technique ne peut fonctionner qu'avec des toiles très serrées, car il ne faut pas qu'à la moindre pression exercée sur la goutte d'eau, celle-ci traverse le tissu. Pour un trou cylindrique par exemple, cette pression est facilement calculable grâce à un appareil nommé le « Schmerber », dont le principe est de mesurer la pression à partir de laquelle l'eau passe à travers le tissu (*figure 5*).

L'équation de la capillarité (*figure 6*) montre bien que plus le rayon du tube *r* est petit avec un $\cos\theta$ négatif, plus la pression Schmerber sera élevée ; par contre, s'il y a mouillage, *i.e.* $\cos\theta > 0$, l'inverse se produit.

Propriétés de surface pour quelques tissus (M : mouillage ; NM : pas de mouillage).

	γ (dynes/cm)	Tissus microfibre PET/ traitement déperlant fluoré	Tissus PET/ traitement déperlant fluoré	Tissus coton/PET traitement déperlant fluoré	Tissus coton/PET Scotchguard™
Éther	17,0	M	M	M	M
Acétate d'éthyle	20,2	M	M	NM	NM
Acétone	23,7	M	NM	NM	NM
Cyclohexane	24,8	M	NM	NM	NM
Chloroforme	27,1	NM	NM	NM	NM
Toluène	28,1	NM	NM	NM	NM
Acétone (50 %)	29,5	NM	NM	NM	NM
Styrène	31,6	NM	NM	NM	NM
Acide acétique (70 %)	34,4	NM	NM	NM	NM
Acide formique	37,0	NM	NM	NM	NM
Acétone (25 %)	40,7	NM	NM	NM	NM

Ajoutons un dernier point : on va déposer des gouttes sur le tissu, donc au maximum quelques millimètres d'eau, mais cette eau percute le tissu avec une certaine énergie cinétique. En outre, avec nos mouvements, nous allons frotter un tissu sur un autre, appliquant donc une pression sur l'eau. Ainsi, pour un vêtement de protection, une pression Schmerber plus petite que 2000 mm d'eau est faible. Notons que la valeur en mm équivaut à la hauteur de la colonne d'eau (en millimètre) que peut supporter l'étoffe sans que l'eau passe à travers (1 Schmerber = 1 mm de colonne d'eau). La pression moyenne de l'eau de pluie varie de 1 000 à 2 000 Schmerber. Les membranes de référence du marché ont en général un indice Schmerber supérieur à 10 000.

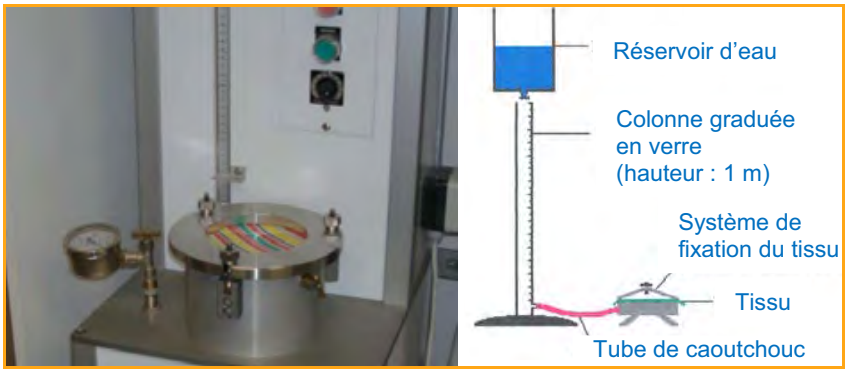


Figure 5 - Appareil de mesure Schmerber.

Lorsque la porosité est fixée en dimension, comment faire croître cette hauteur d'eau ? : en diminuant θ. Pour atteindre ce but, nous devons donc diminuer γ_s bien en dessous de la valeur obtenue avec une paraffine. Précisons qu'actuellement, le corps gras insaturé est souvent remplacé par un polydiméthylsiloxane (PDMS) (*figure 7*), que l'on réticule pour le rendre solide au lavage.

Les apprêts fluorés

Les apprêts fluorés sont mis sur le tissu extérieur pour une meilleure protection. Le *tableau* ci-dessus nous a clairement montré qu'une substance semblait très intéressante : le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Malheureusement, la physico-chimie de ce polymère fait que l'on ne peut pas en enduire un textile avec les techniques disponibles, contrairement à ce que l'on fait avec les métaux pour produire les instruments de cuisine. On peut toutefois greffer un chaînon fluoré sur un polymère destiné à enduire du textile. Un des plus anciens traitements de cette famille est le Scotchguard™ avec l'acrylate fluoré (*figure 8*).

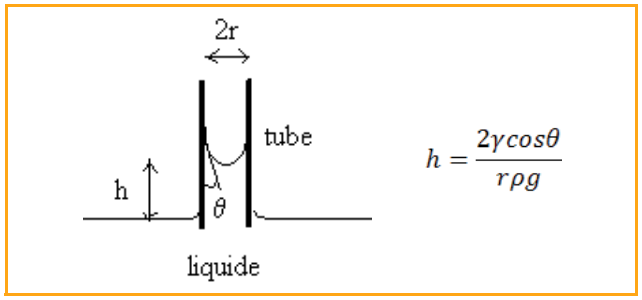


Figure 6 - Loi de Jurin.
h : hauteur d'ascension du liquide due à l'effet de capillarité ; γ : tension superficielle du liquide ; θ : angle de raccordement entre le liquide et la paroi du tube ; ρ : masse volumique du liquide ; *r* : rayon du tube ; *g* : accélération de la pesanteur.

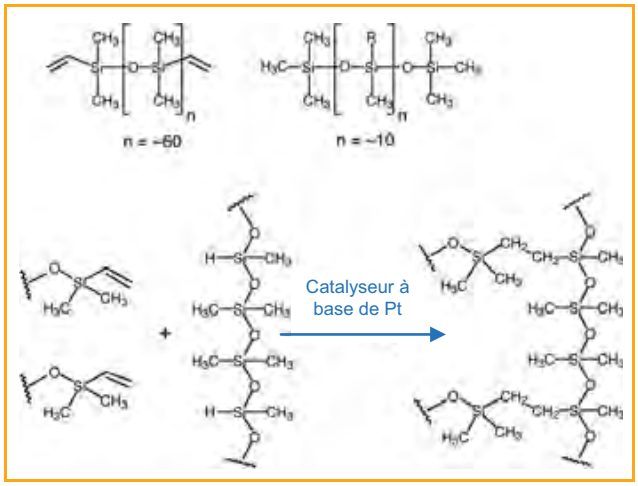


Figure 7 - Polydiméthylsiloxane (PDMS) avec R = CH_3 (généralement) ou H (parfois).

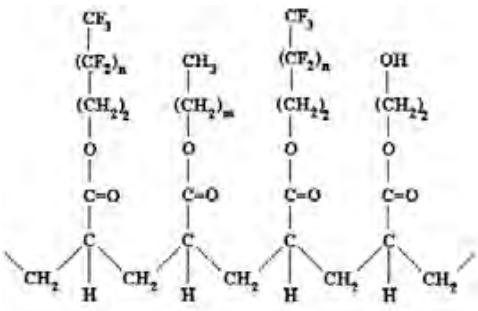


Figure 8 - Acrylate fluoré.

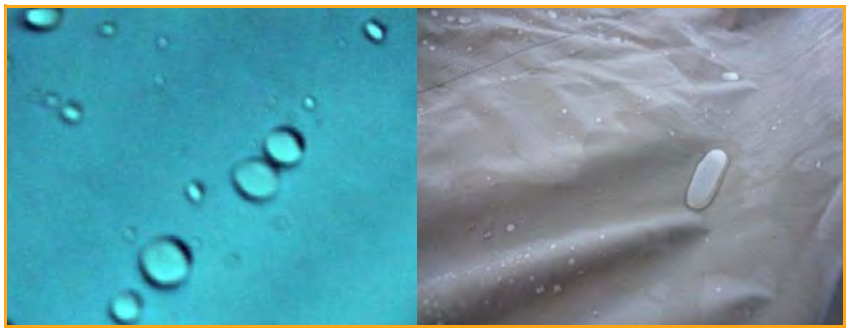


Figure 9 - Gouttes d'eau sur un tissu déperlant.

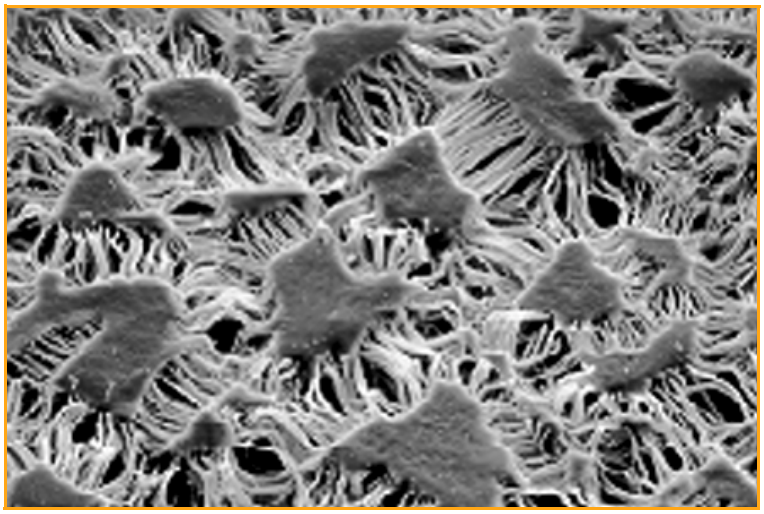


Figure 10 - Membrane PTFE. La taille des îles est d'environ 10 µm.

Dans l'espace, cette molécule a d'un côté les chaînons fluorés, de l'autre les groupes polaires. Ces derniers vont lui permettre de s'adsorber sur la fibre de cellulose par exemple. Il reste un détail : pour obtenir la dispersion avec laquelle nous allons traiter le tissu, nous devons prendre un agent dispersant volatil, sans quoi il restera sur le tissu. Correctement traité, un tel tissu a une tension de surface de l'ordre de 25 mJ/m^2.

Pour mesurer l'efficacité du traitement, on emploie la technique de mesure de l'AATCC (American Association of Textile Chemists and Colorists). En effet, un tissu n'est pas une surface plane et il est donc fort difficile de faire une mesure d'angle de goutte sur le textile. On va donc disposer successivement des gouttes de cinq liquides de tensions de surface décroissantes : dès que l'on atteint celui pour lequel la goutte s'étale, on obtient une cotation de la déperlance (voir le *tableau*).

Ce sont ces produits que l'on emploie pour faire des canapés et des nappes antitaches. Ils sont efficaces mais résistent mal au vieillissement. Le problème a été beaucoup étudié. D'abord, lors des opérations d'entretien, on a tendance à laisser des tensioactifs et on en redépose souvent en fin de lavage sous l'appellation d'adoucissant. En outre, il semble que lors du lavage, l'orientation des chaînons fluorés peut se modifier. Ces chaînons fluorés, très hydrophobes, sont mis en contact avec de l'eau pendant la lessive. Pour se disperser autour d'eux, l'eau doit rompre des liaisons hydrogène. Or, cette rupture coûte de l'énergie. Les chaînons fluorés mobiles vont donc se réorganiser en quittant l'extérieur de l'étoffe. Cependant, l'acrylate, surtout réticulé, ne se dissout pas dans l'eau. Pour réorienter les produits, il suffit de les traiter à chaud en atmosphère sèche. Cette réorientation des chaînons fluorés se produit aussi très lentement à l'atmosphère, qui est souvent humide : c'est ainsi qu'un canapé antitache perd de son efficacité. Mais il la retrouvera après un repassage à sec. Par contre, la taille des pores entre fibres peut être bien trop grande pour avoir une pression Schmerber de l'ordre de 8 100 mm d'eau ; d'où l'idée des membranes imper-respirantes pour diminuer la taille des vides entre fibres.

Les membranes imper-respirantes

Les cirés anciens étaient des textiles recouverts d'une enduction relativement épaisse en PVC (des articles encore plus anciens étaient enduits en caoutchouc naturel). Ces enductions étaient globalement imperméables à l'air et à la vapeur d'eau, transformant l'utilisateur en éponge imbibée de sueur. Mais si l'on désire que l'eau sorte, on veut également que le vent glacial qui nous frappe soit arrêté : il faut donc une porosité très faible et si possible « tortueuse ». Or, un coupe-vent va également ralentir la diffusion de la vapeur d'eau, qui est un gaz comme un autre.

Plusieurs techniques sont envisageables (et commercialisées) :

- Les membranes continues sans trou, mais dont les macromolécules qui les constituent ont des groupements hydrophiles grâce auxquels l'eau pourra diffuser d'une face à l'autre de la membrane. Comme toujours évidemment, ceci ne fonctionne que si l'on a de l'eau sur la face interne et une zone sèche à l'extérieur. C'est pourquoi la membrane est toujours recouverte côté externe par une étoffe traitée hydrophobe et déperlante donc serrée, autrement il n'y aurait pas diffusion de l'eau interne vers l'extérieur, le potentiel chimique de l'eau étant égal sur chaque face de la membrane. Telle que nous venons de la décrire, la cellulose, *i.e.* le papier, ferait une excellente membrane. Or la cellulose, outre qu'elle absorbe et peut certes transporter l'eau, perd toute résistance mécanique et surtout va garder l'eau absorbée en raison de la création de liaisons hydrogène fortes eau-cellulose, et de la création d'entropie en zone amorphe avec le mélange eau-cellulose.

On va donc employer une membrane conçue dans un matériau hydrophobe. Il existe plusieurs membranes de ce type : la plus connue est un copolymère polyéthylène téréphtalate (PET)-polyéther. Le PET est parfaitement hydrophobe, il a peu de groupes hydrophiles et la membrane garde ses

propriétés mécaniques, même dans l'eau. Dans la même catégorie de produits, on rencontre des membranes en polyuréthane porteur de groupes hydrophiles.

Il existe de nombreuses membranes de ce type dites « respirantes », mais leur perméabilité à l'air est très faible, voire nulle. Par contre, une certaine quantité d'eau peut migrer d'une face à l'autre de la membrane. Il faut cependant ajouter que les membranes hydrophiles peuvent se « tartiner » de mouillant et elles risquent alors de très mal fonctionner puisque cette couche superficielle de mouillant va bloquer une couche d'eau adsorbée à la surface de la membrane.

- À côté de cette famille de membranes, on trouve les produits contenant des micropores. Étant poreux, ils ne doivent pas être mouillés par l'eau afin que la pression statique nécessaire à faire pénétrer l'eau au travers de ces membranes soit élevée. C'est pour cette raison que le produit le plus utilisé dans cette famille est le PTFE qui, correctement étiré, est microporeux, mais suffisamment finement et tortueux dès que l'épaisseur est suffisante pour être coupe-vent. En outre, le PTFE a une tension de surface faible, de telle sorte qu'il n'est pas mouillé par l'eau (*figure 10*).

Au contraire, les revêtements PTFE sont pratiquement toujours perméables aux molécules gazeuses quoique l'on fasse, ce qui pose des problèmes de corrosion sur les vannes industrielles revêtues de PTFE, ce défaut devenant un avantage pour une membrane imper-respirante.

Le problème du PTFE est la relative fragilité de cette membrane. Tous les fabricants vous diront néanmoins que leur membrane respire. Cela n'est pas exact. Certes, les membranes microporeuses ont en théorie une perméabilité à l'air supérieure à celle des membranes de la première famille. Mais elles sont toujours « coupe-vent » et le débit d'eau évacuée par le complexe étoffes-membrane est toujours très loin de ce qui est nécessaire pour éliminer totalement l'eau dégagée par un homme en plein effort. Dans le cas contraire, elles ne seraient pas coupe-vent.

Remarquons que ce que l'on demande aux vêtements n'est pas réellement possible : coupe-vent veut dire nous coupant des mouvements d'air qui feraient évaporer l'eau, et respirant veut dire perméable aux gaz. Il faut donc toujours jouer sur un compromis qui sera plus ou moins décevant mais toujours mieux que rien ou que l'enduction des anciens cirés.

Il faut également noter que pour s'ajouter à ce problème le fait que l'on dispose souvent sous la membrane un sous-vêtement en coton. Ce vêtement offre un très bon confort au début car il adsorbe l'eau en formant des liaisons hydrogène avec les hydroxyles OH de la cellulose. Mais cette adsorption va également diminuer le potentiel chimique de l'eau tant que l'on n'est pas saturé. Son évacuation à travers la membrane va donc être retardée par le coton.

La conclusion est donc que le polyester, toujours imprégné d'agents mouillants (dès la fabrication, le PET est imprégné de mouillants) est sans doute bien préférable en sous-vêtement. C'est d'ailleurs ainsi que sont conçus les vêtements de sportifs pour favoriser l'évacuation de la sueur. Mais les idées préconçues ont la vie dure.

On peut faire des membranes microporeuses avec d'autres matériaux que le PTFE mais elles auront toujours une tension de surface plus élevée, donc elles se mouilleront plus facilement, même si certaines fonctionnent relativement bien. Faut-il encore préciser que pour obtenir un bon toucher, on a tendance à ajouter à chaque lessive un assouplissant qui est riche en agents mouillants et souvent en ammoniums quaternaires comme anticryptogamiques* qui rendent hydrophile la surface extérieure du complexe étoffes-membranes, quand ce n'est pas la surface de la membrane ; d'où l'obtention de résultats décevants.

Conclusion

Le rêve de l'imper-respirant est toujours présent, d'autant que le marketing nous en parle, en montrant une molécule d'eau qui grossit en devenant liquide d'après les publicitaires.

En pratique, ce rêve est inaccessible car si l'air circule très facilement, l'eau pourra pénétrer dans le textile si l'extérieur du vêtement est mouillé : le clapet anti-retour n'a pas encore été inventé dans ce domaine. Le résultat sera toujours un compromis, certes meilleur que celui d'une enduction PVC pour le confort du porteur, mais la respirabilité sera toujours bien plus faible que ce que l'on souhaiterait pour éviter toute condensation dans le vêtement, surtout lors d'un effort.

Note et références

* *Anticryptogamique* : qui permet de lutter contre les champignons et les végétaux cryptogames, c'est-à-dire dont les organes de la fructification sont peu apparents ou cachés tels que les mousses, les fougères ou les lichens.

– Träubel H., *New materials permeable to water vapour*, Springer, **1999**.
– van Parys M., *Coating Eurotex*, Guimares, Portugal, **1994**.
– Baxter S., Cassie A.B.D., The water repellency of fabrics and new water repellency test, *J. Textile Inst.*, **1945**, *36*, p. T67.
– van Roey M., Water resistant breathable fabrics, *Journal of Coated Fabrics*, **1991**, *21*, p. 20.

Florence D ieval et **Pierre Viallier** sont professeurs à l'Université de Haute-Alsace, Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles de Mulhouse (LPMT)*.

* Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles de Mulhouse, EA 7189 CNRS/UHA, Université de Haute-Alsace, 11 rue Alfred Werner, F-68093 Mulhouse Cedex.
Courriels : p.viallier@uha.fr ; florence.dieval@uha.fr.

Fonctionnalisation imper-respirante des textiles par matériau silicone

Sophie Schneider et Bertrand Bordes

Résumé Cet article décrit la technologie advantex™ qui utilise des silicones pour encapsuler les fibres textiles et ainsi leur conférer des propriétés imper-respirantes de longue durée.
Mots-clés **Textiles, silicone, advantex™, encapsulation, imper-respirant.**

Abstract **Waterproof-breathable functionalization of textiles by silicone material**
This article describes advantex™ technology, which uses silicones to encapsulate the textile fibres, giving them long term waterproof-breathable properties.
Keywords **Textiles, silicone, advantex™, encapsulation, waterproof-breathable.**

Deux techniques sont employées pour imperméabiliser le tissu des vêtements de ski. La plus performante utilise la fonction imper-respirante des silicones. Le silicone est en effet une solution de longue durée qui gaine la fibre à l'intérieur du tissage et protège le vêtement contre le risque d'abrasion, en plus de le rendre très doux et souple au toucher… Il donne une impression presque sensuelle !

Bluestar Silicones (voir *encadré*) est encore le seul acteur sur le marché à proposer une technologie silicone de ce type, avec sa solution advantex™ [1]. Commercialisée avec succès depuis début 2006, la technologie advantex™ est le fruit d'une collaboration unique entre professionnels des vêtements techniques de montagne et chimistes. Les textiles qui l'utilisent associent protection durable contre les intempéries, légèreté et liberté de mouvement dans les conditions les plus extrêmes, grâce à une technologie unique pénétrant au cœur de la fibre.

Au-delà des applications actuelles dans le domaine des sports de montagne (*figure 1*), cette technologie offre de nouvelles solutions dans l'ensemble des applications outdoor, le médical ou les vêtements professionnels [2].

© Fotolia/Walter Luger.

Figure 1 - Les textiles imper-respirants trouvent une application de choix dans les sports de montagne tels que le ski.

Les silicones

Le silicium, matière première principale des silicones, n'existe pas à l'état naturel ; il est obtenu par réduction du quartz (sable) à haute température. La chimie permet de transformer le silicium en silicones au moyen de différentes étapes de production et de transformation. Ce processus commence dans les usines de Bluestar Silicones « amont » (à Roussillon en France par exemple) où le silicium réagit avec du chlorure de méthyle, pour obtenir des chlorosilanes dont certains sont transformés en siloxanes (*figure 2*).

Les siloxanes sont acheminés dans les usines « aval » (Saint-Fons en France par exemple) pour être transformés. Les familles de siloxanes possèdent des particularités et des propriétés multiples. Suivant les conditions de fabrication et

Qui est Bluestar Silicones ?

Bluestar Silicones est un concepteur et fabricant mondial et intégré de silicones avec un chiffre d'affaires de 600 millions d'euros et des sites de fabrication dans toutes les régions du monde. Avec plus de cinquante ans d'expertise dans les silicones, cette société offre une gamme complète de produits silicones dans les domaines de l'anti-adhérence, des élastomères de spécialité, des produits pour la santé, des fluides de spécialités, des émulsions et des résines.
• www.bluestarsilicones.com

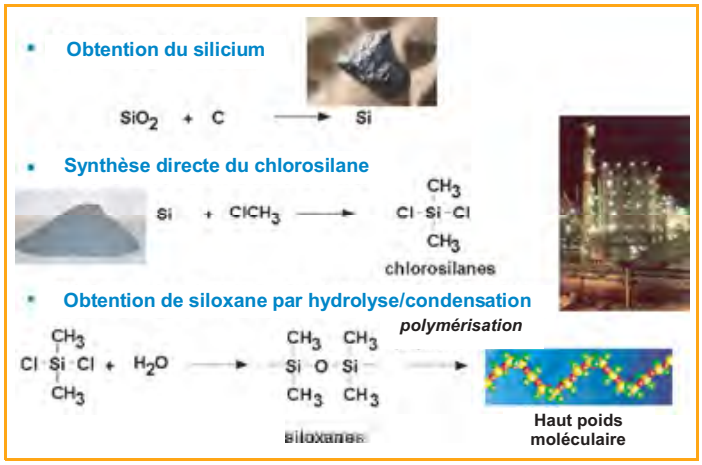


Figure 2 - La synthèse des silicones.

de formulation, les produits obtenus sont considérablement variés et conduisent à des états physiques allant des fluides aux élastomères, en passant par des produits visqueux. Les liaisons entre le silicium et l'oxygène pour former le squelette des macromolécules confèrent aux silicones des propriétés comme la résistance aux solvants et à des conditions physiques extrêmes (température, pression…) et les placent au rang des polymères à hautes performances. Un simple exemple : les silicones sont couramment utilisés en aérospatiale, tant sur les lanceurs que dans les satellites ou navettes.

En plus de ses propriétés volumiques remarquables, le silicone présente des propriétés de surface exceptionnelles grâce à sa structure moléculaire. En effet, ses groupements méthyles adoptent une configuration de type « parapluie » en s'orientant vers l'extérieur, rendant ainsi la surface extrêmement hydrophobe. Le silicone présente une énergie de surface très basse, de l'ordre de 20 mJ/m², qui induit un effet déperlant remarquable. Ce caractère est l'une des clés de son emploi dans la technologie advantex™ (*figure 3*).

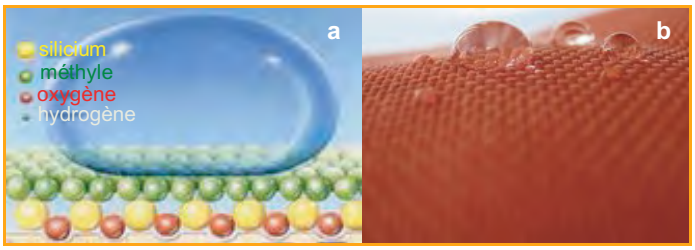


Figure 3 - a) Effet parapluie des silicones ; b) une goutte d'eau sur un textile advantex™.

Le silicone apporte également une élasticité et une souplesse accrues permettant une liberté de mouvement et une sensation de confort. Là encore, nous pouvons illustrer de telles propriétés du silicone par son emploi dans le domaine du « personal care » où il apporte douceur et toucher soyeux.

Encapsulation des fibres

La technologie advantex™ est basée sur une technologie silicone brevetée. Elle repose sur une formulation complexe désignée pour l'application finale et sur un procédé innovant. L'association formulation/procédé permet de réaliser un traitement à cœur du textile par gainage de chaque fibre élémentaire (*figure 4*).

Les constituants de la formulation chimique de la technologie advantex™ ont tous un rôle bien déterminé qu'il est possible de schématiser par des couches successives sur la fibre après traitement. La première couche dite couche d'adhésion permet de faire le lien entre la fibre textile et le traitement déperlant. Elle a un rôle essentiel en termes de durabilité du traitement. La seconde couche, la couche de réticulation, est le « cœur » du silicone. Enfin, la couche extérieure correspond à la couche qui apporte la fonctionnalité d'hydrophobie (*figure 5*). Ce schéma ne doit pas prêter à confusion, le traitement est bien réalisé par imprégnation en une seule passe. Nos équipes de R & D en jouant sur des paramètres tels que les interactions spécifiques entre le support et la formulation, ainsi que la miscibilité entre les constituants lors de la mise en œuvre ont su développer ces différentes fonctionnalités.

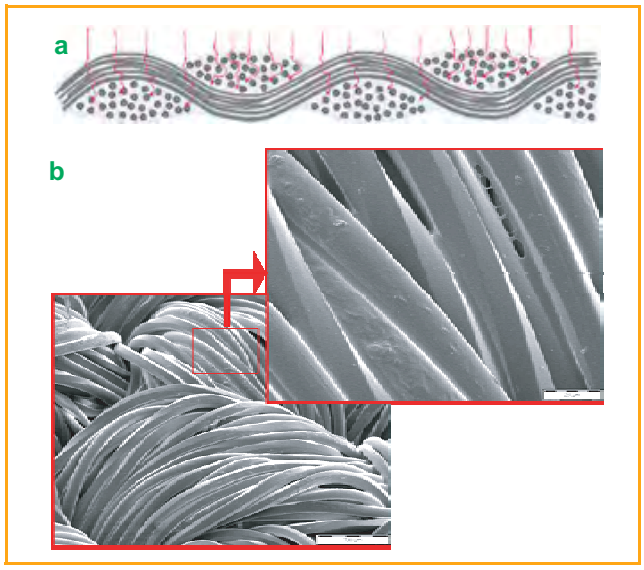


Figure 4 - a) Imprégnation à cœur du textile par le traitement advantex™ et b) photographies au microscope électronique à balayage de fibres encapsulées advantex™.

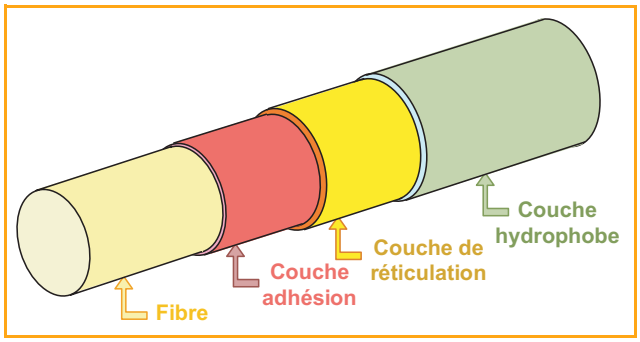


Figure 5 - Schéma du gainage de la fibre textile par les différents constituants de la formulation advantex™.

Les paramètres de traitement sont donc des éléments essentiels pour l'obtention de la performance. En effet, des réactions chimiques ont lieu dans la couche de réticulation et aux interfaces de chaque couche, et sont activées lors du traitement thermique à haute température (80-150 °C).

Quand la performance naît au cœur de la fibre, elle dure plus longtemps…

La déperlance caractérise la surface d'un textile sur laquelle l'eau va glisser sans pénétrer. Cette caractéristique est quantifiée en utilisant la norme NF EN 24 920 décrivant le « Spray-Test » : la surface du textile à tester est placée sur un plan incliné à 45° et 250 mL d'eau sont pulvérisés *via* une douchette. L'observation visuelle du textile après cet arrosage simulant la pluie permet d'attribuer une note de 5 (parfaitement déperlant, le textile reste sec) à 0 (le textile est complètement mouillé).

La technologie advantex™ permet d'obtenir une note au Spray-Test de 5, mais également de maintenir cette note à un niveau très élevé (*figure 6*). En effet, les agressions liées à l'utilisation (abrasion sèche, abrasion humide) et aux lavages, au contraire de beaucoup d'autres solutions, ne détruisent pas le gainage de silicone sur la fibre. La performance de déperlance est ultra-durable.

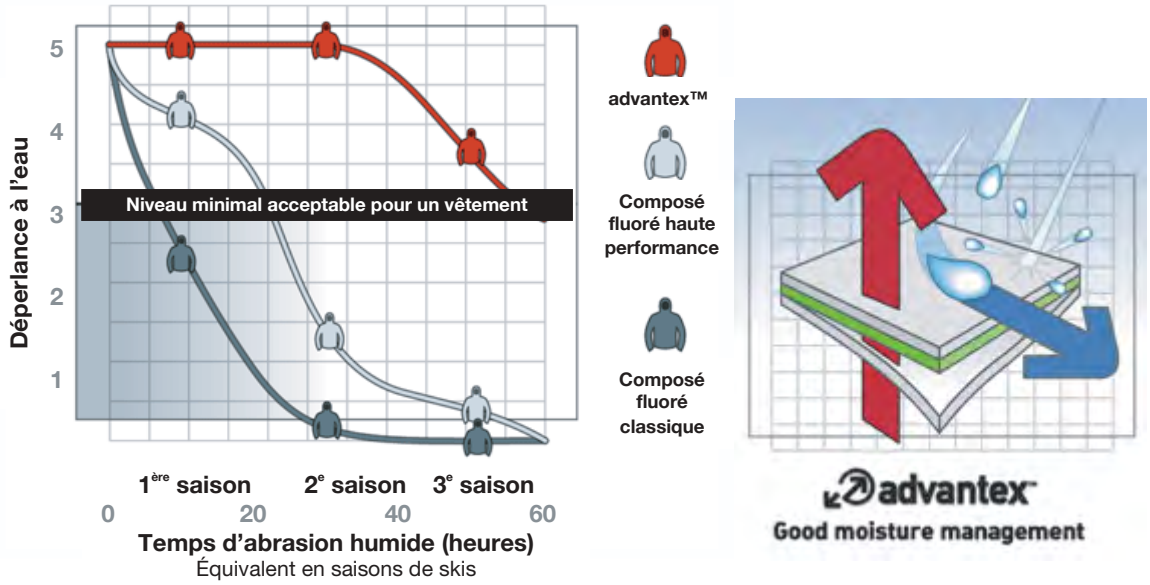


Figure 6 - Déperlance en fonction de l'abrasion humide qui permet de simuler les agressions subies par le vêtement au cours des saisons de ski.

Cette déperlance durable permet en complément de maintenir la respirabilité du textile (capacité à évacuer la vapeur d'eau, transpiration) en empêchant le textile de se gorger d'eau. La performance obtenue grâce à cette technologie est l'imperméabilité à l'eau liquide provenant de l'extérieur en combinaison avec une haute perméabilité à la vapeur d'eau provenant de l'intérieur. Il est à noter que cette technologie permet d'atteindre des niveaux remarquables de colonne d'eau de l'ordre de 20 m (le textile soumis à une pression d'eau de 20 m reste imperméable).

En plus des applications actuelles pour les activités de sports de montagne [2], la technologie advantex™ va créer de nouvelles solutions dans le domaine des vêtements de loisir, médicaux ou encore professionnels.

Références

[1] www.advantex-textiles.com
[2] www.lyon-communiques.com/communique.php?id=43976

S. Schneider

Sophie Schneider est responsable du laboratoire R & D Fluides de Spécialité et **Bertrand Bordes** est « global business leader – Textile Coating » chez Bluestar Silicones*.

* 21 avenue Georges Pompidou, F-69486 Lyon Cedex 03.
Courriels : bertrand.bordes@bluestarsilicones.com ; sophie.schneider@bluestarsilicones.com

Les textiles photocatalytiques

Jean-Marie Herrmann

Résumé Cet article rappelle tout d'abord les principes fondamentaux de la photocatalyse hétérogène basée sur le dioxyde de titane irradié sous UV ainsi que les principales réactions réellement photocatalytiques : oxydation ménagée et sélective des hydrocarbures en molécules carbonylées ; oxydations totales (minéralisations) réalisées dans l'eau (pesticides, colorants, produits toxiques…) ou dans l'air (humide) avec élimination des composés organiques volatils (COV), des odeurs et des polluants gazeux ; et réactions de désinfection dans l'air et l'eau avec élimination de bactéries, virus, micro-organismes, etc. Les textiles, utilisés comme supports de TiO_2, deviennent alors « photocatalytiques » en présence de la lumière du proche UV, artificiellement fournie par des lampes UV-visible ou naturellement collectée du Soleil (4 à 5 % du spectre solaire total). On obtient ainsi des textiles autonettoyants, anti-odeurs, antibactériens, désinfectants et sans trace visible du dépôt submicronique de TiO_2, avec le grand avantage d'être actifs autour de la température ambiante (de - 40 à + 80 °C).

Mots-clés **Textiles, photocatalyse, purification air et eau, désinfection, matériaux autonettoyants.**

Abstract **Photocatalytic textiles**
The present article recalls the fundamentals of heterogeneous photocatalysis based on UV-irradiated titania and the main types of true photocatalytic reactions: selective mild oxidation reactions of hydrocarbons into carbonyl-containing molecules; total oxidation reactions in presence of water or humid air leading to the purification of water (elimination of pesticides dyes, toxics) and of air (elimination of volatiles organic compounds' odors, gaseous pollutants), as well as to disinfection of both media (killing of bacteria, virus, microorganisms…). When textiles are used as supports for submicronic titania deposits, they become "photocatalytic" under activation by UV-A light, either artificially produced by UV-visible lamps or naturally harvested from sunlight (with the use of 4-5% of the total solar spectrum). Textiles obtained are self-cleaning, anti-odors, anti-bacterial, disinfecting, without any visible trace of the submicronic deposited titania and with the great advantage of being photoactive around room temperature (from - 40 to 80°C).

Keywords **Textiles, photocatalysis, air and water purification, disinfection, self-cleaning materials.**

La photocatalyse hétérogène est une science récente, née en partie à Lyon dans les années 1960 avec le professeur S.J. Teichner. Le qualificatif « hétérogène » signifie que le catalyseur est solide tandis que le milieu fluidique où il travaille peut être soit gazeux soit liquide (il peut être aqueux). Nous verrons les principes fondamentaux de la photocatalyse, ses applications environnementales et dans le domaine des textiles.

Qu'est-ce que la photocatalyse ? [1-2]

Principes fondamentaux

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique thermodynamiquement possible et cinétiquement très lente, voire impossible. Un catalyseur solide est soumis à la règle du génie chimique en cinq étapes : 1) transfert des réactifs dans la phase fluide (liquide ou gazeuse), 2) adsorption des réactifs à la surface du catalyseur, 3) réaction en phase adsorbée (à la surface du catalyseur), 4) désorption des produits finals, et 5) évacuation de ces produits.

La photocatalyse consiste à activer le solide avec de la lumière adaptée, et non plus par apport de chaleur. On active le solide qui est exclusivement le dioxyde de titane TiO_2 sous sa forme anatase par des photons, et non plus par des phonons[(1)]. L'activation photonique consiste à exciter un électron dit de la « bande de valence », c'est-à-dire appartenant aux anions O^{2-}, et de le faire passer par effet quantique dans la « bande de conduction » de plus haute énergie qui est relative aux cations Ti^{4+}, à travers une « zone interdite » dite bande interdite E_G « gap ». Le solide est devenu photoconducteur à la condition que l'énergie photonique hν soit supérieure ou égale à E_G :

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e_{BC}^- + h_{BC}, (h\nu \geq E_G) \quad (1)$$

Pour TiO_2 avec E_G = 3,2 eV, on est contraint de travailler dans le proche UV (UV-A, 300 ≤ λ ≤ 400 nm). Le départ d'un électron de la bande de valence y crée un « trou » h^+ (« hole »), lacune électronique, de charge positive ($h^+ = |e^-|$), facilement comblée par un électron libre et qui se comporte comme une véritable charge positive virtuelle par saut en sens inverse d'un électron, de trou en trou. C'est le trou h^+ qui est réellement l'espèce oxydante fondamentale en photocatalyse. Un réactif D à caractère donneur cède un électron au solide en comblant un trou h^+ :

$$D + h^+ \rightarrow D^+$$

À l'opposé, l'autre réactif A doit avoir un caractère accepteur d'électron :

$$A + e^- \rightarrow A^-$$

Les réactifs ionosorbés A^- et D^+ réagissent ensuite dans des mécanismes réactionnels plus ou moins complexes. En général, à l'air ambiant, A est l'oxygène moléculaire O_2 :

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\circ -}{}_{(ads)}$$

Toute l'efficacité d'un photocatalyseur est basée sur l'absence de la recombinaison électron-trou qui fait dégénérer l'énergie noble UV en chaleur :

$e^- + h^+ \rightarrow N + Q$ (N : centre neutre ; Q : chaleur).

Réactions photocatalytiques

Les réactions photocatalytiques sont nombreuses et toutes basées initialement sur l'équation (1) : réactions d'oxydation ménagée et sélective des alcanes, alcènes, hydrocarbures aromatiques substitués, production d'hydrogène…, et dégradation totale des produits organiques dans l'air et dans l'eau. L'oxydation ménagée est applicable en chimie fine et n'a lieu qu'en milieu anhydre avec l'oxygène de l'air [1-2]. Pour les réactions d'oxydation totale qui concernent les applications environnementales, la présence d'eau (ou d'air humide) est indispensable ! Le mécanisme réactionnel d'oxydation totale d'un composé organique R-H est le suivant :

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+ \ (h\nu \geq E_G) \quad (1)$$

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\circ -} \quad (2)$$

$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^- \quad (3)$$

$$OH^- + h^+ \rightarrow OH^\circ \quad (4)$$

$$O_2^{\circ -} + H^+ \rightarrow HO_2^\circ \quad (5)$$

$$2\ HO_2^\circ \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (6)$$

$$H_2O_2 + [TiO_2 + h\nu] \rightarrow 2\ OH^\circ \quad (7)$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^- + OH^\circ \quad (8)$$

$$OH^\circ + RH \rightarrow R^\circ + H_2O \quad (9)$$

$$R^\circ + OH^\circ \rightarrow ROH \quad (10)$$

$$R\text{-}OH + OH^\circ \rightarrow R'\text{-}CHO \rightarrow R'\text{-}COOH \quad (11)$$

$$R'\text{-}COOH + h^+ \rightarrow R'\text{-}COO^\circ + H^+ \rightarrow R'^\circ + CO_{2(g)} \quad (12)$$

$$R'^\circ + OH^\circ \rightarrow R'OH \rightarrow R''\text{-}CHO \rightarrow R''\text{-}COOH \rightarrow \text{etc.} \quad (13)$$

L'action oxydante craquante de TiO_2 provient de la génération des radicaux OH°, qui est le deuxième agent oxydant après le fluor F_2 ! Leur formation est due à la création des photons-trous h^+ (éq. 1), dont le fort potentiel redox est établi par l'absorption des photons énergétiques ($h\nu \geq 3{,}2$ eV, soit 73 kcal/mole ou 305 kJ/mole) par TiO_2.

Les seuls produits réfractaires à la dégradation photocatalytique sont ceux « protégés » par la thermodynamique : les organofluorés ainsi que le cycle aromatique ultra stable de la triazine, fort heureusement neutralisé en acide cyanurique $C_3H_3N_3O_3$, inoffensif et non toxique.

Applications environnementales aux textiles photocatalytiques

Les premières applications visent aux matériaux textiles autonettoyants (« self-cleaning »). Une publicité japonaise récente est apparue sur le web pour des costumes taillés en tissus « photocatalytiques ». Il convient au préalable de fixer du TiO_2 pulvérulent en couche mince submicronique à la surface des fibres. Cela a été effectué en utilisant par exemple un liant à base de silice amorphe, transparente aux rayons UV, sur les tissus non-tissés de la firme Ahlstrom (*figure 1*), utilisés par exemple comme couvertures anti-odeurs de stations d'épuration[2].

L'adaptation de la photocatalyse aux textiles autonettoyants concerne l'élimination des colorants, graisses, odeurs, bactéries, virus, etc.

Élimination des colorants

L'élimination de taches colorées sur textiles photocatalytiques [3] résulte du pouvoir de la photocatalyse de non seulement décolorer, mais aussi de dégrader totalement et de minéraliser les molécules de colorants en $CO_2 + H_2O$. La décoloration est facile : il suffit de rompre une des liaisons conjuguées de la molécule par une attaque du type de la réaction (9). L'élimination progressive du squelette hydrocarboné en $CO_2 + H_2O$ met en jeu les réactions (9) à (12), la dernière ayant été baptisée de « photo-Kolbe » par Bard [4]. Il existe un autre point positif concernant les colorants azoïques, illustrés par le « reactive red-4 » (*figure 2*), qui possèdent des groupes –N=N– et qui représentent plus de 45 % de la production industrielle mondiale de colorants ; les groupes azoïques –N=N– sont photocatalytiquement convertis à 100 % en azote gazeux N_2, ce qui représente un atout environnemental fort.

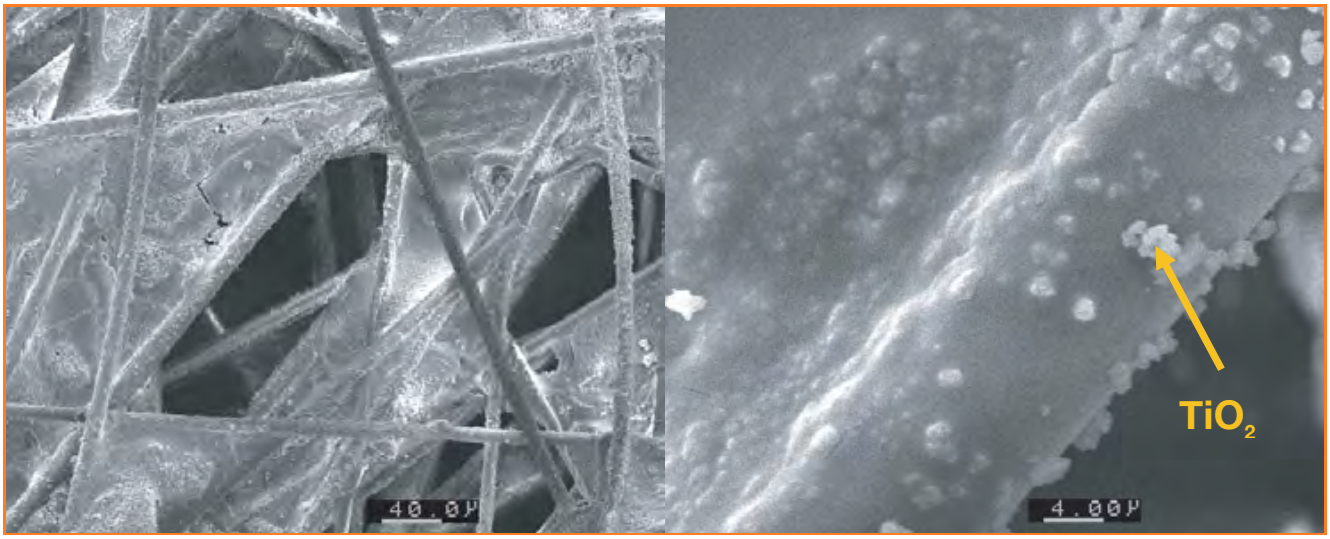


Figure 1 - Dépôt de TiO_2 sur fibres non tissées.

Figure 2 - Le « reactive red-4 » (Cibacron Brilliant Red 3B-A). λ_{max} = 517 nm.

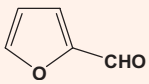
Élimination des graisses

Les corps gras testés ont été l'acide palmitique ($C_{15}H_{31}$-COOH), simulant le sébum des doigts qui fait des taches sur le verre, ainsi que l'acide stéarique. Ces molécules s'adsorbent perpendiculairement à la surface de TiO_2 par le groupe carboxylique hydrophile. Ce dernier subit immédiatement la réaction « photo-Kolbe » (éq. 12), et la molécule passe de C_{16} à C_{15}. Peu à peu, les atomes de carbone sont « épluchés » un à un *via* les réactions (9) à (12). De plus, le processus d'élimination du corps gras faisant des taches sur le textile est fortement accéléré par le fait qu'à partir de C_n (avec $n \leq 10$), de nombreux intermédiaires (alcanes, aldéhydes...) deviennent volatiles et se désorbent dans l'air ambiant (NB : ne pas songer à une pollution additionnelle de l'air, car ces émissions sont de l'ordre du pptv, partie par trillion en volume !).

Élimination des odeurs

De nombreuses odeurs sont éliminées par photocatalyse, en particulier les odeurs domestiques. Ce sont des molécules relativement simples, comme le montre le *tableau* ci-dessous.

Les odeurs domestiques.

Nom	Formule	Odeur
Butadione	CH_3-CO-CO-CH_3	Beurre rance
Diméthyldisulfide	CH_3-S-S-CH_3	Chou
Furfural		Lait brûlé
Acide valérique	CH_3-$(CH_2)_3$-COOH	Transpiration corporelle
2-heptanone	CH_3-CO-$(CH_2)_4$-CH_3	Fromage fort (roquefort…)

Pour les applications textiles, on peut signaler l'élimination totale de deux odeurs modèles d'origine corporelle : l'acide valérique (C_4H_9-COOH) (transpiration) et le scatol (C_9H_9N ou 3-méthyl-indole) (odeur fécale).

Inactivation des bactéries

La photocatalyse a un effet bactéricide puissant avec inactivation totale des bactéries, sans recroissance ultérieure des colonies. La photo de la *figure 3* illustre les interactions entre une cellule d'*Escherichia c oli* avec des particules de TiO_2. Ces propriétés sont applicables à la conception des textiles à usage médical.

Figure 3 - Cellules d'*Escherichia coli* avant (à gauche) et pendant (à droite) la dégradation photocatalytique.

Inactivation des virus

Récemment, Chantal Guillard (IRCELYON) a réussi l'inactivation photocatalytique du virus AH5N2, cousin du virus AH5N1 responsable de la grippe aviaire sur lequel il est interdit de travailler en dehors d'un laboratoire P4 [5]. L'étude réalisée dans un laboratoire P3 de l'Université Lyon 1 a montré la stérilisation du virus AH5N2 dans un flux d'air de 50 m^3/h à un taux de 99,993 %. Le catalyseur TiO_2 était déposé sur un tissu non tissé de la firme Ahlstrom.

Réalisations industrielles [6]

L'ensemble des propriétés de la photocatalyse évoquées précédemment résultant des réactions présentées ici permettent d'envisager des applications textiles intéressantes. On peut déjà citer la société japonaise Taiyo Kogyo(3) pour les couvertures textiles équipant en particulier les stades, aéroports, entrepôts, dans des pays à fort ensoleillement (*figure 4*).

Figure 4 - Couverture du Nagai Stadium à Osaka avec des textiles photocatalytiques de la firme Taiyo Kogyo Corp.

Conclusions

La photocatalyse environnementale a de grands avantages : travail à température ambiante, utilisation de l'oxygène de l'air, catalyseur TiO_2 stable, non toxique et bon marché. Du point de vue industriel, il faut rappeler que celui-ci est préparé à plusieurs millions de tonnes par an, principalement sous forme rutile, comme pigments et

opacifiants des peintures, vernis et plastiques, à cause de son indice de réfraction très élevé. Dans ces usages, TiO_2 est inerté vis-à-vis de la photocatalyse pour assurer de bonnes stabilité et durabilité sous lumière solaire. Cela est accompli en recouvrant TiO_2 d'une fine couche d'alumine ou de silice pour éviter tout contact avec l'air (éq. 2) et l'eau (éq. 3 et 4). Dans le cas présent, TiO_2 sous forme anatase doit être photo-actif. Il y a donc un risque de détérioration des fibres organiques, mais qui peut être annulée grâce à un liant à base de silice ; elle peut être aussi calculée pour assurer un renouvellement du textile photocatalytique avec une fréquence commercialement décente.

Notes et références

(1) En physique de la matière condensée, un *phonon* désigne un quantum d'énergie de vibration dans un solide cristallin qui peut s'exprimer en termes de paquets d'énergie hν, considéré comme une quasi-particule, un particule fictive. Par analogie, la lumière se manifeste tantôt comme une onde, tantôt comme un paquet d'énergie hν, qui correspond à une particule élémentaire, non fictive cette fois, appelée *photon*.
(2) www.epurae.fr
(3) www.taiyokogyo.com

[1] Herrmann J.-M., Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *Topics in Catalysis*, **2005**, *34*, p. 49.
[2] Herrmann J.-M., Photocatalysis, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, *Vol. 19*, *5th ed.*, A. Seidel (ed), John Wiley & Sons, **2006**, p. 73.
[3] Bozzi A., Yuranova T., Kiwi J., Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO_2-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **2005**, *172*, p. 27.
[4] Kraeutler B., Bard A.J., Heterogeneous photocatalytic synthesis of methane from acetic acid - New Kolbe reaction pathway, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, p. 2239.
[5] Guillard C., Bui T.-H., Felix C., Moules V., Lina B., Lejeune P., Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis, *C.R. Chimie*, **2008**, *11*, p. 107.
[6] Fujishima A., Zhang X., Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, *C.R. Chimie*, **2006**, *9*, p. 750.

Jean-Marie Herrmann
est directeur-adjoint de l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON)*.

* IRCELYON, UMR 5256 CNRS/Université Lyon 1, 2 avenue Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex.
Courriel : jean-marie.herrmann@ircelyon.univ-lyon1.fr

cnrs

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

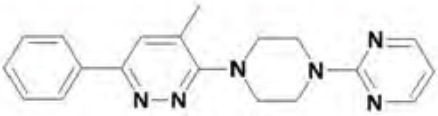
Laboratoire d'Innovation Thérapeutique
UMR 7200

Faculté de Pharmacie de Strasbourg – www.medchem.u-strasbg.fr

découvrir des molécules permettant de comprendre le Vivant dans sa complexité et d'ouvrir des perspectives thérapeutiques originales

Substances naturelles

Modélisation moléculaire



Minozac,
Phase 2 clinique pour la maladie d'Alzheimer

Synthèse organique

Biologie in vitro/in vivo

medalis
LABEX Medalis
http://medalis.u-strasbg.fr

INVESTISSEMENTS D'AVENIR

RTRA Chimie
http://www.icfrc.fr/

FRC

L'utilisation des retardateurs de flamme dans le domaine textile

Claire Negrell-Guirao, Bernard Boutevin, Rodolphe Sonnier, Laurent Ferry et José-Marie Lopez-Cuesta

Résumé Les stratégies d'ignifugation des fibres et textiles dépendent de leur nature (faible ou forte inflammabilité), des exigences réglementaires plus ou moins strictes selon le domaine d'application et de la durabilité du traitement recherchée. Des solutions satisfaisantes ont été mises au point dans les décennies précédentes, mais la prise en compte de nouvelles contraintes d'ordre environnemental avec une diminution des coûts de production pousse à la recherche de solutions innovantes, notamment pour substituer les retardateurs de flamme halogénés et ceux libérant du formaldéhyde lors de la combustion du matériau. Ainsi, le développement de retardateurs de flamme phosphorés, l'utilisation de nanoparticules ou la modification de surface par traitement plasma sont quelques voies actuellement explorées.

Mots-clés **Textiles, fibres naturelles et synthétiques, retardateur de flamme, inflammabilité, innovation.**

Abstract **Textile flame retardants: state-of-art and new trends**
Flame retardancy strategies for fibres and textiles depend on their nature (low or high flammability), on the standard requirements according to the application field and on the durability of treatment. The many and varied flame retardant chemistries researched and developed during the 1950-1980 period improved the fire performance of both natural and chemical fibres, but new environmental and cost-effectiveness requirements need the research of innovative alternatives. In particular, halogenated and formaldehyde-released flame retardants must be removed. Thus, the synthesis of phosphorus flame retardants, the incorporation of nanoparticles and the surface modification of textiles by plasma treatment are some of these new alternatives currently investigated.

Keywords **Textiles, natural and synthetic fibres, flame retardant, flammability, innovation.**

Le vocable textile, auparavant associé essentiellement aux fibres et tissus usuels, recouvre aujourd'hui des applications dans des domaines très variés, des composites aux géotextiles, en passant par les structures textiles utilisées dans le domaine architectural. Le développement des domaines couverts actuellement a été fortement conditionné par l'émergence de nouveaux polymères synthétiques présentant des caractéristiques de durabilité accrue, assurant une constance des propriétés et permettant des applications en présence d'éléments agressifs (rayonnement solaire, micro-organismes, agents chimiques, températures élevées…). Ainsi, le développement des fibres aramides, il y a environ quarante ans, a permis d'améliorer les tenues de protection individuelles pour les travailleurs exposés au feu ou à des températures élevées (pompiers, métallurgistes, pilotes…). L'association de résines polymères hautes performances avec des fibres minérales (verre ou céramiques) a également pu déboucher sur des composites structuraux utilisés dans l'industrie, la construction ou les transports.

Pour autant, la tenue thermique et la prise en compte des risques liés à l'inflammabilité des textiles est un sujet majeur depuis l'implication de Gay-Lussac dans l'amélioration du comportement au feu des textiles utilisés dans les théâtres royaux. Le caractère thermoplastique des fibres textiles peut entraîner des effets d'écoulement et de formation de gouttes enflammées pouvant causer des brûlures sévères. En outre, ces processus peuvent représenter des risques d'ignition, de propagation d'incendie élevés et d'émission de gaz toxiques.

En fonction des applications et des matières considérées, les exigences en matière de comportement des textiles vis-à-vis du risque incendie peuvent être très diverses et des essais variés permettent d'évaluer différentes propriétés liées à ce comportement : résistance à l'ignition, auto-extinguibilité, débit calorifique, propagation de la flamme, conservation de l'intégrité mécanique de la structure...

L'utilisation de retardateurs de flamme adaptés aux matières et aux applications vise précisément à améliorer toutes ou seulement certaines de ces propriétés. Depuis un demi-siècle, le développement de nombreuses familles de retardateurs de flamme a permis de produire des traitements performants et durables pour les fibres et textiles. Les défis actuels sont davantage axés sur l'acceptabilité environnementale et toxicologique des retardateurs de flamme et des textiles qui les comportent, ainsi que sur l'obtention de niveaux de performances accrus en rapport avec le coût des solutions impliquant des retardateurs de flamme.

Ces derniers peuvent agir selon différents modes d'action, en phase gazeuse comme en phase condensée, à savoir par :
- dilution des gaz combustibles par libération d'un gaz non combustible (eau, dioxyde de carbone) ;
- inhibition de flamme (piégeage des radicaux alimentant la flamme) ;

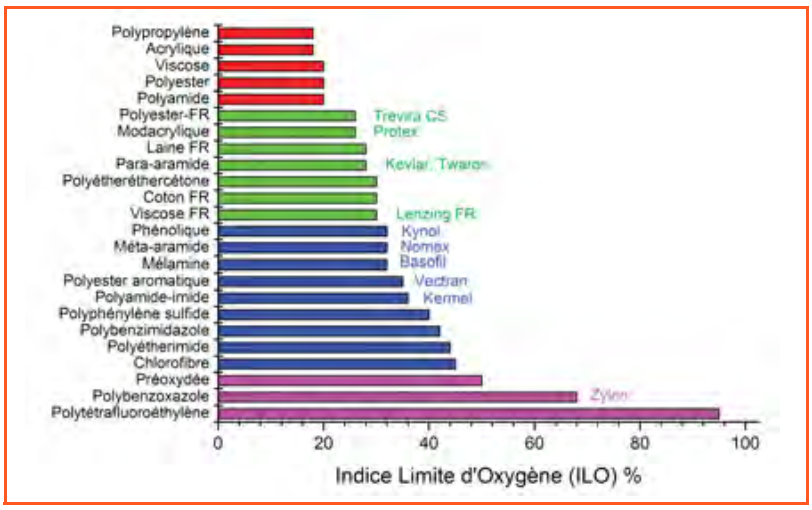


Figure 1 - Résistance au feu : indice limite d'oxygène (ILO) de différents polymères et fibres.

Cet indice correspond au taux d'oxygène minimum nécessaire pour entretenir la combustion, avec flamme, d'un matériau (norme ISO 4589). Source : *Tableau des caractéristiques des fibres chimiques à usages techniques*, L'Industrie Textile, 2007.

- réduction de la vitesse de pyrolyse par refroidissement de la phase condensée (effet endothermique associé à la libération d'eau par exemple) ;
- modification des mécanismes de dégradation et promotion du charbonnement ;
- formation d'une couche barrière isolant la phase condensée de la source de chaleur et limitant le transfert des gaz vers la flamme.

Les principales familles de retardateurs de flamme sont :

• les ***produits halogénés*** : ils relarguent le brome ou le chlore, qui réagissent alors avec les gaz de combustion pour ralentir ou stopper le processus. Très efficaces, leur haute toxicité motive cependant leur remplacement ;

• les ***produits inorganiques*** (aluminium trihydraté, borate de zinc, dihydroxyde de magnésium) : ils refroidissent la phase condensée et diluent les gaz combustibles en libérant de l'eau. Ils nécessitent généralement des taux d'incorporation élevés ;

• les ***produits phosphorés***, organiques ou non : ils réagissent chimiquement avec le polymère ou ses produits de décomposition en phase condensée, mais peuvent aussi agir en phase gazeuse ;

• les ***produits azotés*** (mélamine) : ils entraînent une réticulation, inhibent la formation de gaz inflammables, dégagent de l'ammoniaque ;

• les ***produits combinant les fam illes*** ci-dessus (synergie azote-phosphore).

À ces familles s'ajoute aujourd'hui l'emploi de nanoparticules, notamment lamellaires, qui agissent en combinaison avec les retardateurs plus classiques, notamment par effet barrière.

Modes d'applications des retardateurs de flamme

Les retardateurs de flamme (RF) utilisés dans l'industrie textile peuvent être ajoutés selon différents modes d'application [1]. Ils peuvent être réactifs, c'est-à-dire qu'ils sont incorporés par réaction chimique dès la création de la macromolécule, ou greffés sur les chaînes polymères après polymérisation. Ils peuvent également être additivés en masse dans la fibre textile, et dans ce cas, le traitement sera résistant aux intempéries et aux lavages. Enfin, ils peuvent être déposés en surface du textile selon différents procédés :

• par ***foulardage*** : le tissu passe en continu dans un bac rempli de solution ignifuge (base aqueuse ou solvant), puis il y a essorage entre deux rouleaux sous pression, et enfin séchage en continu à des températures allant de 120 à 150 °C ;

• par ***pulvérisation*** : l'imprégnation par pulvérisation est réalisée en plusieurs passages afin de gérer la pénétration du RF entre les fibres et jouer sur la durabilité de ce traitement au fil du temps ;

• par ***enduction*** : une pâte ou mousse est appliquée à l'aide d'une racle sur le tissu, puis l'on sèche l'ensemble qui est ensuite polymérisé sous UV ou par chauffage pour lui conférer les propriétés anti-feu ;

• par ***trempage-séchage*** : les textiles sont trempés dans un bac de produits ignifuges, essorés et séchés.

Le traitement choisi dépendra de l'application du textile, de sa nature chimique et surtout de la durabilité dans le temps ou au fil des utilisations, du retardateur de flamme incorporé. Certains modes d'application ne sont bien sûr envisageables qu'avec les fibres synthétiques, tels que l'incorporation lors de la polymérisation ou l'ajout en masse lors du filage.

Les différents retardateurs de flamme : historique et environnement

Certaines fibres textiles sont naturellement ininflammables (fibres de verre ou de céramiques…). D'autres sont plus ou moins inflammables (laine, soie, polyamide, polyester…) ou très inflammables (coton, viscose, chanvre, acrylique…) (*figure 1*). De plus, toutes ces fibres sont de natures chimiques très variées ; il est donc nécessaire de répondre aux besoins d'ignifugation par des solutions différentes pour chaque application et chaque support textile.

Des premiers retardateurs de flamme aux solutions ignifugeantes efficaces

Les premières utilisations de retardateurs de flammes dans les textiles datent du XVIII^{e} siècle, où le borax, les sulfates métalliques et quelques autres substances minérales ont été brevetés en Angleterre comme ignifugeants du lin et du chanvre [2]. Les sulfates et le borax sont encore utilisés de nos jours comme traitements non durables du coton ou d'autres matériaux cellulosiques, en raison de leur faible coût et de leur résistance au lavage à sec, mais cependant, ils partent avec l'eau. Dans les années 1820, Gay-Lussac proposa d'utiliser du phosphate d'ammonium pour ignifuger les rideaux de théâtre [3]. Mais c'est principalement à partir de la Seconde Guerre mondiale que des études systématiques ont été menées sur les retardateurs de flamme pour les textiles, notamment pour les tissus militaires. Entre les années 1950 et 1990, l'intérêt s'est tourné en parallèle vers la création de fibres textiles synthétiques non inflammables comme les aramides et vers des retardateurs de flamme durables d'origine organique et notamment toutes les espèces contenant du phosphore [4].

Les traitements durables des cotons et autres textiles à base de cellulose sont variés. Le Fyrol® d'Akzo-Nobel est un des premiers produits proposés pour ce type de textile. Il existe sous différentes versions mais est composé

principalement d'oligomères riches en phosphore [5] (avec la présence d'atomes d'azote ou d'halogènes dans sa structure) avec des extrémités alcool permettant les réactions de réticulation (il résiste à vingt-cinq lavages en machine). Un autre produit actuellement leader sur le marché est un sel (chlorure ou sulfate) de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonate ou THPX [6] commercialisé par Albright et Wilson. Il interagit avec l'urée selon le procédé Proban®, c'est-à-dire qu'appliqué directement sur les fibres textiles en présence d'ammoniac gazeux, il forme des réseaux N-CH_2-P. Des alternatives de traitement avec de l'ammoniaque sont brevetées par la société American Cyanamid. La société Ciba-Geigy propose un produit compétitif nommé Pyrovatex®CP [7] : un ester phosphonate aminé qui se fixe par catalyse acide aux groupements alcools de la cellulose à haute température, mais qui pose des problèmes toxicologiques (relargage de formaldéhyde). Ces deux derniers RF résistent à cent cycles de lavage à 60-75 °C.

Pour les autres natures de textiles, les problématiques et les types d'applications sont différents [8]. Notamment pour le polyester, des retardateurs de flamme phosphorés et halogénés ont été utilisés dans un premier temps, mais rapidement remplacés dans les années 1970 par un produit majeur utilisé avec un traitement thermosol(1) : l'Antiblaze® 19 ou 1045, fabriqué par Rhodia. Ce triphosphonate cyclique est déposé en base aqueuse sur le support textile et séché. Une chauffe rapide à 200 °C pendant 30 à 40 secondes permet sa fixation sur le support par ramollissement des fibres synthétiques. Ce RF résiste à cinquante lavages en machine. Pour les polyamides, des produits utilisant des précondensats de thiourée-formaldéhyde comme base ont montré leur efficacité dans les applications techniques comme le Flamegard® 908 commercialisé par Sybron. Enfin, pour la laine qui brûle lentement, des complexes métalliques halogénés (notamment fluorés ou bromés), associés à de l'acide tétrabromophtalique, sont commercialisés sous le nom Zirpro® et sont utilisés principalement dans les sièges d'avions.

Enfin, pour des textiles 100 % coton, 100 % polyester, mais aussi pour les mélanges de ces deux fibres, des RF bromés ont été commercialisés avec des taux de brome pouvant aller jusqu'à 50 %. Ils sont principalement utilisés en synergie avec l'oxyde d'antimoine. Ils sont toujours ajoutés au textile de manière additive et en émulsion, soit sous forme organique (Caliban® de White Chemical), soit sous forme polymère en acrylate fonctionnalisé (TexFRon® de ICL) [9].

Vers une diminution des impacts environnementaux

La plupart des retardateurs de flamme utilisés jusqu'à récemment ont été essentiellement mis au point dans les années 1950-1980, sans préoccupation de leur impact toxicologique ou environnemental. Les efforts de développement des retardateurs de flamme pour textiles depuis les années 1990 se sont donc portés sur l'obtention de produits plus respectueux de l'environnement (visant notamment le remplacement de tous les produits halogénés et de ceux libérant du formaldéhyde) avec un coût compétitif et la possibilité de développer un phénomène d'intumescence lors de la combustion du textile (voir *encadré 1*).

Pour les dérivés cellulosiques, des solutions de remplacement du THPX ou du Pyrovatex® doivent posséder les propriétés suivantes : une application facile, aucun relargage de formaldéhyde, une grande durabilité, un coût et un impact toxicologique inférieurs aux anciens produits commerciaux. Des dérivés amino-phosphorés ont été testés mais leur durabilité reste limitée. D'autres produits possédant des fonctionnalités carboxylées (notamment ceux à base d'acide maléique qui pourraient se lier par réticulation aux groupements alcools du coton) sont prometteurs sous leur forme oligomère [10]. L'interaction N–P n'a pas été laissée de côté et la société Firestop propose le Noflan® qui est du phosphoramidate d'alkyle stabilisé avec du chlorure d'ammonium [11]. Dans ce cas, l'accroche à la structure cellulosique s'effectue par la liaison -NH_2 présente sur la structure du Noflan® (voir *tableau*). Une nouvelle approche dans la recherche de nouveaux RF pour le coton et ses dérivés met en interaction des monomères phosphorés avec de l'acide citrique et du dicyandiamide [12] formant des dérivés cyanurate résistant aux nombreux lavages. Enfin, l'obtention du phénomène d'intumescence se fait par l'ajout de silicium dans les structures des produits amino-phosphorés. C'est donc une association entre espèces minérales et organiques qui peut permettre l'optimisation de ce phénomène pour des textiles cellulosiques lors de leur combustion.

Pour le polyester et autres textiles synthétiques, la durabilité sera apportée par l'introduction de fonctions ignifugeantes liées chimiquement à la macromolécule ou par la création de structures polymères retardatrices de flamme. La première catégorie de RF nouvelle génération est constituée par les monomères réactifs [13] tels que l'acide 2-carboxyéthyl(méthyl)phosphonique introduit dans la fibre Trevira CS® (Trevira GmbH), qui réduit de 27 % l'inflammabilité du PET, ou l'Ukanol® qui correspond à de l'acide itaconique modifié avec le DOPO (l'oxyde de 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrène). Commercialisé par Schill and Seilacher, cet Ukanol FR 50® est efficace dans les fibres PET à taux de phosphore très bas (0,3 à 0,6 %) et ne produit aucune émission de fumées ou gaz toxiques lors de la combustion du textile. Ce groupement pendant DOPO a été étudié aussi sur d'autres co-monomères, notamment ceux possédant de l'azote (fonction amine) dans leur structure par la société Kolon. La seconde catégorie de nouveaux RF correspond à des produits de taille oligomère,

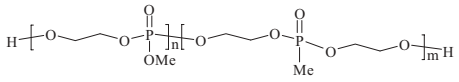
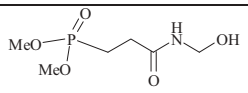
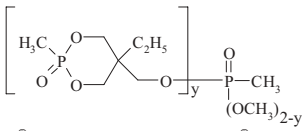
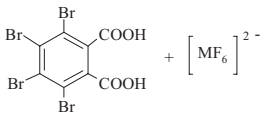
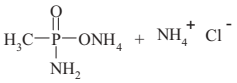
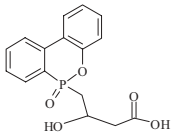
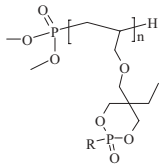
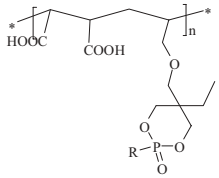
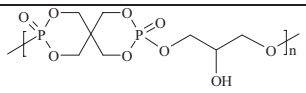
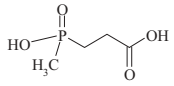
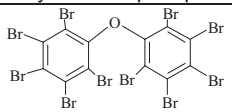
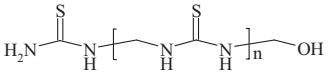
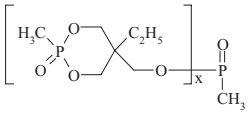
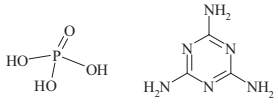
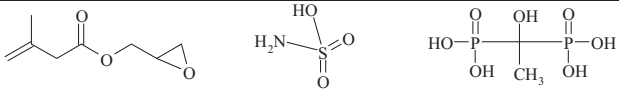
Encadré 1

L'intumescence

L'intumescence est un phénomène associé à une solution très efficace pour l'ignifugation des matériaux. Il s'agit de créer une couche charbonnée expansée agissant comme une barrière pour la diffusion de la chaleur de l'environnement vers le matériau sous-jacent et à la diffusion des gaz combustibles du matériau vers la flamme. Pour cela, trois éléments sont nécessaires : un agent promoteur de charbonnement (char), une source d'acide déshydratant la source de carbone et un agent d'expansion libérant un gaz non combustible.

Résidu intumescent d'un matériau soumis au cône calorimètre (voir *encadré 2*).

Tableau - **Retardateurs de flamme commerciaux ou en développement.**

$Na_2B_4O_7$, 10 H_2O Borax	$(HOCH_2)_4P^+ X^-$ (Cl^- ou ½ SO_4^{2-}) THPX ou Proban®
 Fyrol®	 Pyrovatex®
 Antiblaze® 19 (y = 2) et Antiblaze® 1045 (y = 1)	 Zirpro®
 Noflan®	 Ukanol®
 Télomères de polyphosphorinanes	 Copolymères acide maléique/allyl éther dioxaphosphorinane
 Poly(2-hydroxy propylène spirocyclique pentaérythritol bisphosphonate)	 Acide 2-carboxyéthyl(méthyl)phosphonique
 Caliban®	 Flamegard® 908
 Antiblaze CU (x = 2)	 Phosphate de mélamine
 Méthacrylate de glycidyle, acide sulfamique et acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique	

permettant lors de leur addition entre les fibres du textile de réduire au cours du temps le phénomène d'exsudation[2]. Ces RF ne sont pas encore commercialisés mais ils sont prometteurs car ils favorisent l'intumescence. Des poly(2-hydroxy propylène spirocyclique pentaérythritol bisphosphonate)s [14] ou des polyphosphorinanes (éventuellement en copolymères avec des fonctionnalités acide maléique) [15] montrent une action en phase gazeuse, mais aussi une augmentation du taux de charbonnement de 10 à 20 % par rapport au PET vierge.

Malgré toutes ces alternatives proposées et une législation de plus en plus restrictive par rapport aux problèmes environnementaux, les retardateurs de flamme bromés additifs ou ceux libérant du formaldéhyde restent cependant les plus efficaces et surtout les seuls utilisables pour des applications spécifiques.

Méthodes d'essais et réglementation

Parce que ce sont des matériaux minces, l'étude du comportement au feu des textiles nécessite d'avoir recours à des tests spécifiques. Ceux-ci sont définis par une réglementation particulière aux textiles et étroitement liée au domaine d'utilisation de ces produits. Les principaux secteurs d'application où la tenue au feu des textiles est réglementée sont le bâtiment, les vêtements de protection, les transports, l'ameublement, les vêtements de nuit, les jouets et produits de puériculture.

Les caractéristiques qui sont généralement recherchées sont la facilité d'allumage et la vitesse de propagation de la flamme. On peut distinguer des tests généraux et des tests spécifiques aux applications. Dans les tests généraux (ISO 6940, ISO 6941, ASTM D6413, ISO 4589-2), les textiles sont placés en position verticale, tendus sur un support et soumis à une source d'ignition standard. Outre la résistance à la flamme, ces tests permettent également d'évaluer l'incandescence et la longueur de charbonnement.

Afin d'évaluer de façon efficace le comportement au feu des textiles, il est également important de prendre en compte des situations se rapprochant le plus possible d'un scénario réel. Des tests ont donc été développés impliquant des composants textiles dans l'agencement qu'ils auront en pratique. C'est le cas dans le test NF EN 1021 effectué sur des sièges rembourrés. Le siège est soumis à deux types d'inflammation représentant deux niveaux thermiques croissants : une source de type cigarette et une flamme simulant une allumette.

Ameublement, transport, puériculture… dans de nombreux secteurs, la tenue au feu des textiles est réglementée.

La cigarette en combustion ou l'allumette sont appliquées à la jonction entre assise et dossier selon des conditions définies dans la norme. On observe alors la progression de la combustion. La méthode est répétée plusieurs fois. On considère qu'il y a inflammation lorsque la flamme persiste au moins cinq secondes. La présence de gouttes enflammées est également notée. Ce test conduit à des classements CF, C ou CE selon les résultats obtenus aux deux types d'inflammation. Les acheteurs du marché public pourront se référer à ces classements pour faire leur choix de matériel.

Certains tests peuvent rechercher des caractéristiques propres à l'utilisation du textile. Citons par exemple la norme ISO 13506 qui fournit les principes généraux d'une méthode d'essai permettant d'évaluer la performance de vêtements complets ou d'ensembles de vêtements de protection (vêtements de pompier par exemple) au cours d'un embrasement généralisé. Cette méthode d'essai caractérise la protection thermique fournie par les vêtements en se basant sur la mesure du transfert de chaleur à un mannequin grandeur nature exposé à une simulation d'incendie en laboratoire avec une densité de flux de chaleur, une durée et une distribution des flammes contrôlées.

À l'échelle du laboratoire, il convient également de prendre en compte la spécificité des textiles dans les méthodes d'essai utilisées. Ainsi le cône calorimètre, instrument performant pour l'étude du comportement au feu de matériaux massifs (épaisseur supérieure à 2 mm) n'est généralement pas le plus adapté pour l'étude des textiles (*encadré 2*). Il a été montré récemment par Yang *et c oll*. [16] que le microcalorimètre de combustion développé par Lyon (voir *encadré 2*) [17] (Federal Aviation Administration) et permettant de réaliser des tests sur des quantités de l'ordre du milligramme pouvait être utilisé pour estimer l'inflammabilité de diverses fibres textiles, y compris ignifugées, avec une bonne reproductibilité. Les auteurs ont pu établir une relation entre les résultats de ces analyses et les mesures d'indice limite d'oxygène (ISO 4589-2) (voir *encadré 2*).

Il est à noter que la caractérisation d'un traitement anti-feu sur textiles doit également prendre en compte sa durabilité dans le temps. Aussi des tests de lavage (normalisés eux aussi) doivent-ils être menés en combinaison avec les tests au feu.

L'innovation dans l'ignifugation des textiles

Comme cela a été rappelé plus haut, la prise en compte des contraintes environnementales depuis les années 1990 a motivé des efforts de recherche importants pour mettre au point de nouvelles molécules toujours aussi efficaces et durables, mais ayant un impact environnemental moindre. En dépit de certains succès, la recherche reste très active dans ce domaine. Les études s'orientent particulièrement vers la chimie du phosphore. Nous avons ainsi synthétisé et étudié des oligomères contenant des groupements phosphorinanes pour l'ignifugation de tissus polyesters [15]. Les retardateurs de flamme à base de phosphore (phosphates, phosphinates,

Encadré 2

Principaux appareils de caractérisation du comportement au feu utilisés en laboratoire ou à l'échelle pilote

La ***mesure de l'indice limite d'oxygène*** (ILO) consiste à enflammer un matériau placé en position verticale dans un mélange N_2/O_2 contrôlé. L'indice limite d'oxygène est le taux d'oxygène minimal nécessaire pour maintenir l'inflammation pendant trois minutes (*figure a*).

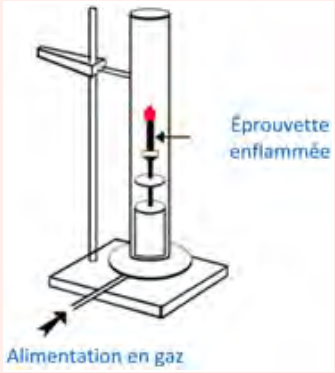


Figure a - Mesure de l'indice limite d'oxygène.

Le ***microcalorimètre de co mbustion*** permet de mesurer des caractéristiques essentielles pour évaluer l'inflammabilité d'un matériau, comme le débit calorifique maximal et l'énergie totale libérée, à partir d'échantillons de quelques milligrammes. L'échantillon est pyrolysé (sous azote) selon une rampe en température (quelques degrés Kelvin par seconde typiquement), puis les gaz de décomposition sont extraits et envoyés dans une chambre où ils sont mélangés avec de l'oxygène à haute température (900 °C). La combustion consommant de l'oxygène, la mesure de cette consommation permet de calculer le débit calorifique selon la relation de Huggett (13,1 MJ d'énergie libérée correspondent à 1 kg d'oxygène consommé) (*figure b*).

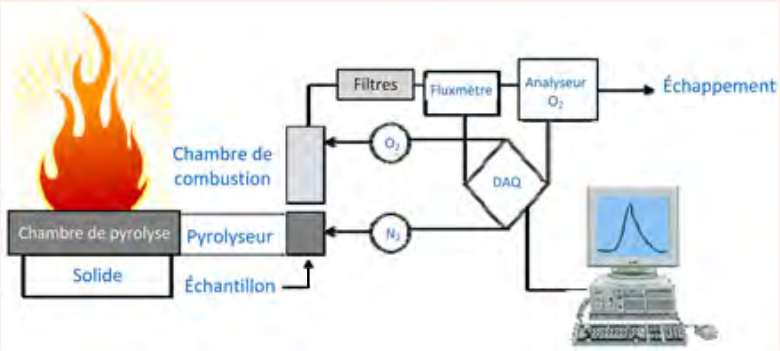


Figure b - Schéma du microcalorimètre de combustion.

Le ***cône calorimètre*** est basé sur le même principe de mesure de la consommation d'oxygène afin de calculer le débit calorifique, mais il permet également le suivi de la perte de masse, de la production de CO et CO_2 (ou d'autres gaz) et de l'opacité des fumées. Ce test consiste à soumettre un échantillon de 10 x 10 cm (environ 50 g) en position verticale à une irradiance donnée (jusqu'à 100 kW/m^2) en présence d'une flamme pilote. La taille de l'échantillon est suffisante pour mettre en évidence des phénomènes non pris en compte par le microcalorimètre de combustion, tels que des effets barrière (thermiques et vis-à-vis des gaz) (*figure c*).

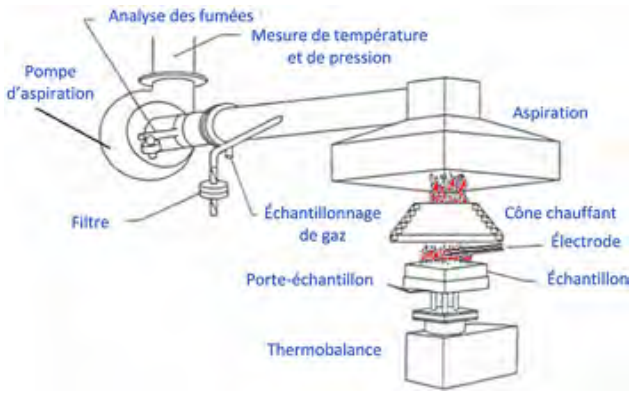


Figure c - Schéma du cône calorimètre.

phosphonates) agissent en phase condensée (charbonnement), mais parfois aussi en phase gazeuse (piégeage des radicaux chauds alimentant la flamme). Une différence notable avec les retardateurs de flamme halogénés est le faible pourcentage massique de phosphore présent vis-à-vis du brome.

Les nanoparticules ont fait leurs preuves pour l'ignifugation des matériaux polymères, souvent en petite quantité et en synergie avec des retardateurs de flamme conventionnels [18]. Leur utilisation dans le domaine des textiles (par incorporation en voie fondue, lors du filage des fibres synthétiques) semble d'autant plus intéressante que les charges microniques, dans des fibres de faible diamètre, peuvent les fragiliser de manière inacceptable, rendant difficile leur « processabilité » ou leur utilisation dans des applications données.

Horrocks *et coll*. ont étudié de nombreux systèmes « retardateur de flamme/nanoparticule » pour l'ignifugation de polyamides 6 et 6-6 [19]. Les résultats sont apparus mitigés. Une synergie (en termes d'indice limite d'oxygène) est parfois observée, par exemple entre des argiles organomodifiées et de l'ammonium polyphosphate dans le polyamide 6-6. Au contraire, pour d'autres systèmes, les nanoparticules peuvent se révéler inefficaces, et un effet négatif est même mis en évidence entre des argiles organomodifiées et l'Antiblaze® CU ou le phosphate de mélamine. Plusieurs paramètres pourraient expliquer ces résultats variés, notamment la dispersion des nanoparticules et la température à laquelle les retardateurs de flamme agissent.

Par ailleurs, il a été montré que les nanoparticules étaient d'autant moins performantes que l'épaisseur du matériau à ignifuger était faible, sans doute parce que la formation de la couche barrière à laquelle participent ces nanoparticules est peu efficace pour des matériaux minces. Cela expliquerait les résultats peu favorables obtenus dans le cas de nanoparticules (argiles organomodifiées, nanosilices) utilisées dans des traitements de surface de fibres ou de textiles.

L'application de systèmes ignifugeants doit éviter d'altérer autant que possible les autres propriétés du textile. La recherche de compromis a ainsi suscité différents travaux. On peut citer ceux portant sur la microencapsulation, qui s'est répandue dans le domaine textile originellement pour contrôler la libération de molécules odorantes et pharmaceutiques, mais a également été utilisée pour l'ignifugation. Des retardateurs de flamme ont ainsi été encapsulés avant leur incorporation dans des fibres synthétiques. L'intérêt de cette technique n'est pas directement l'amélioration du comportement au feu, mais plutôt l'obtention d'un meilleur compromis entre propriétés mécaniques, d'aspect et ignifugation. La souplesse est par exemple mieux préservée avec la microencapsulation [20].

La modification en surface de textiles (ou de fibres) est également une voie d'ignifugation intéressante, car elle éviterait de modifier les propriétés du textile. Cependant, il semble difficile de réaliser des couches ignifugeantes suffisamment efficaces et d'épaisseur nanométrique ou au moins micrométrique. Aussi de telles solutions doivent-elles plutôt être considérées en combinaison avec des systèmes plus classiques.

Dans ce cadre, le greffage de retardateurs de flamme par des techniques de traitements plasma (à basse pression ou atmosphérique) a fait l'objet de quelques travaux. L'indice limite d'oxygène de tissu de coton a augmenté jusqu'à 29,5 % par greffage de monomères phosphoramidates par plasma argon basse pression. Une bonne résistance au lavage a pu être obtenue lorsque des agents de réticulation (éthylèneglycol-diacrylate) ont été ajoutés [4]. Un intérêt de ces techniques est leur caractère polyvalent : elles peuvent en principe être appliquées à tous les types de textile.

D'autres techniques de greffage font également l'objet de recherches. Ainsi, Yu *et coll.* ont greffé par irradiation UV des monomères de méthacrylate de glycidyle sur des tissus de PET, puis traité ces tissus avec une solution contenant les retardateurs de flamme suivants : acide sulfamique et acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique [21]. Seule la combinaison retardateur de flamme/méthacrylate de glycidyle greffé permet le charbonnement du polymère (15 %) et évite que celui-ci ne coule lors de l'essai au feu, ce qui est le principal problème du PET, limitant son utilisation pour certaines applications.

Conclusion

La demande de nouvelles solutions visant à améliorer le comportement au feu de textiles à moindre coût, tout en privilégiant les problématiques environnementales et toxicologiques, sont à même d'impulser significativement la recherche de nouveaux systèmes retardateurs de flamme. Le développement de nouvelles fibres à haute performance (thermostables) a certes représenté une percée majeure pour des applications à haut niveau de performance, pour autant, leur coût élevé n'a pas permis leur banalisation vis-à-vis d'applications moins exigeantes.

Les solutions recherchées pour des fibres naturelles et synthétiques courantes excluent les retardateurs de flamme basés sur des systèmes associant des composés halogénés avec le trioxyde d'antimoine ainsi que les produits libérant du formaldéhyde lors de leur application. La facilité d'application et une grande durabilité sont des impératifs.

Pour les dérivés cellulosiques, la mise en œuvre d'oligomères possédant des fonctionnalités carboxylées semble prometteuse. De nouvelles approches sont basées sur l'utilisation de monomères phosphorés réactifs responsables d'effets retardateurs de flamme en phase condensée par formation de composés spécifiques.

Pour le polyester et diverses fibres de synthèse, les voies prometteuses concernent la mise en œuvre de fonctions ignifugeantes liées chimiquement à la macromolécule et la synthèse de nouveaux oligomères retardateurs de flamme pouvant s'additionner sur les fibres et permettant d'améliorer le charbonnement en comparaison du PET.

L'émergence de systèmes retardateurs de flamme comportant des nanoparticules pour les plastiques a conduit au développement de formulations de fibres associant des retardateurs de flamme usuels et des nanoparticules, particulièrement d'argiles organomodifiées, notamment dans les polyamides. Il apparaît que les performances de ces systèmes semblent plus élevées pour des RF phosphorés que pour des RF amino-phosphorés. Par ailleurs, le niveau de performance est fortement conditionné par l'état de dispersion des nanoparticules.

Enfin, les modifications de surface et notamment le greffage de fibres par des traitements plasma ou par irradiation apparaissent aujourd'hui comme des voies intéressantes et applicables à tous types de textiles.

Notes et références

(1) Le *traitement thermosol* est un traitement thermique du textile qui permet la fixation de l'additif.
(2) L'*exsudation* dans les textiles est la migration en surface des additifs au cours du temps.

[1] www.gtfi.org
[2] Wyld O., British Patent 551, **1735**.
[3] Little R.W., Flameproofing Textile Fabrics, *ACS Monograph Series N° 104*, Reinhold, New York, **1947**.
[4] Horrocks A.R., Flame retardant challenges for textiles and fibres: new chemistry versus innovatory solutions, *Polym. Degrad. Stab.*, **2010**, *96*, p. 377.
[5] Weil E., US Patent 3746572, **1970** ; Weil E., US Patent 3855359, **1972**.
[6] Frank A.W., Daigle D.J., Vail S.L., Chemistry of hydroxymethyl phosphorus compounds, Part II. Phosphonium salts, *Textile Res. J.*, **1982**, *52*, p. 678 ; Cole R., US Patent 4078101, **1978**.
[7] Aenishanslin R., Guth M., Hofmann P., Maeder A., Nachbur H., A new chemical approach to durable flame retardant cotton finishes, *Textile Res. J.*, **1969**, *39*, p. 375.
[8] Weil E.D., Levchick S.V., *Flame Retardants for Plastics and Textiles: Practical Applications*, Carl Hanser Verlag, **2009**.
[9] Horrocks A.R., Flame retardant finishing of textiles, *Rev. Prog. Coloration*, **1986**, *16*, p. 62.
[10] Cheng X., Yang C.Q., Flame retardant finishing of cotton fleece fabric, *Fire Mater.*, **2009**, *33*, p. 365.
[11] Galbraikh L.S., Zubbkova N.S., Butylkina N.G., Berlin A.A., Khaltuinsky N.A., Method for he flame-retardant processing of textile materials, US Patent 6541068, **2003**.
[12] Chang S.C., Sachinvala N.D., Sawhney A.P., Parikh D.V., Jarrett W.A., Grimm C., Epoxy phosphonate croslinkers for providing flame resistance to cotton textiles, *Polym. Adv. Technol.*, **2007**, *18(8)*, p. 611.
[13] Levchik S.V., Weil E.D., Flame retardancy of thermoplastic polyesters - A review of the recent literature, *Polym. Int.*, **2005**, *54*, p. 11.
[14] Chen D.Q., Wang Y.Z., Hu X.P., Wang D.Y., Qu M.H. Yang B., Flame-retardant and anti-dripping effects of a novel char-forming flame retardant for the treatment of poly(ethylene terephtalate) fabrics, *Polym. Degrad. Stab.*, **2005**, *88*, p. 346.
[15] Negrell-Guirao C., Synthèse de monomères, télomères, (co)polymères allyliques phosphonés et leurs applications en ignifugation, Thèse, Université de Montpellier 2, **2010**.
[16] Yang C.Q., He Q., Lyon R.E., Hu Y., Investigation of the flammability of different textile fabrics using micro-scale combustion calorimetry, *Polym. Degrad. Stab.*, **2010**, *95*, p. 108.
[17] Lyon R.E., Walters R.N., Pyrolysis combustion flow calorimetry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2004**, *71*, p. 27.
[18] Lopez Cuesta J.-M., Laoutid F., Multicomponents FR systems: polymer nanocomposites combined with additional materials, *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, C. Wilkie, A. Morgan (eds), CRC Press, Taylor and Francis, **2010**.
[19] Horrocks A.R., Kandola B.K., Davies P.J., Zhang S., Padbury S.A., Developments in flame retardant textiles – A review, *Polym. Degrad. Stab.*, **2005**, *88*, p. 3.
[20] Nelson G., Application of microencapsulation in textiles, *International Journal of Pharmaceutics*, **2002**, *242*, p. 55.
[21] Yu L., Zhang S., Liu W., Zhu X., Chen X., Chen X., Improving the flame retardancy of PET fabric by photo-induced grafting, *Polym. Degrad. Stab.*, **2010**, *95(9)*, p. 1934.

C. Negrell-Guirao

B. Boutevin

R. Sonnier

L. Ferry

J.-M. Lopez-Cuesta

Claire Negrell-Guirao est ingénieur d'études et **Bernard Boutevin** est professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier*. **Rodolphe Sonnier** est ingénieur ARMINES et **Laurent Ferry**, maître-assistant, au Centre des Matériaux de Grande Diffusion (CMGD) à l'École des Mines d'Alès**, dont **José-Marie Lopez-Cu esta** est le directeur.

* École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Institut Charles Gerhardt ICGM-IAM, UMR 5253 CNRS/UM2/ENSCM/UM1, Équipe « Ingénierie et architectures macromoléculaires », 8 rue de l'École normale, F-34296 Montpellier Cedex 5.
Courriels : claire.negrell@enscm.fr ; bernard.boutevin@enscm.fr

** Centre des Matériaux de Grande Diffusion, École des Mines d'Alès, 6 avenue de Clavières, F-30100 Alès.
Courriels : rodolphe.sonnier@mines-ales.fr ; laurent.ferry@mines-ales.fr ; jose-marie.lopez-cuesta@mines-ales.fr

Procédés et formulations au service de la santé

Coord. par A. Durand et J.- P. Canselier

Ce 15e volume des Cahiers de Formulation rassemble quatorze des interventions effectuées lors des 13es Journées de Formulation, organisées à Nancy par la Société Chimique de France.
Faisant suite notamment aux volumes traitant de l'Énergie, des Innovations en Cosmétique et de la Formulation des Solides Divisés, cet ouvrage s'intéresse au domaine de la santé, où, à côté des formulations classiques : macroémulsions, mousses et gels, sont apparues, par exemple, les miniémulsions, les émulsions-gels, les nanoparticules et nanocapsules. Des procédés innovants, mettant en oeuvre, par exemple, des fluides supercritiques, sont aussi à mentionner. En effet, la formulation est ici envisagée sous des angles divers : procédés de préparation (micro- ou nanoencapsulation, enrobage, génération par voie supercritique, ...), caractérisation et propriétés d'usage, étudiées par exemple par des techniques spectrométriques ou calorimétriques ou encore par des mesures rhéologiques.

Grâce à des présentations que nous avons souhaitées plutôt synthétiques et pédagogiques, ce livre s'adresse aux étudiants, enseignants, chercheurs et ingénieurs concernés par la formulation et toutes ses applications industrielles. Il intéressera autant le novice soucieux de faire le point dans cette discipline que le spécialiste à la recherche de solutions originales dans un vaste domaine couvrant la chimie de spécialités, la pharmacie, la médecine, la cosmétique et l'industrie agroalimentaire.

Collection Cahiers de Formulation - Parution janvier 2012
978-2-7598-0604-1 / 204 pages / 42 €
Éditeur EDP Sciences - www.edition-sciences.com

BON DE COMMANDE
à renvoyer à :
EDP Sciences
17, avenue du Hoggar - BP 112
91944 Les Ulis Cedex A
www.edition-sciences.com

Titre	Prix	Quantité	Total
Procédés et formulations au service de la santé	42 €	x	= ..... €
	Frais de port *		
	France métropolitaine	+ 4.5 €	= ..... €
	DOM et Europe	+ 8.5 €	
	TOM et reste du monde	+ 15 €	
AC_FEV12		TOTAL GENERAL	= ..... €

Nom / Prénom : .....
Adresse : .....
..... Tél. : .....
Code Postal : ..... Ville : ..... Pays : .....

Paiement au choix : ☐ par chèque à l'ordre d'EDP Sciences (à joindre à la commande) ☐ par carte bancaire : ☐ Visa ☐ Eurocard ☐ American Express
N° de carte : _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _
Date d'expiration : ___/___ CCV (3 derniers chiffres au dos de la carte) : _ _ _
Date : ___/___/___
Signature :

Réalisation de transistors fibreux électrochimiques et de circuits électroniques textiles

Xuyuan Tao, Vladan Koncar et Claude Dufour

Résumé Après une présentation du principe de fonctionnement des transistors électrochimiques, cet article expose les développements de transistors fibreux électrochimiques sur fils textiles (Kevlar® et coton), ainsi que la réalisation de circuits électroniques. Des applications électriques utilisant ce type de transistors fibreux sont ensuite développées, tels les circuits numériques (inverseur et porte « NOR ») et analogiques (amplificateur), qui sont facilement intégrés dans un tissu et permettent des applications à faible fréquence.

Mots-clés **Textiles intelligents, transistor fibreux, transistor électrochimique, circuit textile, PEDOT/PSS.**

Abstract **Realization of fibrous electrochemical transistors and textile electronic circuits**
After describing the principle of electrochemical transistors, this article presents the development of fibrous electrochemical transistors on textile yarns (cotton and Kevlar®), and the realization of electronic circuits as well. Electrical applications using this type of fibrous transistors are then developed, such as digital (inverter and gate "NOR") and analog circuits (amplifier), which are easily integrated into a fabric and satisfy the need of low frequency applications.

Keywords **Smart textiles, fibrous transistor, electrochemical transistor, textile circuit, PEDOT/PSS.**

Le textile intelligent est devenu un domaine de recherche très actif depuis une dizaine d'années [1-3]. Il se compose de plusieurs disciplines : génie textile, matériaux organiques, électronique, microélectronique, chimie, automatique, mécanique, etc. En utilisant les matériaux organiques semi-conducteurs, électrochimiques et électrochromiques, des applications avancées peuvent être réalisées avec des systèmes textiles, par exemple des circuits électroniques, capteurs ou écrans. Toutefois, il n'existe pas encore de circuit électronique purement textile. Les circuits électroniques textiles actuels n'utilisent que des transducteurs de traction ou de température en fonction de la variation de résistance électrique, puisqu'il manque encore certains composants électroniques textiles avancés. Ainsi, afin de valoriser le circuit électronique textile, il est nécessaire de développer des composants électroniques textiles plus avancés comme des transistors ou des diodes.

Avant de présenter les résultats obtenus dans le développement de transistors fibreux et leur intégration dans des circuits électriques, rappelons leur principe de fonctionnement.

Principe de fonctionnement des transistors électrochimiques

En 1984, H.S. White *et coll.* ont rapporté la création de transistors électrochimiques dans un dispositif en solution comprenant trois électrodes, en employant le polypyrrole comme matériau actif [4]. Ce travail a ouvert la voie à une série d'études intéressantes montrant l'utilisation réussie de différents polymères conducteurs pour fabriquer des transistors électrochimiques. Parmi ces polymères, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé par polystyrène sulfone (PEDOT:PSS) a été le plus utilisé [5-6].

Afin de montrer le principe de fonctionnement d'un transistor électrochimique, un exemple concret est présenté dont le canal est composé du PEDOT:PSS. Il s'agit d'un polymère conducteur dans un état oxydé noté $PEDOT^+:PSS^-$. Quand il est réduit sous l'effet du courant électrique, il devient neutre et on l'appelle $PEDOT^0$. On utilise souvent un gel contenant des ions sodium comme électrolyte dans le but de réduire le $PEDOT^+:PSS^-$. Le prototype de transistor est présenté sur la *figure 1a*.

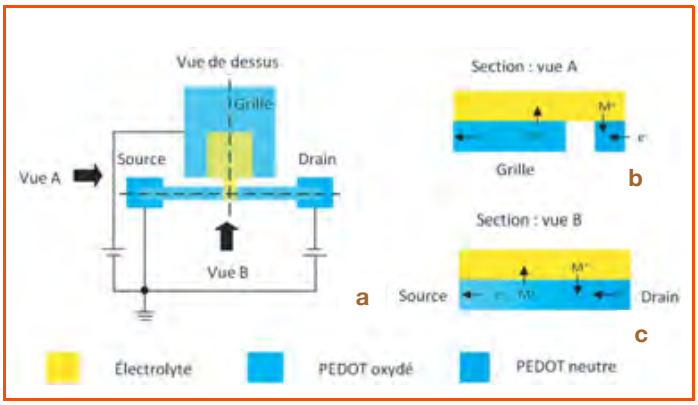


Figure 1 - Prototype de transistor électrochimique.

Le principe de fonctionnement d'un transistor électrochimique est le suivant : lorsque la tension de la grille V_g est égale à zéro, le transistor est en état « on » (état d'impédance faible) et permet le passage d'un courant élevé par le canal. Ensuite, un potentiel négatif est appliqué sur le drain (d) et un potentiel positif est appliqué sur la grille (g). Dans ce cas, la courbe d'intensité $I_d = f(V_d)$ dépend de la tension V_g, c'est-à-dire de l'état de réduction électrochimique du canal. Cette

réaction dépend de deux facteurs différents. Lorsque la grille est chargée positivement, les cations de l'électrolyte entrent dans le canal de PEDOT:PSS (éq. 1), où M^+ représente le cation de l'électrolyte, et l'électron e^- dérive de l'électrode source connectée à la masse *figure 1b*.

$$PEDOT^+:PSS^- + M^+ + e^- \leftrightarrow PEDOT^0 + M^+:PSS^-$$

Lorsque le potentiel sur le drain est légèrement négatif, la courbe $I_d = f(V_d)$ est linéaire quelle que soit la tension de la grille V_g. Ce mode de fonctionnement du transistor électrochimique est équivalent au régime linéaire du transistor à effet de champ. Lorsque le potentiel du drain décroît davantage, le courant du drain commence à être saturé et le pincement du canal est observé. Ce mode de fonctionnement est équivalent au régime de saturation du transistor à effet de champ. L'effet de pincement est provoqué par la différence de potentiel le long du canal (*figure 1c*). Le champ électrique associé à l'intérieur du canal est alors opposé à celui au cœur de l'électrolyte à côté du canal PEDOT:PSS. Ce champ électrique établit aussi un état d'équilibre redox avec un gradient de concentration de PEDOT réduit du côté de l'électrode du drain chargée négativement.

Réalisations et résultats

Avant d'élaborer le transistor fibreux, nous enduisons le fil (en coton ou en Kevlar®) par voie « trempage-retrait » en utilisant un montage développé dans notre laboratoire (*figure 2*). C'est un type d'enduction « roll-to-roll » en continu. Le fil enduit est séché par un four tubulaire ou par un décapeur. La vitesse de passage est de 0,5 mm/min ; la température de chauffage est d'environ 80-110 °C. Ce montage est installé sous une hotte aspirante.

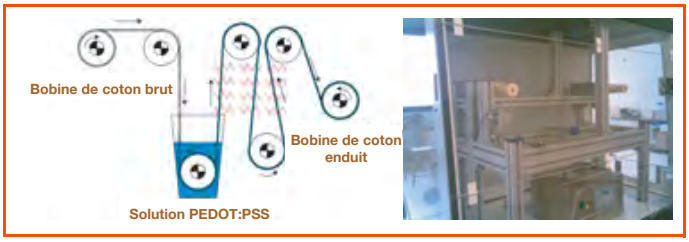


Figure 2 - Montage d'enduction par voie « trempage-retrait » en continu de polymère PEDOT:PSS sur le fil en coton.

L'électrolyte est ensuite préparé selon la référence [7]. La solution électrolytique jaune transparente est prête à utiliser après avoir été traitée à l'ultrason pendant 10 min. Elle peut être conservée pendant plusieurs mois à température de 4-6 °C.

La résistance du fil avec le revêtement de PEDOT:PSS est mesurée par la méthode de « deux points » sur une distance aléatoire. La résistance linéique du fil en coton est d'environ 26,82 kΩ/cm et 13,83 kΩ/cm pour le fil en Kevlar® (*figure 3*).

On élabore les transistors fibreux électrochimiques sous deux formes différentes : « croisé » et « ligne parallèle ».

- ***Fils croisés*** : deux fils avec le revêtement PEDOT:PSS sont croisés sur un support plastique avec les vis métalliques (*figure 4a*). La hauteur des fils peut être réglée par les vis de manière précise. Les deux fils ne doivent pas se toucher pour éviter le contact électrique direct. Une goutte de la solution électrolytique est ensuite ajoutée au niveau du croisement

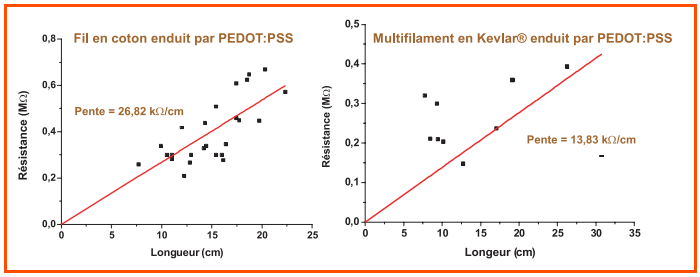


Figure 3 - Résistance linéique du fil en coton et en Kevlar® enduit par PEDOT:PSS.

des fils. Après avoir été chauffé à 65 °C pendant 1 min, l'électrolyte devient solide et transparent (*figure 4b*). Puisque c'est une forme croisée, deux fils sont symétriques au niveau de la topologie, l'un de ces fils pouvant fonctionner comme le drain et la source, et l'autre comme la grille, et réciproquement. Imaginons l'intégration de ce type de transistor fibreux dans un tissu ; le procédé de mise en place de l'électrolyte n'est pas pratique car la solution est facilement absorbée par le tissu à cause de la force capillaire. Par conséquent, un point dur pourrait modifier la sensation du toucher de ce tissu.

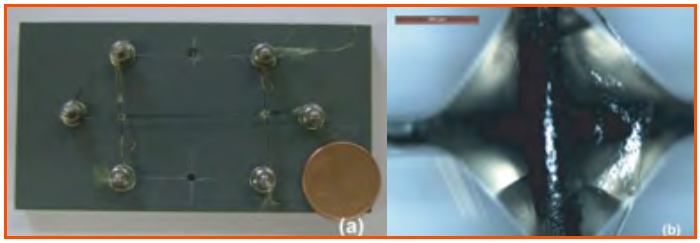


Figure 4 - a) Deux transistors fibreux électrochimiques sont fixés sur un support plastique par les vis métalliques sous forme croisée ; b) Croisement des fils avec un électrolyte.

- ***Fils parallèles*** : afin d'éviter l'inconvénient du point dur, on peut élaborer un transistor sous la forme de fils parallèles. Le procédé d'élaboration du dispositif est présenté sur la *figure 5*. On prépare deux fils avec le revêtement de PEDOT:PSS comme le filament de drain/source et le filament de grille (*figure 5a*). Une goutte de solution électrolytique est mise en place sur un fil avec le revêtement de PEDOT:PSS (*figure 5b*). Une fois l'électrolyte devenu solide (par chauffage), le fil est enduit par une couche isolante de résine BCB35 (CYCLOTENE™ 3022-35) (*figure 5c*). Puis ce fil est coupé au niveau de l'électrolyte (*figure 5d*). Il est ensuite assemblé par torsion avec un autre fil revêtu de PEDOT:PSS. Enfin, les deux fils sont « collés » par une deuxième goutte fine d'électrolyte (*figure 5e*). Le revêtement de résine BCB35 sert à éviter de mettre les deux fils en contact électrique. Puisque cette

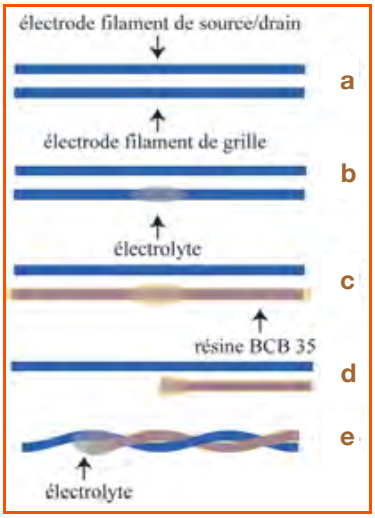


Figure 5 - Procédé d'élaboration de transistor fibreux sous la forme « ligne parallèle ».

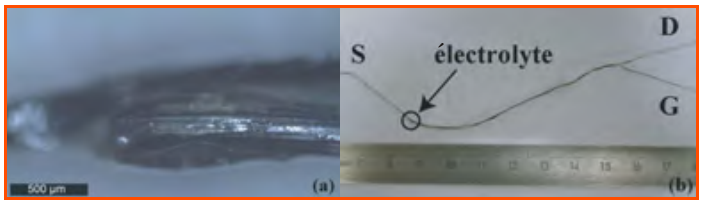


Figure 6 - a) Électrolyte mis en place dans un transistor fibreux sous la forme des filaments parallèles ; b) Transistor fibreux électrochimique.

forme n'est pas symétrique, l'un des filaments fonctionne comme drain et source et l'autre comme grille (*figure 6*). Cette forme de transistor est facile à intégrer dans un tissu ou autre structure textile étant donné qu'il se présente sous forme d'un fil classique avec un contact d'un côté et deux de l'autre.

Les caractéristiques électriques des transistors fibreux sont présentées sur la *figure 7* (forme « ligne parallèle » sur le fil en Kevlar®). Le régime linéaire et de saturation sont observables de manière évidente. De plus, la tension appliquée sur la grille est faible (- 1,5 V), ce qui est pratique pour les applications textiles en termes de sécurité. Le rapport on/off est de 1,9 x 10^3 pour le transistor fibreux sur le fil en Kevlar® et de 1,22 x 10^2 pour le fil en coton.

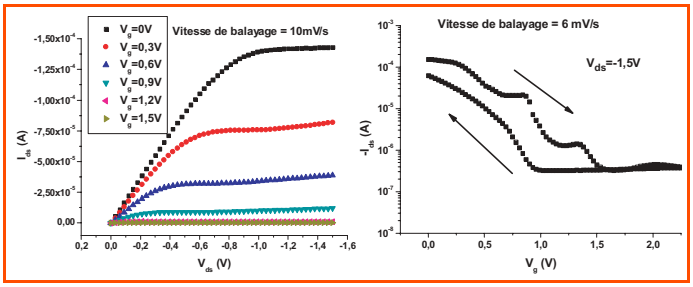


Figure 7 - Caractéristiques de sorties d'un transistor électrochimique fibreux sous la forme « ligne parallèle » en Kevlar®.

Applications

La combinaison de transistors et d'autres composants (résistance, condensateur, inductance) aboutit à des circuits électroniques ayant pour but de réaliser des fonctions telles qu'inverseur ou amplificateur. Ici, nous avons utilisé les transistors fibreux afin de réaliser deux types de circuits électroniques (numérique et analogique). Les transistors utilisés pour le circuit électronique sont les transistors électrochimiques fibreux en coton ou en Kevlar® sous différentes formes.

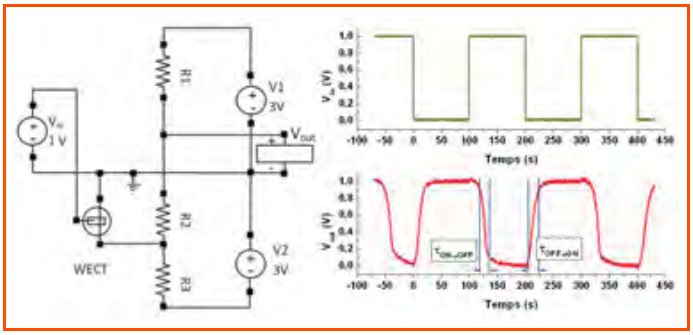


Figure 8 - Schéma de circuit et caractéristique de sortie d'un inverseur réalisé avec un transistor fibreux sous forme « croisé » sur fil en coton (largeur de pulse : 200 s).

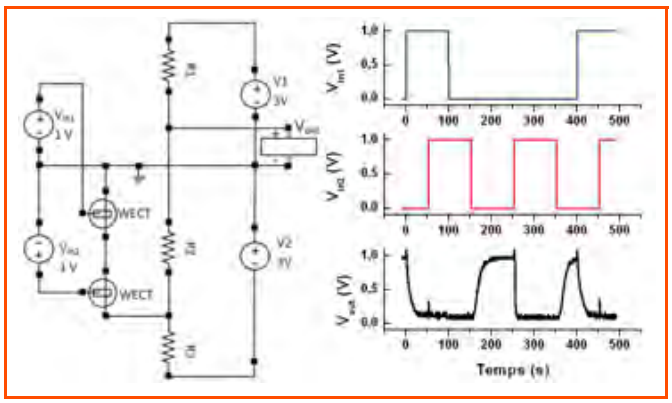


Figure 9 - Schéma et caractéristique de sortie d'un circuit « NOR-gated » réalisé avec deux transistors fibreux sous forme « croisé » et « ligne parallèle » sur fil en coton.

Selon la *figure 8*, un inverseur peut être facilement réalisé en combinant un transistor fibreux et un fil conducteur. Pour obtenir la fonction d'inverseur, les relations entre les résistances sont :

$$R_1 = R_2 + R_3 \quad \text{et} \quad R_3 = 2\,R_2$$

Lorsque l'entrée, V_{in}, est égale à 1 V, la sortie, V_{out}, est égale à 0 V, et réciproquement. La durée d'un cycle de pulse d'entrée est de 200 s et le rapport cyclique est égal à 50 %. Le temps de commutation $\tau_{ON \rightarrow OFF}$ est d'environ 16 s, et $\tau_{OFF \rightarrow ON}$ est d'environ 17,5 s.

Lorsque deux transistors fibreux sont connectés en série à la place d'un transistor, un circuit électronique « NOR-gated » peut être réalisé (*figure 9*). Tous les fils sont cousus manuellement dans le tissu. La *figure 10* montre les photos des circuits électroniques textiles réalisés par les transistors fibreux sous forme « croisé » et « ligne parallèle ».

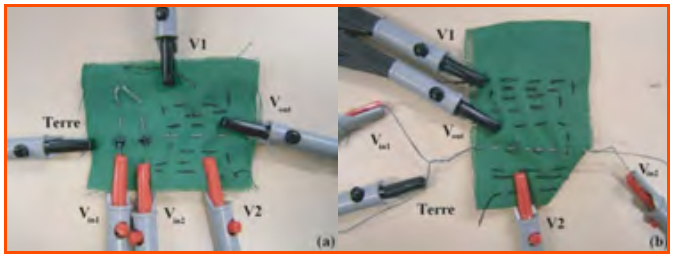


Figure 10 - a) Circuit « NOR-gated » réalisé avec deux transistors fibreux sous forme « croisé » en utilisant le fil en coton et b) sous forme « ligne parallèle ».

La caractéristique électrique est également présentée sur la *figure 9*. Il y deux entrées, V_{in1} et V_{in2}. La durée d'un cycle de V_{in1} est de 400 s et celle d'un cycle de V_{in2} est de 200 s, avec une largeur de pulse « on » de 100 s dans les deux cas. Nous constatons que la sortie, V_{out}, est égale à 1 V lorsque les deux entrées sont égales à 0 V. Dans les autres cas, la sortie est égale à 0 V. De plus, une augmentation instantanée de la tension de sortie est observée lorsque l'une ou l'autre des entrées commute de 0 V à 1 V (t = 0 s, 50 s, 250 s, 400 s et 450 s). Ce phénomène est dû à une hydrolyse d'électrolyte provoquée par l'excitation positive de grille [8].

Hormis les circuits numériques textiles, le circuit analogique textile peut être également réalisé par le transistor fibreux. Le plus simple circuit analogique, l'« amplificateur », est développé avec un transistor fibreux et un fil conducteur. Le schéma du circuit et les

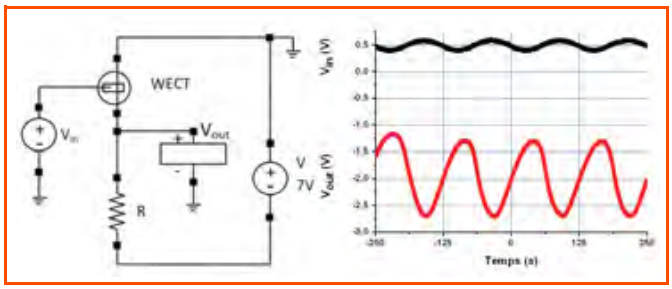


Figure 11 - Schéma et caractéristique électrique d'un circuit électrique d'un amplificateur réalisé avec un transistor fibreux et un fil conducteur.

caractéristiques électriques sont présentés sur la *figure 11*. Son entrée est un signal sinusoïdal ($V_{in1}(t) = 0,5 - 0,1 \sin(2 \pi t/125)$). Nous constatons que la sortie est un signal oscillatoire avec la même période de cycle. La valeur de sortie oscillatoire est de - 2,75 V à - 1,25 V. Le gain d'amplification atteint 7,5. La sortie ressemble à un signal sinusoïdal. Toutefois, elle incline légèrement vers la droite. Ce phénomène réside dans le fait que la réduction est moins rapide que l'oxydation comme présenté auparavant. Ce circuit analogique ouvre la possibilité de développer des amplificateurs de capteurs, comparateurs, filtres sélectifs de fréquences, oscillateurs, régulations à l'asservissement, etc.

Perspectives

Des transistors fibreux électrochimiques ont été réalisés avec un système intelligent (électrique et électronique) intégré dans la structure textile. La suite de ce projet réside dans deux aspects : la mise en œuvre et la valorisation des composants textiles électriques. Afin d'amoindrir le coût, le procédé de fabrication industrielle en grande série a besoin d'une procédure simple et efficace. La méthode « retrait-trempage » est un candidat convenable, comme nous l'avons montré ici. Toutefois, la régularité et la qualité de la couche enduite restent encore un problème, qui est dû généralement au procédé d'enduction par voie solution. Il dépend de la vitesse d'enduction, de la méthode de séchage, de la viscosité de la solution, de la tension superficielle de substrat, etc. Une deuxième piste de développement réside dans la valorisation des composants textiles électriques. Le fil conducteur peut constituer un circuit électronique simple pour réaliser un capteur de tension [9-10] ou de posture [11-12], etc. [13]. De plus, à l'aide de composants plus avancés comme le transistor fibreux, on peut réaliser un circuit électronique complexe. Des capteurs biologiques [14] et des écrans textiles [15-16] pourraient ainsi être développés.

Références

[1] Tao X., *Smart fibres, fabrics and clothing: Fundamentals and applications*, Woodhead Publishing, **2001**.
[2] Tao X., *Wearable electronics and photonics*, Woodhead Publishing, **2005**.
[3] Mattila H.R., *Intelligent textiles and clothing*, Woodhead Publishing, **2006**.
[4] White H.S., Kittlesen G.P., Wrighton M.S., Chemical derivatization of an array of three gold microelectrodes with polypyrrole: fabrication of a molecule-based transistor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106(18)*, p. 5375.
[5] Mabeck J.T. *et al.*, Microfluidic gating of an organic electrochemical transistor, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87(1)*, p. 013503.
[6] Nilsson D. *et al.*, Electrochemical logic circuits, *Adv. Mater.*, **2005**, *17(3)*, p. 353.
[7] Hamedi M., Forchheimer R., Inganas O., Towards woven logic from organic electronic fibres, *Nat. Mater.*, **2007**, *6(5)*, p. 357.
[8] Said E. *et al.*, Effects of the ionic currents in electrolyte-gated organic Field-effect transistors, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18(21)*, p. 3529.
[9] Wijesiriwardana R., Inductive fiber-meshed strain and displacement transducers for respiratory measuring systems and motion capturing systems, *IEEE Sensors Journal*, **2006**, *6(3)*, p. 571.
[10] Zhang H. *et al.*, Conductive knitted fabric as large-strain gauge under high temperature, *Sensors and Actuators A: Physical*, **2006**, *126(1)*, p. 129.
[11] Huang C.T. *et al.*, A wearable yarn-based piezo-resistive sensor, *Sensors and Actuators A: Physical*, **2008**, *141(2)*, p. 396.
[12] Lorussi F. *et al.*, Wearable, redundant fabric-based sensor arrays for reconstruction of body segment posture, *IEEE Sensors Journal*, **2004**, *4(6)*, p. 807.
[13] Choi S., Jiang Z.W., A wearable cardiorespiratory sensor system for analyzing the sleep condition, *Expert Systems with Applications*, **2008**, *35(1-2)*, p. 317.
[14] Macaya D.J. *et al.*, Simple glucose sensors with micromolar sensitivity based on organic electrochemical transistors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2007**, *123(1)*, p. 374.
[15] Matyba P. *et al.*, Graphene and mobile ions: the key to all-plastic, solution-processed light-emitting devices, *ACS Nano*, **2010**, *4(2)*, p. 637.
[16] Sandstrom A., Matyba P., Edman L., Yellow-green light-emitting electrochemical cells with long lifetime and high efficiency, *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, *96(5)*, p. 053303.

X. Tao

V. Koncar

C. Dufour

Xuyuan Tao
est maître de conférences à l'École Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT)*.
Vladan Koncar
est directeur du laboratoire scientifique du laboratoire de GÉnie et Matériaux TEXtiles (GEMTEX), EA 2461**, professeur et directeur de recherche à l'ENSAIT*.
Claude Dufour
est maître de conférences HC à l'Université des Sciences et Technologies de Lille**.

* ENSAIT/GEMTEX, 2 allée Louise et Victor Champier, BP 30329, F-59056 Roubaix Cedex.
Courriels : xuyuan.tao@ensait.fr, vladan.koncar@ensait.fr
** Université des Sciences et Technologies de Lille, IEMN, UMR CNRS 8520, avenue Poincaré, BP 60069, F-59652 Villeneuve d'Ascq.
Courriel : claude.dufour@iemn.univ-lille1.fr

Marquage des fibres pour la traçabilité et la lutte contre la contrefaçon

Denis Couvret

Résumé La traçabilité des marchandises et la lutte contre la contrefaçon représentent des enjeux économiques importants pour l'industrie en général et pour le secteur textile-habillement en particulier. Certains systèmes de marquage d'identification des marchandises existent depuis longtemps et bénéficient de l'expérience de secteurs comme le papier (documents fiduciaires) ou l'agroalimentaire. Des transferts vers le secteur textile sont possibles ; cependant la problématique propre à ce secteur impose des cahiers des charges spécifiques et des contraintes techniques particulières. L'article décrit quelques-uns des systèmes de marquage pleine matière applicables ou ayant été appliqués en tant que solutions possibles au marquage des matériaux textiles fibreux.

Mots-clés **Textiles, traçabilité, contrefaçon, marquage, fibres.**

Abstract **Fibres marking systems for traceability and fight against forgery**
Traceability of goods and fight against counterfeiting represents an important economical stake for industry and particularly for textile and clothing sector. Some marking systems applied in other sectors such as paper or food industry can be used; however the specificity of this sector induces technical constraints to satisfy the schedule of conditions in some applications. This paper describes some of the systems applicable or being applied to the marking of textile raw materials (fibres).

Keywords **Textiles, traceability, counterfeiting, marking, fibres.**

La filière textile est l'une des plus touchées par la contrefaçon (voir *encadré*). L'authentification des produits devient un élément essentiel pour contribuer à une protection juridique efficace.

La lutte contre la contrefaçon a représenté en 2004 un montant de 500 Mrds $/an, soit 7 à 9 % du commerce mondial, avec une croissance de 400 % en dix ans. Les vêtements et accessoires représentent 51,5 % de ce volume, alors que les CD, DVD et cassettes ne représentent que 20,7 %, les montres et bijoux 8 %, le parfum-cosmétique 1 %. Les grands pays contrefacteurs sont principalement la Chine (58 %), l'Afrique du Sud (7 %) et la Russie (6 %).

Les besoins d'authentification amont

Il peut être important pour un donneur d'ordres de prévenir les risques de substitution de son produit en marquant si possible la matière. Cette situation est une réalité pour l'amont de la filière, pour le règlement des litiges. Dans tous ces cas, la traçabilité des produits en termes d'identification est un besoin réel, tant pour le fil, la fibre ou les produits semi-finis.

La contrefaçon dans l'industrie manufacturière

Parmi les définitions juridiques du délit de contrefaçon, celles applicables à l'industrie manufacturière sont les suivantes :
- Reproduction, usage, apposition ou imitation d'une marque sans l'autorisation du propriétaire.
- Copie, importation ou vente d'une invention nouvelle sans le consentement du titulaire du brevet.
- Reproduction, totale ou partielle, d'un dessin ou modèle sans autorisation de son auteur.

Les systèmes de marquage applicables aux textiles

Marqueurs de traçabilité chimique

Terres rares

Les terres rares représentent le groupe des lanthanides (éléments de numéros atomiques compris entre 57 et 71, du lanthane au lutétium), auquel s'ajoutent l'yttrium et le scandium, du fait de propriétés chimiques voisines (même colonne de la classification périodique). On distingue les terres cériques (lanthane, cérium, praséodyme et néodyme) des terres yttriques (les autres terres rares).

Malgré leur nom, les éléments constituant les terres rares ne sont pas rares. Le plus abondant, le cérium, est plus répandu dans l'écorce terrestre que le cuivre ; le plus rare, le thulium, est quatre fois plus abondant que l'argent. On exprime en général les teneurs de ces éléments sous forme d'oxydes.

Ces minéraux, aux propriétés physiques et chimiques très diverses (luminescence, magnétisme, coloration), sont utilisés dans diverses applications, tels les tubes fluorescents d'éclairage. Leur présence dans un matériau textile composé de fibres naturelles ou synthétiques ne peut être fortuite, ce qui permet de les utiliser comme marqueurs chimiques. Une formulation de quelques-uns de ces éléments dans des concentrations variables constitue un

codage. Ils peuvent être détectés selon les cas par fluorescence X ou par magnétisme.

Les plus inertes chimiquement peuvent être introduits dans les formules d'ennoblissement par exemple ou être inclus au moment du filage des fibres synthétiques.

ADN de synthèse

L'ADN est constitué de répétitions de nucléotides formés d'un groupe phosphate lié à un sucre, le désoxyribose, et à une base azotée (A, T, C ou G) (*figure 1*). Le squelette est formé de la répétition sucre-phosphate, ce qui change étant la base.

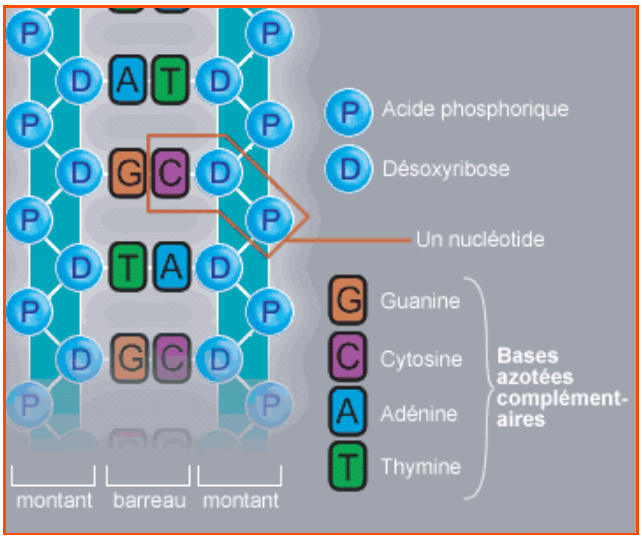


Figure 1 - Structure de l'ADN.

L'ADN de synthèse, utilisé comme marqueur commercialisé (par exemple par Tracetag®), est composé de vingt séquences AGTC, ce qui offre 4^{20} possibilités.

Un ADN de synthèse composé d'un monobrin de quelques dizaines d'éléments acides nucléiques, dont l'enchaînement constitue un codage, offre une infinité de combinaisons possibles. Le décodage, effectué en laboratoire, consiste à « détricoter » cet enchaînement et à identifier les éléments un à un, sous réserve de connaître la « clé » constituée du début de la combinaison (*figure 2*).

Ce marqueur invisible s'utilise en quantités très faibles et c'est l'un des rares marqueurs de troisième niveau apte au marquage pleine matière (utilisation en combinaison avec les formulations d'ennoblissement ou en traitement de finissage).

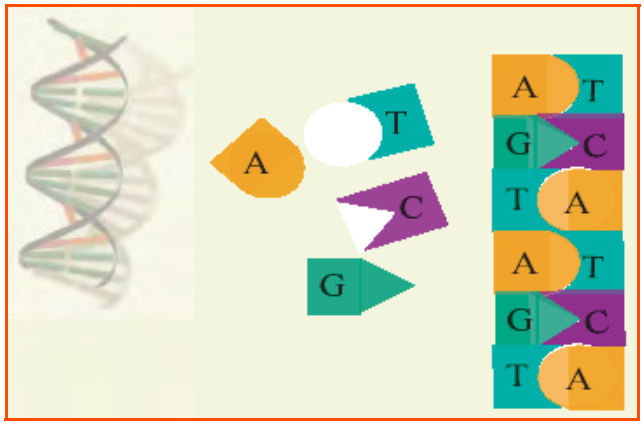


Figure 2 - L'ADN de synthèse peut être utilisé comme marqueur. Sa lecture se fait en décodant sa séquence d'acides nucléiques.

Les recherches actuelles se tournent vers l'utilisation d'ADN d'origine naturelle, extrait des plantes, apte à une identification analogue à celle utilisée pour détecter la présence d'OGM, et qui bénéficie des avancées dans ce domaine (utilisation de nanocapteurs électroniques par exemple).

Thermochromes et photochromes

Le thermochromisme et le photochromisme sont les propriétés qu'ont certains colorants à changer de couleur sous l'action de la chaleur et/ou de la lumière (voir exemples *figure 3*).

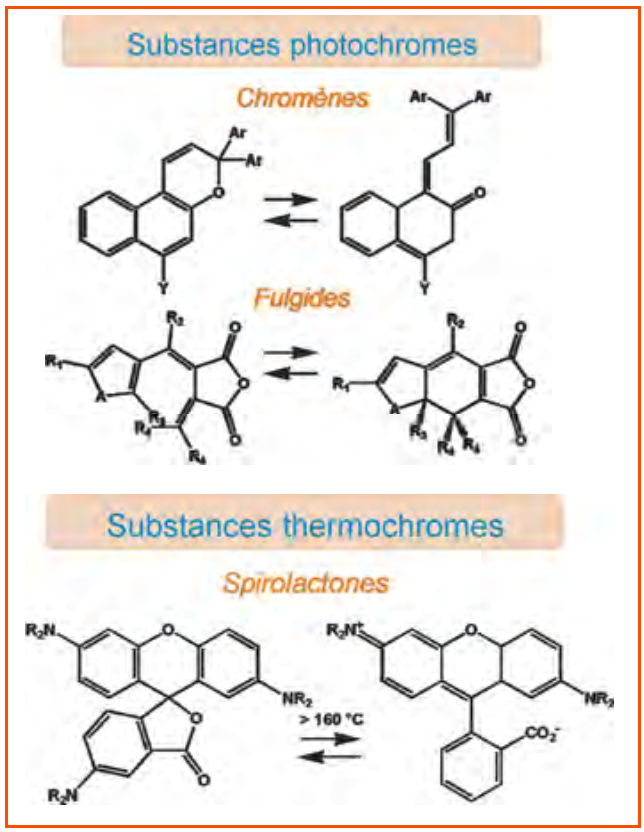


Figure 3 - Exemples de substances photochromes et thermochromes.

Il existe des systèmes, réversibles ou irréversibles, qui passent d'un état incolore à coloré ou inversement, ou d'une couleur à une autre. Certains effets spéciaux peuvent être obtenus par combinaison avec des pigments ou colorants traditionnels, en mélange, surimpression ou juxtaposition. Ils peuvent par exemple être utilisés comme des pigments traditionnels et imprimés sur textile selon la technique d'impression pigmentaire.

De nombreux systèmes, utilisés principalement dans le domaine du papier fiduciaire, peuvent être aussi utilisés pour des applications textiles, notamment en habillement, en utilisant des fils et fibres fluorescents, magnétiques ou conducteurs, marqueurs « multisensibles » combinant plusieurs effets tels que la luminescence de mélanges permettant de personnaliser la longueur d'onde d'absorption (*figure 4*).

Figure 4 - Les applications des colorants thermochromes et photochromes dans les textiles sont nombreuses : habillements fluorescents ou magnétiques, marqueurs, etc.

Le mode d'action basé sur une réaction photo- ou thermochimique, réversible ou irréversible, est sensible à l'environnement (présence d'eau, d'impuretés diverses qui peuvent perturber la réaction). C'est pourquoi ces produits sont généralement encapsulés, les microcapsules étant ensuite formulées dans une pâte d'impression ou d'enduction par exemple, ou incorporées dans la masse. Dans tous les cas, un phénomène de « fatigue » intervient qui limite la durée de vie de ces composés (nombre de cycles limité).

La luminescence

La luminescence est le phénomène selon lequel la matière *émet de la lumière* (et non pas change de couleur) après avoir absorbé de l'énergie, sous une forme ou une autre. On peut citer : la photoluminescence (absorption de lumière), la radioluminescence (source radioactive), l'électroluminescence (champ électrique), la chemiluminescence (réaction chimique – oxydation du phosphore par ex.), la bioluminescence (dérivée de la chemiluminescence), la thermoluminescence (source de chaleur), la triboluminescence (forces de friction), la cathodoluminescence (faisceau électronique – écrans cathodiques par ex.).

La ***photoluminescence*** regroupe les phénomènes de ***phosphorescence*** et de ***fluorescence***. En photoluminescence, la longueur d'onde réémise est toujours plus grande que celle absorbée en raison du rendement non quantitatif du transfert d'électrons (*figure 5*). La longueur d'onde réémise peut se situer dans l'infrarouge : des marqueurs de traçabilité basés sur ce principe ont été commercialisés (codes-barres infrarouge avec détecteur spécial type douchette).

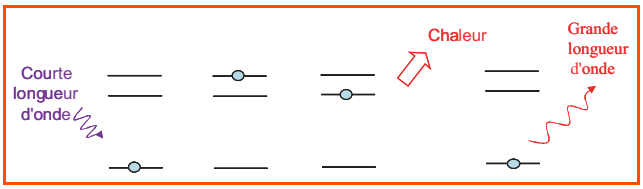


Figure 5 - Phénomènes de phosphorescence et de fluorescence.

Fluorescence

La fluorescence est la photoluminescence intervenant moins d'un 10 000^{e} de seconde après l'absorption. Les produits fluorescents sont des pigments organiques comme la fluorescine, la pyranine, etc.

Les dérivés sont porteurs de groupements fonctionnels électro-donneurs qui augmentent la fluorescence (OH, NH_2, NH_2-Me, R, Ar…) ou électro-attracteurs qui la diminuent (NO_2, CO_2H, Cl, Br, I…).

Phosphorescence

La phosphorescence est la photoluminescence intervenant sur une période longue (jusqu'à plusieurs heures après), grâce au stockage de l'énergie par inversion de spin ou transfert électronique. Les produits phosphorescents sont soit des pigments organiques à durée de vie limitée (organophosphorés), soit des pigments minéraux plus stables mais moins efficaces (sulfures de zinc, cadmium, strontium, calcium…). Des mélanges de produits phosphorescents conduisent selon la formulation à une longueur d'onde émise spécifique. Des systèmes de marquage de traçabilité sont basés sur cette possibilité (personnalisation possible) (*figure 6*).

De même, des fils photoluminescents ont été utilisés comme couture pour passeports par exemple, ou encore des fibres sont incorporées préalablement dans la pâte à papier servant à fabriquer les documents fiduciaires (source : Arjo-Wiggins et Banque de France).

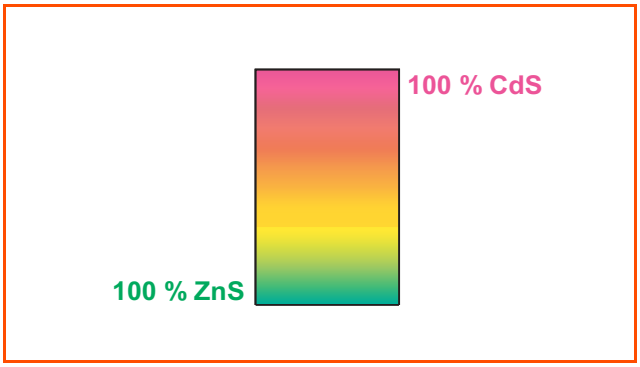


Figure 6 - Exemple de couleurs d'émission.
Taille des particules (pigments commerciaux) : 6, 8, 15, 20 µm (US patent 4.208.300).

Mise en œuvre

Tous ces marqueurs peuvent être soit incorporés directement dans une formulation d'encre, d'apprêt textile, de pâte d'impression, ou encore dans l'huile d'ensimage ou d'encollage, par impression, enduction, pulvérisation, imprégnation, etc., ou après microencapsulation, afin de les isoler des interactions chimiques avec les composants de l'encre. Un apprêt réticulant (enduction, impression) permettra de fixer le marqueur en surface de la fibre ou de la surface textile.

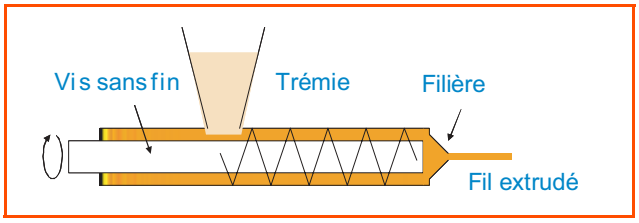


Figure 7 - Extrusion-filage voie fondue.

Dans le cas des fibres synthétiques, l'incorporation du marqueur peut se faire au moment de la fabrication de la fibre elle-même, selon plusieurs manières :

- Par ***extrusion-filage voie fondue*** (*figure 7*) : le marqueur peut être incorporé dans la matière par compoundage préalable (production de granulés fonctionnalisés par le marqueur), ou directement au filage selon la nature chimique du marqueur qui doit résister aux conditions de température et de pression (ex : terres rares, minéraux luminescents...). Une faible quantité de marqueur étant généralement suffisante, celui-ci ne perturbe pas les paramètres de production ou les propriétés finales du fil.
- Par ***extrusion-filage voie sol vant*** : dans ce cas, la température étant beaucoup plus basse, les marqueurs de type organique peuvent être utilisés (ex : ADN de synthèse). Ils peuvent être introduits dans le collodion au niveau du réacteur de dissolution, par « collage » en surface du fil extrudé dans le bain de coagulation, par réaction chimique dans le bain de coagulation ou de rinçage (*figure 8*).

Conclusion

De nombreuses solutions commerciales de marquage de traçabilité applicables aux fibres, surfaces textiles et articles confectionnés existent pour les cas simples. Des études de mise au point pour les applications textiles restent nécessaires dans certains cas, particulièrement pour le marquage pleine matière.

Cependant, le marquage n'est qu'un outil dont le choix doit pouvoir répondre à la problématique concernée, et l'utilisateur doit avant tout bien poser le problème : quel est l'objectif ? S'agit-il de traçabilité physique et logistique ou

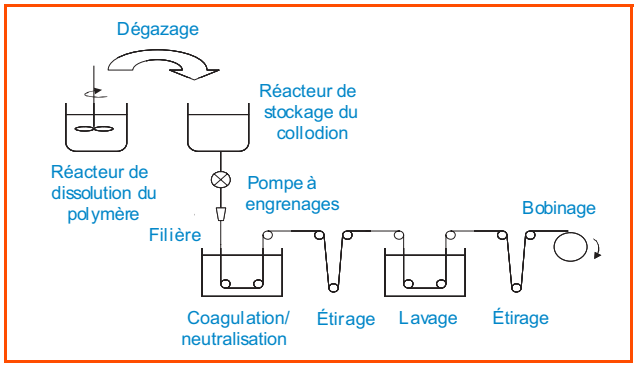


Figure 8 - Extrusion-filage voie solvant.

de traçabilité des données ? Traçabilité interne ou externe ? Par suite, un cahier des charges précis doit être établi, déterminant clairement quel est le flux d'information, son volume et sa variabilité, à associer au flux de marchandises, et quelles sont les contraintes techniques et logistiques. Répondre à toutes ces questions permet ensuite de déterminer la technique de marquage applicable sur un support donné à une étape de la chaîne logistique donnée.

Pour en savoir plus

- Marquage ADN de synthèse : www.tracetag.com
- Marquage des fibres : www.hillsinc.net ; www.rmark.org
- Marqueurs à base de microparticules minérales : www.microtag-temed.com
- Magnetic markers, Flying Null : US Patent 6,054,924.

Denis Couvret
est ingénieur recherche-innovation à l'Institut Français du Textile et de l'Habillement (IFTH), Délégation régionale de Lyon*.

* IFTH, Avenue Guy de Collongue, F-69134 Écully Cedex.
Courriel : dcouvret@ifth.org

Progress in auxetic fibres and textiles

Kim L. Alderson

Abstract Auxetic materials are those which expand when stretched and contract when pushed. One area which is currently attracting attention is in the production of auxetic fibres and textiles. Here, the history of auxetic microporous polymers and subsequent fibres development and production is reviewed along with attempts to understand how the auxetic effect is achieved based on the observed microstructures. Larger scale auxetic polymers appear to have a different causal mechanism to auxetic fibres. A natural development from the production of auxetic fibres is to use the fibres to produce textiles. Progress in this area is examined together with work towards using conventional fibres to produce a textile which is auxetic due to its structure rather than its constituents. Possible applications are also presented.

Keywords **Auxetic fibres, textiles, negative Poisson's ratio, microstructure.**

Résumé **Les avancées dans les fibres auxétiques et les textiles**
Les matériaux auxétiques s'expandent à l'étirement et se contractent à la poussée. La production de fibres et textiles auxétiques est un domaine qui attire actuellement l'attention. Après un rappel historique, cet article présente le développement et la production des polymères microporeux auxétiques, ainsi que les études visant à comprendre l'effet auxétique, par l'observation des microstructures. Il apparaît que les polymères auxétiques de plus grandes échelles présentent un mécanisme différent de celui des fibres auxétiques. L'un des développements naturels des fibres auxétiques est la production de textiles. Les progrès dans ce domaine sont présentés, de même que les travaux en vue de l'utilisation de fibres classiques pour produire un textile qui soit auxétique du fait de sa structure, et non de ses constituants. Les applications possibles sont également présentées.

Mots-clés **Fibres auxétique, textiles, ratio de Poisson négatif, microstructure.**

Auxetic materials have the unique property of increasing in thickness when pulled when compared to an elastic band, which gets thinner when stretched [1]. This is because the Poisson's ratio of the material, ν, is negative. This property is shared by a range of materials, from certain types of skin and bone to forms of silica and can be engineered into foams and polymers, among others [2]. This article will concentrate on one of the most interesting areas of current research: the production and deployment of auxetic polymeric fibres and developments in the area of auxetic textiles.

However, the initial work on auxetic polymers did not begin with fibres, but rather with the production, characterisation and testing of polymer cylinders by the powder processing techniques of compaction, sintering and extrusion. Following the discovery, by Evans and Caddock in 1989, of an expanded microporous form of polytetrafluoroethylene (PTFE) which did indeed expand when stretched, work began at the University of Liverpool to reproduce this behaviour in other polymers. A detailed investigation of the microstructure of PTFE was undertaken [3] and it was found to consist of nodules interconnected by fibrils, as shown in *figure 1*. *Figure 2*

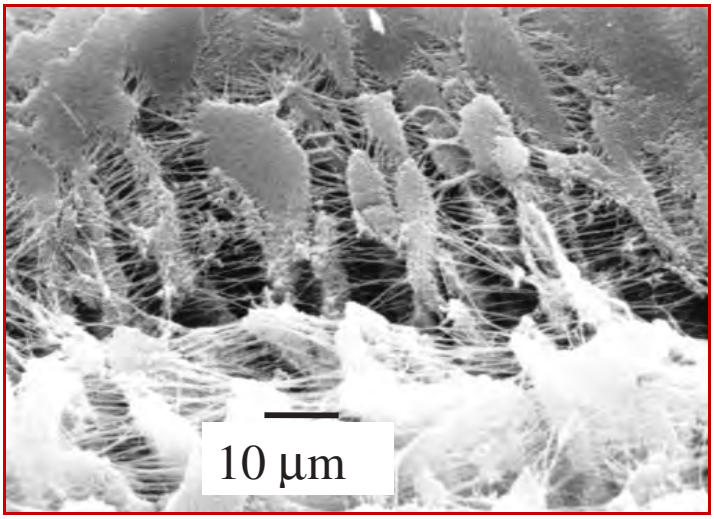


Figure 1 - Microstructure of auxetic polytetrafluoroethylene showing nodules interconnected by fibrils.

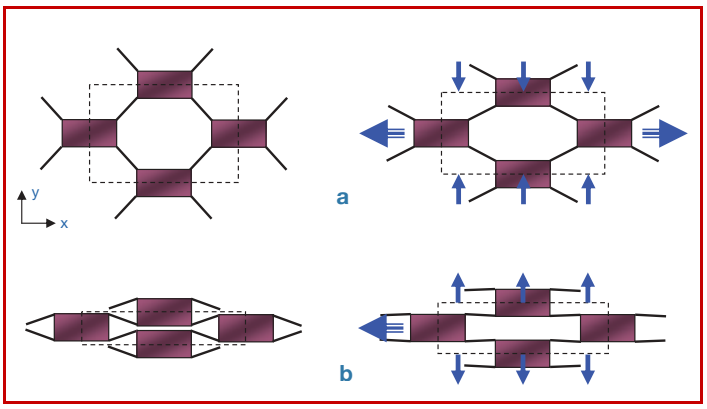


Figure 2 - Schematic showing how the nodule fibril microstructure allows a negative Poisson's ratio. (a) shows a conventional material and (b) an auxetic material.

illustrates schematically how the structure leads to the auxetic effect, with the fibrils acting as hinges to cause the nodules to translate. The first new polymer to be manufactured to achieve a nodule-fibril microstructure was ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) [4]. The processing route found to be necessary to achieve the nodule-fibril microstructure was based on the partial or surface melting of the polymer powder particles in a bench-top extruder. The compaction stage was found to be required only to adjust the structural integrity of the extrudate, with partial sintering being the most important stage in processing. For UHMWPE, a sintering time of 20 min at a temperature of 160°C was required and Poisson's ratio values as low as - 6 were obtained, but for very low structural integrity samples. The next stage in this work was to transfer the skills used in the manufacturing of UHMWPE to other polymers and this was successfully tried and achieved for a further two polymers, polypropylene (PP) [5] and nylon [6]. PP was used as a basis to examine the effects of powder morphology on processability and this established the need for a finely divided powder with an average particle size distribution between 50 and 300 µm in conjunction with a rough particle surface. The processing conditions for PP include the key sintering temperature of 159°C and time of 20 min, and the resulting extrudates had Poisson's ratio values as low as - 0.22 with good structural integrity. This is much less than for UHMWPE, and is due to the microstructure which in PP has far fewer fibrils interconnecting the nodules. The microstructures for both UHMWPE and PP are shown in *figure 3*.

The cylinders produced are useful for performing simple tests to determine properties, but are difficult to deploy in any useful applications. The applications can stem from the actual property of expanding when stretched (such as in sealants) or can be based on property enhancements predicted as a consequence of the negative Poisson's ratio. For example, the hardness of a material, H, is related to ν as:

$$H \propto (1 - \nu^2)^{-x} \quad (1)$$

where x is a constant depending on the analysis used, *e.g.* for classical Hertzian indentation, x = 2/3. What this equation says is that if ν = - 1, then the material would be infinitely hard. This would also be true if ν = + 1. However, for an isotropic material, ν can only range from - 1 to + 1/2, so any value between - 1/2 and - 1 should result in enhancements. As well as indentation resistance, other properties predicted to be similarly enhanced include fracture toughness, shear modulus and energy absorption [2].

With these predicted benefits in mind, producing forms of auxetic polymers which can easily be deployed has driven the research towards the production of auxetic fibres.

Auxetic fibres

Auxetic fibres were first produced in 2000 at the University of Bolton by Simkins and Alderson [7]. A short research project funded by the Nuffield Foundation allowed the very early stages of this work, concentrating initially on PP. The idea here was to take the processing route developed for the cylinders as a basis for fibre production. In place of a benchtop extruder, a laboratory scale melt extruder was employed, but the key parameter of 159°C as the processing temperature was retained. The melt extruder has five separate zones, all of which can be individually temperature controlled, and for conventional processing, it is usual to use a temperature profile. For the production of auxetic fibres, however, a flat 159°C across all regions of the

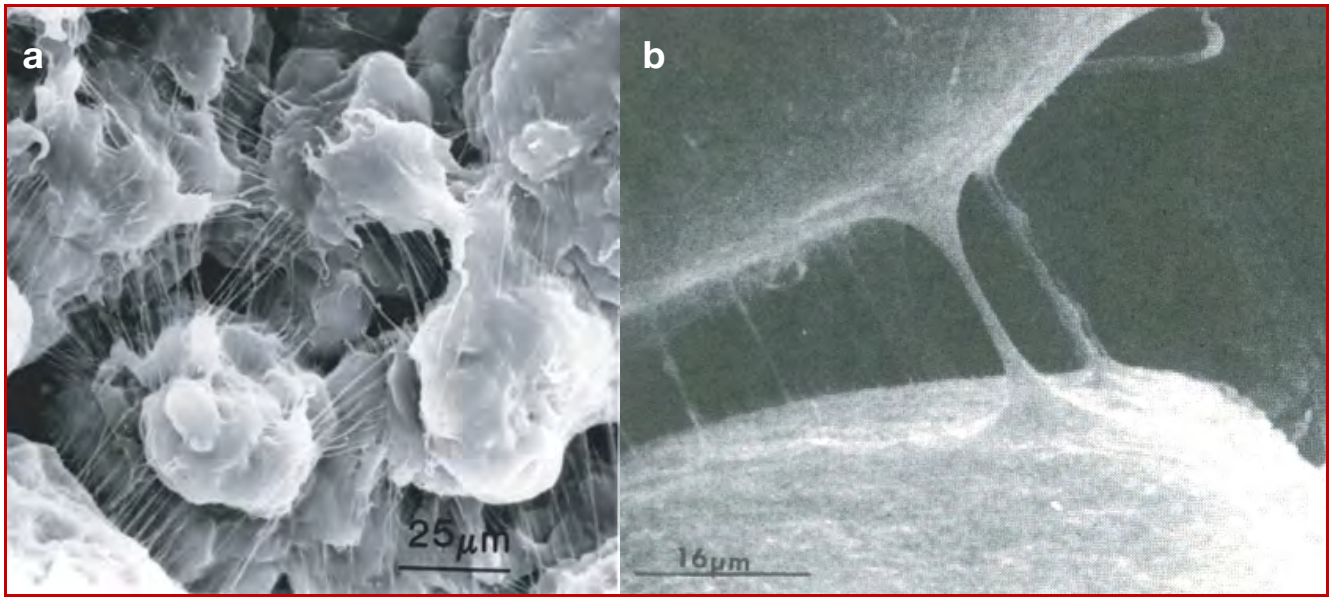


Figure 3 - Microstructures of auxetic (a) ultra high molecular weight polyethylene and (b) polypropylene.

extruder is necessary. A further difference in production of auxetic fibres is that the extruder is run at a relatively low speed. This is to take account of the 20 minutes sintering time in the cylinder manufacturing route. The screw speed used is 1.047 $rads^{-1}$, resulting in a throughput of 6 g/min.

In conventional fibre production, as the fibre emerges from the spinneret, it is drawn and this aligning of the molecules gives fibres their high modulus. However, a detailed investigation here revealed that drawing of the auxetic fibres causes a loss of the auxetic property. So, the fibres are collected at a take up speed of 0.03 ms^{-1} and wound straight onto bobbins. The resulting fibres have a modulus of 1.3 GPa. 40% of the fibres produced are auxetic with typically 20% of their length displaying auxeticity. This may seem to be a small fraction but the auxetic sections display a Poisson's ratio of $\nu = -1.62$, which results in the overall fibre having a Poisson's ratio, $\nu = -0.60 \pm 0.05$.

Initial attempts of post processing the fibres on conventional textile equipment were problematic due to the relatively low modulus. So, possible solutions to increase the modulus were considered. As a first attempt, the fibres were annealed at a variety of times and temperatures [8]. The results of this were very positive, with a number of conditions obtained which not only retained auxeticity, but also increased the modulus. For example, annealing at a temperature of 110°C for just 5 min increased the modulus to 1.8 GPa. The Poisson's ratio in this case was negative for 40% of the fibres tested, and of these, 70% of the length was auxetic with an average $\nu = -1.30$, *i.e.* the fibres were more uniformly auxetic. This increase in modulus does allow for some textile production which will be discussed later, but the modulus is still very low, with the best achieved, with auxeticity being retained, 2.3 GPa. This was obtained using an annealing temperature of 160°C and a time of 5 min. Alternative strategies are thus required, with the manufacture of other polymers by this route being the first attempted.

Using the same partial melt extrusion technique, auxetic fibres were produced from both polyester and nylon [9]. The polyester fibres were produced at a flat temperature of 225°C, with a screw speed of 0.525 $rads^{-1}$, a take up speed of 0.075 ms^{-1} and no drawing. This produced a fibre with an average Poisson's ratio, $\nu = -0.70$, but with a low modulus of 1 GPa. For the case of the nylon fibres, the manufacturing specification is once again a flat temperature of 195°C in all zones of the extruder, with a screw speed of 1.05 $rads^{-1}$, a take up speed of 0.03 ms^{-1} and no drawing. The resulting fibre had an average Poisson's ratio, $\nu = -0.17$, but with an even lower modulus of 0.5 GPa.

It appears that in producing an auxetic fibre by this technique, the result is always a lower modulus fibre which cannot be drawn to improve mechanical properties. Heat treatment has a limited effect, improving the strength just enough to allow textile production.

The key to understanding why this is the case comes with examining the microstructure of the fibres. Initially it was believed that the fibres would have a nodule-fibril microstructure albeit with a vastly reduced number of nodules interconnected by fibrils. However, extensive microscopy of the fibres has failed to find evidence of this type of structure. The most indepth study was carried out by Simkins and she used liquid nitrogen to "freeze" the fibres before sectioning, revealing the microstructure seen in *figure 4*. This shows that the fibre appears to have a granular structure consisting of the powder particles "glued" together by surface melting only [10]. There is very little porosity and

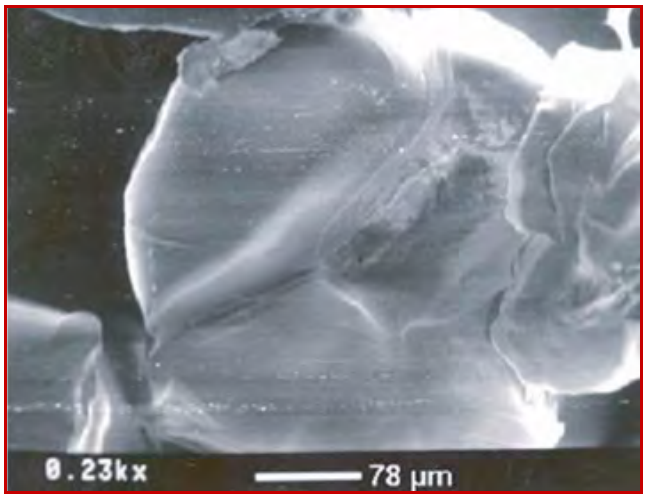


Figure 4 - Microstructure of an auxetic polypropylene fibre showing its granular nature.

the core of the powder particles appears to remain largely unmelted and thus can be assumed to be amorphous. So, rather than a nodule-fibril model to explain this behaviour, there needs to be an understanding based on a closely packed rough particle assembly. Taking as a basis interlocking rigid hexagons, an analytical rough particle model was developed by Ravirala *et al.* [10]. This is close to the microstructure and in addition is also based on existing theoretical models for auxetic behaviour, notably Wojciechowski's 2D rough disc assemblies and hard cyclic trimers [11]. An example of this type of structure already in existence is, surprisingly, found in the Tokai nuclear reactors developed in the 1950s [2]. Here, an interconnected structure is formed by, effectively, rectangular keys (male) and geometrically matched keyways (female) on alternative faces of each hexagon. The auxetic effect is produced by translation of the hexagons with respect to each other.

It is recognised that to obtain order of magnitude increases in the fibre modulus, there needs to be a very different approach, namely to work at the molecular level. First attempts at producing auxetic polymers at the molecular level were theoretical and used as a basis the macroscopic re-entrant honeycomb structure. This did predict auxetic behaviour but for wholly unrealistic structures which were too heavily crosslinked to be physically possible [1]. Looking at the same problem from a different angle, Anselm Griffin at the American Georgia Institute of Technology has predicted auxetic behaviour in a more easily realised system, based on liquid crystalline polymers (LCPs) [12]. This is shown schematically in *figure 5*. The LCP consists of chains of rigid rod molecules connected by flexible space groups, which attach to the ends of some of the rods and to the sides of others. The mechanism for auxetic behaviour bears a resemblance to that of the nodule-fibril mechanism in that it is based on rotation of the rods attached to the sides, which causes an increase in the interchain separation, when the system is stretched. Work towards the synthesis of this system is currently underway.

Auxetic textiles

One area in which there is a considerable amount of work currently ongoing is to produce auxetic textiles. Applications which are envisaged include using the auxetic property, *e.g.* as a bandage for compression therapy, where the bandage

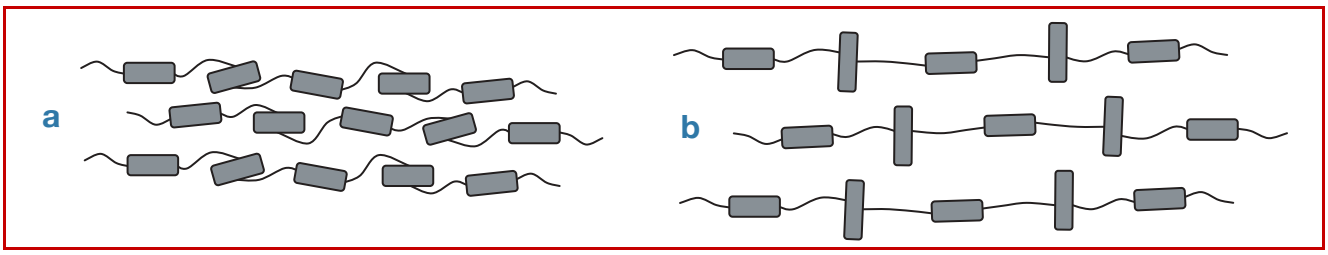


Figure 5 - Theoretical LCP in (a) undeformed and (b) deformed state due to horizontal stretching.

would compress swelling of the limb and improve breathability, and exploiting the auxetic benefits. Examples of the latter include using the double curvature characteristic of an auxetic material, which would improve comfort and fit for the wearer, and targeting the energy absorption characteristics for development of protective and sports clothing, like cricket pads, bulletproof vests and blast curtains. Two approaches can be considered: using auxetic fibres to produce a textile or using conventional fibres to produce an auxetic textile structure.

The first approach has been investigated by two main groups. Evans and Hook at the University of Exeter have produced an auxetic multifilament construction which consists of a high-stiffness filament wrapped helically around a thinner, low-stiffness filament, with neither of these two constituents being required to be itself auxetic. When the multifilament is stretched, the high stiffness filament straightens, causing the lower stiffness filament to helically wrap around it [13]. Examples of the materials used include an aramid-nylon yarn. The multifilaments are now being deployed in fabrics for protective blast curtains. The University of Bolton have taken the auxetic fibres produced by partial melt spinning and processed these to obtain prototype fabrics. Initially, the fibres were annealed as described above and knitted on a simple hand knitting machine. This has been further developed by Uzun, working with Alderson and Alderson at the University of Bolton [14]. He produced both plain knitted fabrics and simple plain weave prototype fabrics. Before knitting, the fibres were cured with lubricant for 4 hours to enable their use on a Flat V-Bed knitting machine. *Figure 6* shows an example of the prototype fabric produced. A series of tests to study the abrasive resistance of the knitted fabrics have recently been undertaken with the results, currently being analysed, appearing to be extremely positive.

The second approach to produce an auxetic textile is to use conventional fibres (though using auxetic ones is also possible) and to knit them into an auxetic structure. There have been three reported methods of achieving this aim. Ugbolue and co-workers reported in 2008 an auxetic knit structure produced from Nomex and polyester yarns. The wales are knitted from open lap loops using thicker low stiffness filaments. A high stiffness filament is inlaid around aramid loops as underlaps. This fillet warp knit fabric is auxetic, especially at the first stage of stretching, with ν =- 0.5 [15]. Hu *et al.* have recently reported an auxetic weft knit structure fabricated on a computerised flat-knitting machine. They report that the auxetic effect decreases with increased strain in the course direction and that the main structure parameter affecting auxeticity is the opening angle of the initial structure [16].

Here at the University of Bolton, work has concentrated on an auxetic warp knit structure with a patent filed initially in 2006 [17] followed by a second more detailed patent in 2010 [18]. The design process began with a review of known auxetic structures and mechanisms together with advice from knitting experts. Based on this, the topology selected was taken from the work of Sigmund *et al.* [19]. This was a double arrowhead or triangular structure, with the auxetic effect produced by hinging leading to opening of the arrowheads. The first fabrics produced used Dorlasten and two different diameter polyester monofilaments. The auxetic effect was measured on heat set fabrics at - 45° and + 45° to the warp direction, with Poisson's ratio values of up to ν = - 0.22. Work on this design is continuing.

Figure 6 - Textile knitted from auxetic fibres.

Conclusion

This review has examined the state of the art in an exciting and fast moving area of fibres and textiles research. Progress is being reported by a number of groups in the production of auxetic fibres and textiles with several different approaches being considered. Fibre production is limited at the present time to multifilament constructions or relatively low modulus melt extruded fibres. The ultimate aim is to produce a molecular level auxetic fibre to ensure a high modulus and work towards this is reported here. Nevertheless, this is a vibrant area of work driven by a variety of applications from blast curtains to compression therapy bandages.

References

[1] Evans K.E., Nkansah M.A., Hutchinson I.J., Rogers S.C., Molecular network design, *Nature*, **1991**, *353*, p. 124.
[2] Alderson A., Alderson K.L., Auxetic materials, *Proc. Instit. Mech. Eng., Part G, Journal of Aerospace Engineering*, **2007**, *221*, p. 565.
[3] Evans K.E., Caddock B.D., Microporous materials with negative Poisson's ratio. 2: Mechanisms and interpretations, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1989**, *22*, p. 1883.
[4] Alderson K.L., Evans K.E., The fabrication of microporous polyethylene having a negative Poisson's ratio, *Polymer*, **1992**, *33*, p. 4435.
[5] Pickles A.P., Alderson K.L., Evans K.E., The effects of powder morphology on the processing of auxetic polypropylene, *Polym. Eng. and Sci.*, **1996**, *36(5)*, p. 636.

[6] Alderson K.L., Alderson A., Webber R.S., Evans K.E., Evidence for uniaxial drawing in the fibrillated microstructure of auxetic polymers, *J. Mat. Sci. Lett.*, **1998**, *17*, p. 1415.
[7] Alderson K.L., Alderson A., Smart G., Simkins V.R., Davies P.J., Auxetic polypropylene fibres. Part 1. Manufacture and characterisation, *Plastics, Rubbers and Composites*, **2002**, *31(8)*, p. 344.
[8] Simkins V.R., Ravirala N., Davies P.J., Alderson A., Alderson K.L., An experimental study of thermal post-production processing of auxetic polypropylene fibres, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **2008**, *245(3)*, p. 598.
[9] Ravirala N., Alderson A., Alderson K.L., Davies P.J., Expanding the range of auxetic products using a novel melt spinning route, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **2005**, *242(3)*, p. 653.
[10] Alderson K.L., Alderson A., Davies P.J., Smart G., Ravirala N., Simkins G., The effect of processing parameters on the mechanical properties of auxetic polymeric fibres, *J. Mat. Sci.*, **2007**, *42*, p. 7991.
[11] Wojciechowski K.W., Non-chiral molecular model of negative Poisson's ratio in two dimensions, *J. Phys. D: Maths. Gen.*, **2003**, *36*, p. 11765.
[12] He C., Liu P., Griffin. A.C., Toward negative Poisson's ratio polymers through molecular design, *Macromolecules*, **1998**, *31*, p. 3145.
[13] Alderson A., Alderson K.L. Expanding materials and applications: Exploiting auxetic textiles, *Technical Textiles International*, sept. **2005**, p. 29.
[14] Uzun M., Alderson K.L., Alderson A., in preparation.
[15] Ugbolue S.C., Warner S., Kim Y., Fan Q., Yang C.L., *The formation and performance of auxetic textiles*, NTC Research Brief, June **2008**.
[16] Liu Y., Hu H., Lam J.K.C., Liu S., Negative Poisson's ratio weft-knitted fabrics, *Textile Research Journal*, **2010**, *80(9)*, p. 856.
[17] Starbuck M., Anand S., Ravirala N., Alderson A., Alderson K.L., Fabrics having knit structures exhibiting auxetic properties and garments formed thereby, *US Application no. 11/497,994* (filed 2 August **2006**).
[18] Alderson A., Alderson K.L., Anand S., Auxetic knitted fabrics, *UK Application no. 0917538.1* (filed 7 Octob. **2009**).
[19] Larsen U.D., Sigmund O., Bouwstra S., Design and fabrication of compliant micromechanisms and structures with negative Poisson's ratio, *J. Microelectromech. Syst.*, **1997**, *6*, p. 99.

Kim L. Alderson
is professor at the University of Bolton, Institute for Materials Research and Innovation*.

* Institute for Materials Research and Innovation, Deane Road, Bolton BL3 5AB (United Kingdom). E-mail: K.Alderson@bolton.ac.uk

INSTITUT CARNOT Energies du futur

SIMaP

Laboratoire SIMaP – Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés

230 physiciens, mécaniciens et chimistes des matériaux et des fluides (74 chercheurs, 43 ingénieurs, techniciens et administratifs, 81 thèses, 16 post-doc et 20 mastères) étudient l'élaboration, la mise en forme, l'assemblage et les propriétés de matériaux à applications structurales et fonctionnelles (énergie, microélectronique, etc.) à différentes échelles de temps et d'espace. Ils conjuguent expérimentation et modélisation, depuis l'échelle atomique jusqu'à l'échelle du procédé en s'appuyant sur la mutualisation des plates-formes expérimentales d'élaboration et de caractérisation. Ils unissent leur compétence et leur savoir-faire autour d'actions thématiques transverses applicatives autour de l'énergie et des micro-nano-technologies.

Réacteur | Macroscopique | Mésoscopique | Microscopique | Atomique

Domaine Universitaire, BP 75 – 38402 Saint Martin d'Hères – France
Tél : 33 4 76826517 – Fax : 33 4 76826663
E-mail : secr.dir@simap.grenoble-inp.fr
Web : http://www.simap.grenoble-inp.fr
Directeur : Michel Pons

Grenoble INP | CNRS | Université Joseph Fourier

Jeux de bicarbonate... et enseignement

Comment conserver la couleur verte des haricots, faire des mousses de champagne et autres jeux culinaires... Comment, en jouant à ces jeux, rénover l'enseignement de la chimie

Hervé This

© Fotolia/Viktor.

Nous vivons des temps étonnants d'« ilchimisme », c'est-à-dire d'ignorance de la chimie. Dans ces pages, nous avons évoqué l'usage du cinabre pour la conservation des anchois, ou le soufre contaminé par l'arsenic pour la conservation des vins [1]. Cette fois, c'est du bicarbonate dont il sera question, et il y a de quoi s'étonner : le bon vieux bicarbonate de sodium... est considéré comme bio [2] ! Il a droit de cité chez les « ilchimistes » puisqu'il est... traditionnel. Or il est bien connu que ce qui est traditionnel est bon : le fumage – avec ses benzo[α]pyrènes cancérogènes –, le saccharose – puisque nous l'aimons, quelle que soit la façon dont il est extrait (d'ailleurs il est pur, puisqu'il est blanc ; et quand il est roux, et donc chargé d'impuretés, il a « bon goût ») –,... Pour en revenir au bicarbonate, les ilchimistes traditionnalistes le parent de toutes les vertus : il permet de bien nettoyer les fruits et les légumes, il évite les odeurs désagréables, jusqu'à 500 mètres de distance (sic !), il facilite la digestion, il fait des viandes plus tendres et plus moelleuses, il atténue le goût terreux des viandes, il fait des boissons plus légères, il blanchit les dents, et j'en passe !

Plus sérieusement, nous examinerons ici quelques applications intéressantes et validées du bicarbonate en cuisine : elles tiennent – rationnellement – dans la constante d'acidité du couple $NaHCO_3/Na_2CO_3$, dans la constante de solubilité du $CaCO_3$, et dans le fait que le dioxyde de carbone est un gaz peu soluble dans l'eau, dans les conditions ambiantes.

L'ancien avéré

Si les vertus attribuées populairement au bicarbonate de sodium sont excessives, certaines particularités méritent d'être explorées. Tout d'abord, est-il vrai qu'il conserve la couleur des légumes verts ? La réponse est oui. Ou, plus exactement : la question n'a pas de sens, notamment parce que la couleur des haricots devient verte (en utilisant des termes que l'on critiquera par la suite), au lieu de « rester verte ».

Examinons pourquoi on a lieu d'être mal à l'aise avec la phrase précédente. En science, l'adverbe et l'adjectif sont à proscrire, parce qu'ils ne répondent pas à la question « combien ». En l'occurrence, la *figure 1* montre une coupe de haricot vert, et l'on y voit que la couleur n'est pas homogène. D'ailleurs, on hésite pour certaines zones entre le vert, le jaune et le blanc.

On pourrait objecter que les cuisiniers s'intéressent moins à l'intérieur des aliments qu'à leur surface pour ce qui concerne la couleur, et c'est exact... mais une mesure de la couleur (dans l'espace $L^*a^*b^*$, L^* pour la luminosité, a^* pour un axe vert-rouge et b^* pour un axe bleu-jaune, par exemple) révèle que les haricots d'un même lot n'ont pas tous la même

Figure 1 - Sur cette image d'une coupe de gousses immatures de *Phaseolus vulgaris* L. (haricots verts), on voit les couleurs des différentes parties : l'épiderme (1), le tissu parenchymateux (2) et la graine (3).

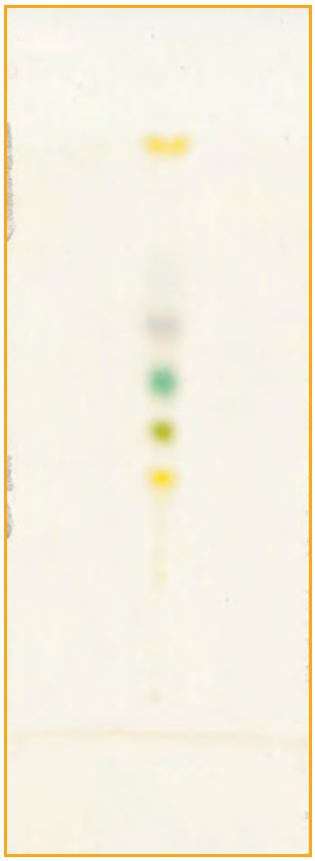


Figure 2 - Résultat d'une chromatographie sur couche mince, à partir de haricot vert broyé avec de l'acétone (le broyat est filtré, séché au sulfate de calcium, puis centrifugé).
L'éluant utilisé ici est le mélange cyclohexane-acétone-diéthylamine (10:4:1, v/v/v). À noter qu'une telle image peut être rendue quantitative si tous les matériels et produits sont pesés, et si l'image obtenue est scannée puis traitée [3].

couleur. Reste alors la possibilité de faire des moyennes, sur des lots, et l'on peut alors chercher à voir si cette couleur de lot change avec la cuisson.

Ainsi équipés d'une méthode pour parler de la couleur, considérons l'origine de la couleur des légumes verts... en signalant tout d'abord que « la chlorophylle » n'existe pas : il s'agit là d'une dénomination aussi périmée qu'albumine ou gluten, par exemple. En effet, si l'on broie des haricots verts (gousses immatures de *Phaseolus vulgaris* L.) avec de l'acétone, on récupère une solution contenant des pigments, que l'on peut facilement séparer par une simple chromatographie sur couche mince (*figure 2*). Le résultat qui est ainsi affiché ne correspond (évidemment) pas au contenu pigmentaire réel des haricots, car certains composés se dégradent lors de l'extraction. Au total, le chimiste est partagé entre le Charybde de l'extraction incomplète, et le Sylla de l'extraction complète...[(1)] mais avec un contenu dégradé. Cela étant, l'expérience révèle la nature composée de la « couleur », avec des taches bleues, vertes, jaunes, oranges, rouges... Oui, le « vert » (qui n'est d'ailleurs pas celui seulement de la surface, mais le mélange de tous les verts de la gousse) résulte en réalité d'un mélange de pigments, qui ont chacun leur propre absorption de la lumière.

Pour en revenir à « la chlorophylle », de quoi s'agirait-il ? Dans un livre de vulgarisation récent, on lit : « *La chlorophylle, cette feuille verte. La chlorophylle est l'une des molécules à laquelle nous devons notre existence sur la Terre* », puis : « *Les chlorophylles existent sous deux formes a et b*. » Que d'erreurs ! Tout d'abord, la chlorophylle n'est pas une feuille verte. Le mot «chlorophylle» fut introduit en 1818 par les pharmaciens Joseph Bienaimé Caventou (1795-1877) et Pierre Joseph Pelletier (1788-1842), de l'École de pharmacie de Paris, pour désigner le « pigment » qu'ils avaient obtenu à partir de végétaux verts. Il s'agissait toutefois d'une fraction, un peu semblable à celle que savaient faire depuis longtemps les cuisiniers (le « vert d'épinard »), et non pas d'un composé pur, ce que reconnaissaient nos deux pharmaciens et chimistes : « *Nous n'avons aucun droit pour nommer une substance connue depuis longtemps, et à l'histoire de laquelle nous n'avons ajouté que quelques faits ; cependant nous proposerons, sans y mettre aucune importance, le nom de chlorophylle...* » Les différents pigments chlorophytiques furent séparés ensuite par Sir Georges Gabriel Stokes (1864), Henry Clifton Sorby (1873) [4] et Mikhail Tswett (1906), ce dernier introduisant la colonne chromatographique et préparant le terrain pour le travail de Richard Willstätter sur la structure des caroténoïdes [5].

Ce qui nous ramène à l'une des fautes faites par le livre de vulgarisation déjà évoquée : il ne faut pas confondre molécule et composé ! Quand on observe notre monde d'aujourd'hui, on découvre que cette confusion est partout ! S'agirait-il d'un reste de la confusion qui agita la chimie alors que Marcellin Berthelot et quelques autres mandarins luttaient contre l'idée moderne de la chimie ? Ou est-ce l'abstraction qui gît dans le mot « composé » ?

Ce qui demeure, c'est que lors d'une extraction, par exemple une chromatographie, on sépare divers composés, les molécules de chaque composé restant groupées. En supposant (ce qui est faux) que la chlorophylle soit un composé, elle ne serait pas une molécule. D'autre part, la première phrase de notre auteur est en contradiction avec la seconde qui parle justement de chlorophylle au pluriel ; cette seconde phrase serait injuste ? Non, car il existe bien plus que deux types de chlorophylles : un composé nommé chlorophylle a, un autre composé nommé chlorophylle b, mais aussi des chlorophylles b', c', et aussi d, e, etc. Pour ceux qui sont intéressés, il y a des livres entièrement consacrés aux chlorophylles et aux bactériochlorophylles !

Revenons aux faits, aux faits solides : le résultat de la chromatographie présenté précédemment. Dans la série de taches colorées qui sont visibles, celles qui tirent vers le bleu correspondent à des phéophytines. Plus bas, on trouve les taches correspondant à des caroténoïdes, des composés qui n'ont rien à voir avec les chlorophylles. Ce qui doit donc, pour en revenir au vert des haricots et autres végétaux, nous éviter de dire que le vert est dû aux chlorophylles : il est dû à l'ensemble des pigments, chlorophytiques et caroténoïdes.

Au total, des chimistes soucieux de saine transmission de leur science devraient bannir de leur vocabulaire le mot « chlorophylle » au singulier, tout comme il a été bénéfique de passer de l'oxygène au dioxygène (pour désigner le composé dont les molécules sont formées de deux atomes d'oxygène). D'ailleurs, tant que nous y sommes, ne devrions-nous pas précipiter un peu la mutation et bannir le mot « albumine » au singulier ? Et les mots « amylose », « amylopectine », « pectine », etc. au singulier ? Dans ce dernier cas, ce qui est en jeu, c'est la dispersion en masse d'un polymère, ce qui est un cas très général et pour lequel je propose une discussion. En revanche, dans le cas des chlorophylles et d'autres composés de ce type, je crois qu'il n'y a pas à hésiter.

Revenons finalement à notre bicarbonate. A-t-il, oui ou non, une action sur la couleur des haricots verts lors de la cuisson ? La réponse est oui, et l'on comprend maintenant que l'on ne peut avoir qu'une partie de cette réponse si on se limite à examiner les modifications des chlorophylles, car les changements de couleur sont dus, certes, aux modifications moléculaires des chlorophylles, mais aussi aux modifications des caroténoïdes, composés réactifs, puisqu'ayant dans leur molécule une série de doubles liaisons conjuguées... Sans compter que le chauffage de composés organiques incolores (oui, je sais : on devrait dire « *qui n'absorbent pas la lumière visible* ») peut engendrer des composés colorés : pensons à la confection du caramel !

Les modifications moléculaires des chlorophylles sont explorées depuis longtemps, et l'on sait que, en milieu acide, ces composés se phéophytinisent, c'est-à-dire que le magnésium au centre du groupe tétrapyrrolique est remplacé par des protons : le vert des chlorophylles est effectivement remplacé par un bleu gris des phéophytines,

ce qui, ajouté aux modifications des caroténoïdes et des autres composés, conduit à l'apparition d'une couleur jaune brun, olive verte. N'importe qui peut faire l'expérience de cuire les légumes verts dans de l'eau acidifiée : la couleur vire au brun. Inversement, si l'on ajoute du bicarbonate, dont, il faut le rappeler, le pKa est de 10,3 pour le couple HCO_3^-/CO_3^{2-}, on réduit considérablement le nombre de protons disponibles, même quand la quantité ajoutée est très faible.

« Faible » : un adjectif, à nouveau. Il est à bannir, car la science stipule qu'il faut être quantitatif, que le nombre, le calcul nous évitent de verser dans la poésie. Ce qui nous conduit à une seconde discussion, que je propose aux collègues enseignants. Partons des programmes, qui continuent de discuter la question des calculs de pH des solutions. Les équilibres acido-basiques sont si importants en chimie que le choix n'est pas critiquable, mais ce que l'on peut toutefois discuter, c'est la manière. L'expérience prouve que les étudiants parviennent assez facilement à écrire des équations qui quantifient les phénomènes : la neutralité électrique, la conservation de la masse, les équilibres acido-basiques pour les espèces considérées. C'est après que ça se gâte, quand il s'agit de résoudre le système d'équations ainsi établies.

Aujourd'hui, l'avènement des logiciels de calcul formel dans l'enseignement scientifique conduit à penser que la deuxième partie du travail est aussi périmée que l'extraction de racines carrées à la main. Pour les lecteurs de *L'Actualité Chimique* qui n'utilisent pas de tels logiciels, je donne dans la *figure 3* les quelques lignes qui posent le problème et le résolvent.

On observera qu'aucune approximation n'a été faite et que la simplicité de ce travail « moderne » permet à l'étudiant de faire quelque chose dont il n'a guère l'habitude, quand il est empêtré dans les calculs : il peut chercher à valider ses calculs. Convaincu ? Je pressens que non : quand nous avons personnellement peiné à apprendre quelque chose, nous voyons avec regret sa disparition. Contre la proposition de supprimer l'enseignement de la résolution des équations acido-basiques, des collègues m'ont déjà opposé bien des arguments de mauvaise foi, auxquels je réponds par deux questions : 1) n'est-il pas mieux que les étudiants se focalisent sur la chimie plutôt que sur l'indispensable calcul qui l'accompagne ? ; 2) qui d'entre nous continue d'extraire les racines carrées à la main ?

De surcroît, quand les systèmes chimiques deviennent un peu compliqués, avec des complexations qui s'ajoutent à des équilibres acido-basiques, par exemple, le calcul à la main devient extrêmement pénible, alors que les logiciels de calcul formel se moquent d'une équation de plus ou de moins, calculant en un clin d'œil avec autant de décimales que l'on veut : 50,100, 1 000...

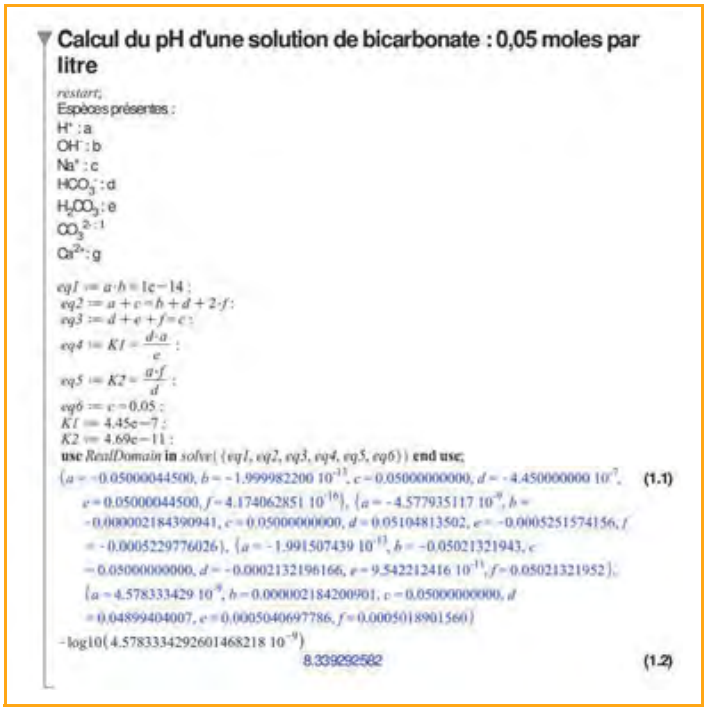


Figure 3 - Pour ce calcul de pH effectué avec le logiciel Maple 13.0, il suffit de poser les équations et d'utiliser la commande « solve », dans la dernière ligne en noir (ici, on a imposé au logiciel de se limiter aux valeurs réelles). Dans les solutions, seule la dernière donne des concentrations positives, et doit donc être retenue.

Autres pigments, autres réactions

Avec les chlorophylles, les changements de couleur sont irréversibles, mais avec d'autres composés, phénoliques cette fois, des jeux réversibles sont possibles. Depuis bien longtemps en effet, les chimistes utilisent des fleurs et des fruits pour suivre l'acidité. Dès le XVIII[e] siècle, on effectue des tests au « sirop de violette » à cette fin. Par exemple, Étienne Fourcroy écrit dans l'*Encyclopédie méthodique*, à l'article « albumen » [6] : « *Quoique ce mot soit purement latin, & employé par tous ceux qui ont écrit en cette langue pour désigner le blanc d'œuf, cependant aujourd'hui ce mot est généralement adopté dans notre langue pour désigner un fluide d'une nature particulière, & qui paroît propre aux êtres organisés. Ce fluide très-abondant dans les animaux, se trouve aussi dans plusieurs végétaux, & il se présente sous différents états. Quelquefois il est délayé avec différents fluides, ou combiné avec d'autres substances ; d'autres fois il est pur & seulement contenu dans un tissu cellulaire très-fin, alors il est diaphane, il a peu de saveur, il a une consistance épaisse, visqueuse, filante, il est soluble dans l'eau, il verdit le syrop de violette, & les papiers colorés avec les pétales des fleurs bleües, parce qu'il contient du carbonate de soude.* »

On le voit : notre jeu de changements de couleur à l'aide des acides et des bases n'est pas neuf, et le bicarbonate trouve sa place – comestible de surcroît – pour de tels changements. Vous n'êtes pas content de la couleur jaune qu'a prise votre thé quand vous lui avez ajouté du jus de citron ? Une cuillerée de bicarbonate, après une effervescence, redonnera une couleur sombre. Avec des fruits rouges, c'est encore plus amusant, car à pH élevé, ils peuvent même devenir verts ! La basicité du bicarbonate ne vous suffit pas ? Alors préparez une lessive de cendres, que vous obtiendrez en filtrant un mélange de cendres de bois et d'eau, comme on faisait jadis pour conserver verts les légumes verts : la cendre contient de la potasse. Méfiez-vous toutefois car avec suffisamment de cendres et juste un peu d'eau, on peut obtenir un pH de 13 !

Au fait, pourquoi les changements de couleur des fruits et fleurs ? Cette fois, ce sont des composés phénoliques (observez que je n'ai pas écrit « polyphénols », car certains n'ont qu'un groupe hydroxyle), qui réagissent [7]. Ainsi, les anthocyanines sont des dérivés glycosylés et polyméthoxylés des sels du 2-phénylbenzypyrylium (flavylium). La plupart des

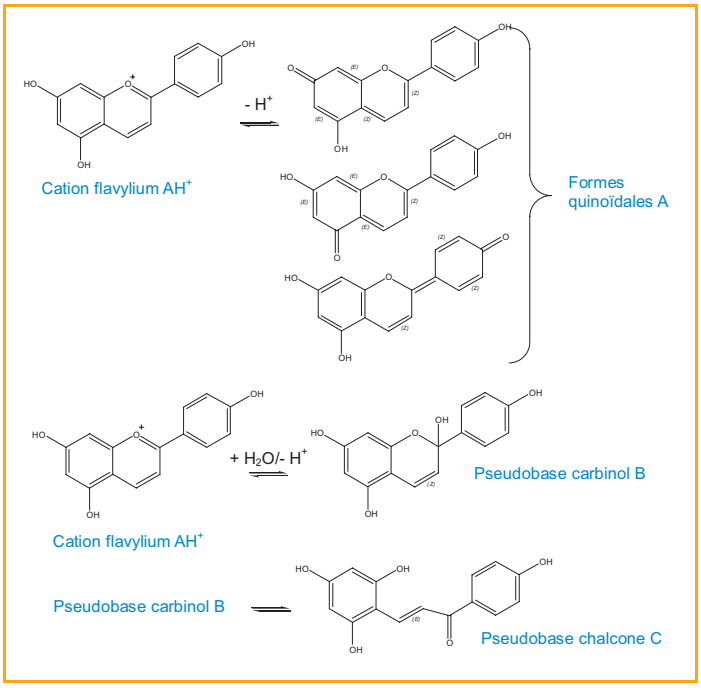


Figure 4 - Les diverses formes des anthocyanines.

anthocyanines naturelles sont principalement présentes en solution acide (pH généralement dans la gamme 2,5-6,0, dans les aliments) sous les formes incolores B et C. De ce fait, il est intéressant de trouver les anthocyanines ou les sels flavylium qui se trouveraient dans ces conditions de pH plutôt sous les formes colorées AH^+ et A (*figure 4*).

La cuisson des légumes secs

Dans les applications précédentes, la notion importante était celle d'acido-basicité, caractérisée par la constante d'équilibre. Pour cuire correctement des légumes secs, il faut maintenant ajouter la notion de solubilité, caractérisée par le produit de solubilité.

La question culinaire d'abord : dans certaines régions, les appareils électroménagers s'entartrent, le linge se lave mal et les lentilles ne cuisent pas. Dans le cas du lavage, l'explication est que les ions calcium trop abondants précipitent les ions carboxylate à longue chaîne présents dans les savons. Pour la cuisson des lentilles, ce sont encore ces ions calcium, qui se lient aux pectines, et, doublement chargés, les « réticulent », prévenant leur séparation et, de ce fait, l'amollissement des légumes.

Le cuisinier peut faire usage de sa connaissance de l'équilibre entre le carbonate de calcium solide, précipité, et les ions calcium et carbonate en solution. Le produit de solubilité correspond à la constante d'équilibre de la réaction de dissolution du solide. Pour le carbonate de calcium, le pKs est égal à 8,3, ce qui signifie que le produit de solubilité est de $5{,}01 \times 10^{-9}$. L'ajout de bicarbonate de sodium, en apportant des ions hydrogénocarbonate, fait apparaître des ions carbonate, lesquels font précipiter le carbonate de calcium, piégeant le calcium qui, de ce fait, n'est plus capable de ponter les pectines. Bien sûr, il y a de la mousse et un léger goût de savon, mais la mousse disparaît bientôt, et le goût de savon se combat facilement avec un acide alimentaire, tel le vinaigre ou le jus de citron. À noter que le produit de solubilité du citrate de calcium est, lui, de $2{,}72 \times 10^{-12}$!

Le moderne : des gelées de champagne, des breuvages pétillants

Les « limonades artificielles » sont de vieilles lunes : nos boîtes de petit chimiste permettaient déjà d'en faire, et ce n'est pas une grande nouveauté que d'obtenir une effervescence quand on fait réagir du bicarbonate avec un acide, lequel déplace l'équilibre acido-basique dans un sens opposé à celui qui a été considéré lors de la cuisson des légumes secs. Enfants, nous versions un mélange d'acide citrique et de bicarbonate dans de l'eau... mais pourquoi pas dans un vin tranquille ? Et en remplaçant l'acide citrique par de l'acide tartrique, pour rester dans la « tonalité » bacchique ?

J'entends les critiques : quoi, trafiquer le vin ? À cela, je propose depuis longtemps de répondre que le vin que nous achetons est à nous, et que nos talents de cuisinier n'ont aucune raison d'être mis sous le boisseau. On cuit les viandes, les poissons, les légumes, les fruits... qui ont demandé tout autant de travail que le vin. Alors pourquoi ne pas « cuire le vin » ? D'ailleurs, bien souvent, nous sommes conduits à des modifications par la force des choses. Par exemple, comment faire une gelée de champagne ?

Quand on parle d'une gelée de champagne, on pense à l'effervescence du breuvage, et non pas seulement à la gelée. Or quand on chauffe du champagne pour y dissoudre un agent gélifiant, telle la gélatine, on perd les gaz dissous, l'effervescence. Bien sûr, on pourrait imaginer des systèmes compliqués, sous pression, qui permettraient de conserver le dioxyde de carbone dissous dans le champagne, mais il y a plus simple, à condition d'utiliser du bicarbonate.

Prenons du champagne, chauffons-le pour y dissoudre de la gélatine et coulons la moitié de la solution afin d'obtenir une gelée de champagne, laquelle aura donc perdu son effervescence. Puis, quand le gel est fait, déposons à la surface une mince couche de matière grasse, par exemple du beurre de cacao. Laissons-le figer, puis saupoudrons avec un mélange bien sec d'acide tartrique et de bicarbonate. Couvrons alors de beurre de cacao, faisons figer au grand froid, et coulons enfin l'autre moitié de champagne additionné de gélatine. Quand les convives

Un mélange de bicarbonate, de sucre, d'acide citrique et de sucre pétillant fait... pétiller un vin tranquille.
Trou normand lors d'un repas de « cuisine note à note » à l'École du Cordon bleu Paris, dans le cadre des enseignements de l'Institut des Hautes Études du Goût (chefs : Nicolas Bernardé et Frédéric Lesourd).

enfonceront leurs cuillères dans la gelée, ils feront venir le mélange effervescent au contact de la gelée, qui n'est autre qu'une solution aqueuse prise en gel : l'effervescence aura lieu. La solution se généralise, par exemple avec du jus d'orange, pour des enfants.

Et demain ? Demain, il y aura sans doute la « cuisine note à note », déjà évoquée dans ces pages, pour laquelle le cuisinier doit construire les mets à partir de composés [8]. Il doit « construire » la forme, la consistance, la saveur, l'odeur, la température, la couleur... Le bicarbonate s'impose bien souvent ! Pour la consistance, nous avons vu, à propos des légumes secs, comment il peut trouver sa place. Pour la saveur... goûtons-le, et nous aurons une autre occasion de réfuter la théorie fausse des quatre saveurs. Pour les couleurs, la chimie sait depuis longtemps que l'acidité est la clé de leur maîtrise. Alors, pourquoi se priver de bicarbonate ?

Note et références

(1) Charybde et Scylla : monstres fabuleux qui gardaient le détroit de Messine. Si l'on évite les tourbillons de l'un, on n'échappe pas à l'écueil de l'autre (*Le Robert*).

[1] This H., N'ayons quand même pas peur de manger !, *L'Act. Chim.*, **2011**, *351*, p. 6.

[2] www.consoglobe.com/bicarbonate-soude-astuces-ecolo-cuisine-3068-cg

[3] Valverde J., Vignolle M., This H., Quantitative determination of photosynthetic pigments in green beans using thin-layer chromatography and flatbed scanner as densitometer, *J. Chem. Educ.*, **2007**, *84*, p. 1505.

[4] Sorby H.C., Chlorophyll colouring matters, *Nature*, **1873**, *8*, p. 224.

[5] Davies K.M., An introduction to plant pigments in biology and commerce, *Plant pigments and their manipulation*, *Annual Plant Reviews*, *vol. 14*, K.M. Davies, **2004**, CRC Press/Blackwell Publishing.

[6] *Encyclopédie méthodique. Chymie, pharmacie et métallurgie* (la chimie par M. Fourcroy, la pharmacie par M. Maret, la métallurgie par M. Duhamel), *Tome 2*, **1792**, Panckoucke, Paris, p. 11.

[7] Brouillard R., Iacobucci G.A., Sweeny J.G., Chemistry of anthocyanin pigments. 9. UV-visible spectrophotometric determination of the acidity constants of apigeninidin and three related 3-deoxiflavylium salts, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, p. 7585.

[8] This H., De quelles connaissances manquons-nous pour la « cuisine note à note » ?, *L'Act. Chim.*, **2011**, *350*, p. 5.

Hervé This
est professeur consultant à AgroParisTech, chimiste à l'INRA* et directeur scientifique de la Fondation « Science & Culture Alimentaire » (Académie des sciences).

* Équipe de gastronomie moléculaire, UMR 1145, INRA/Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (AgroParisTech), 16 rue Claude Bernard, F-75005 Paris.
Courriel : herve.this@paris.inra.fr

Un nouveau venu dans la lutte contre le *Clostridium difficile*

Les antibiotiques accueillent un nouveau membre

William Erb et Jieping Zhu

Résumé Les diarrhées causées par le *Clostridium difficile* sont l'une des principales infections secondaires rencontrées chez les patients sous antibiothérapie. Les traitements actuels consistent en l'emploi de vancomycine ou de métronidazole, deux antibiotiques présentant un certain nombre d'inconvénients. Ayant récemment reçu son autorisation de mise sur le marché par la FDA, la tiacumicine B (fidaxomicine) présente une bonne activité contre cette bactérie. Cet article revient sur les antibiotiques, le *Clostridium difficile* et cette nouvelle molécule.

Mots-clés ***Clostridium difficile*, infections, diarrhées, fidaxomicine, tiacumicine, antibiotiques, antibiothérapie.**

Abstract **A new treatment against *Clostridium difficile***
Clostridium difficile associated diarrheas (CDD) are one of the major secondary infections encountered in patients under antibiotics therapy. In spite of inherent drawbacks associated with vancomycin and metronidazole, these two broad-spectrum antibiotics are currently prescribed for the treatment of CDD. The natural molecule known as tiacumicin B or fidaxomicin has recently been approved by FDA to treat *Clostridium difficile* infections. This article briefly recalls the essential of antibiotics, of *Clostridium difficile* and discusses the isolation, biosynthesis, mode of action and structure-activity relationship of tiacumicin B.

Keywords ***Clostridium difficile*, infections, diarrheas, CDD, fidaxomicin, tiacumicin, antibiotics therapy.**

En 2008, dans le numéro de juillet du magazine *Science* consacré à la lutte contre les bactéries résistantes aux antibiotiques, le journaliste scientifique Gary Taubes rappelait les risques liés aux infections associées aux bactéries *Clostridium difficile* [1]. Cet article a pour but de faire le point sur les antibiotiques en s'attardant plus particulièrement sur cette bactérie, son mode d'action et sur le nouveau traitement, le Dificid® (fidaxomicine), proposé par l'entreprise Optimer Pharmaceuticals Inc.

Bref rappel sur les antibiotiques

Familles et mode d'action

Le terme antibiotique provient du grec *anti*, contre, et *bios*, la vie, et caractérise, selon la définition donnée par Waksman en 1947, « *une substance produite par un micro-organisme, qui a le pouvoir d' inhiber la croissance d'autres micro-organismes en s olution diluée et même de les*

Les bactéries

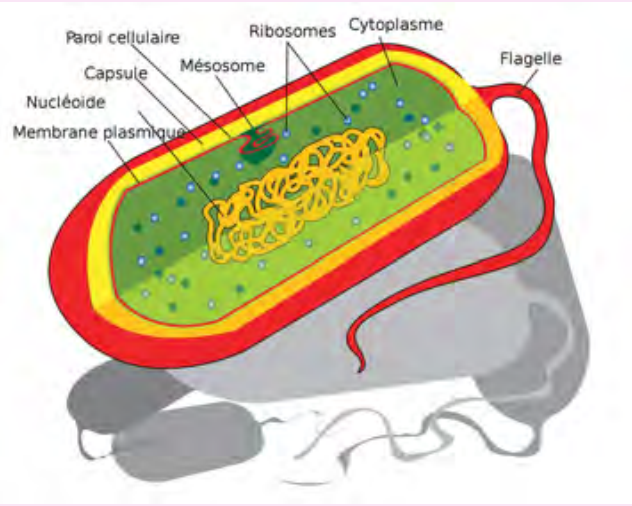


Schéma d'une bactérie [a].

Les bactéries sont des organismes unicellulaires procaryotes répartis sur toute la surface de la Terre et pouvant être responsables de graves problèmes sanitaires. Elles sont caractérisées par une absence d'organites (noyau, mitochondries, réticulum endoplasmique…) et donc majoritairement constituées de cytoplasme dans lequel se trouvent un brin d'ADN et de nombreux ribosomes responsables de la synthèse protéique [b].
Les bactéries possèdent une double paroi cellulaire : interne (composée d'une bicouche lipidique) et externe (formée d'un assemblage de polysaccharides et de chaînes polypeptidiques, le peptidoglycane ou muréine). Les bactéries peuvent être classées en deux catégories – Gram positif et Gram négatif – en fonction de leur réponse à la coloration de Gram. Les bactéries à Gram négatif possèdent un peptidoglycane épais (~ 250 Å), celui-ci étant plus mince (~ 30 Å) pour les bactéries à Gram positif.

[a] http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diagramme_d_une_cellule_procaryote_fr.svg
[b] Whitman W., Coleman D., Wiebe W., Prokaryotes: the unseen majority, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **1998**, *95*, p. 6578 ; Lodish H., Berk A., Kaiser C.A., Krieger M., Scott M.P., Bretscher A., Ploegh H., *Molecular cell biology*, 6th ed., W.H. Freeman (ed), **2008**.

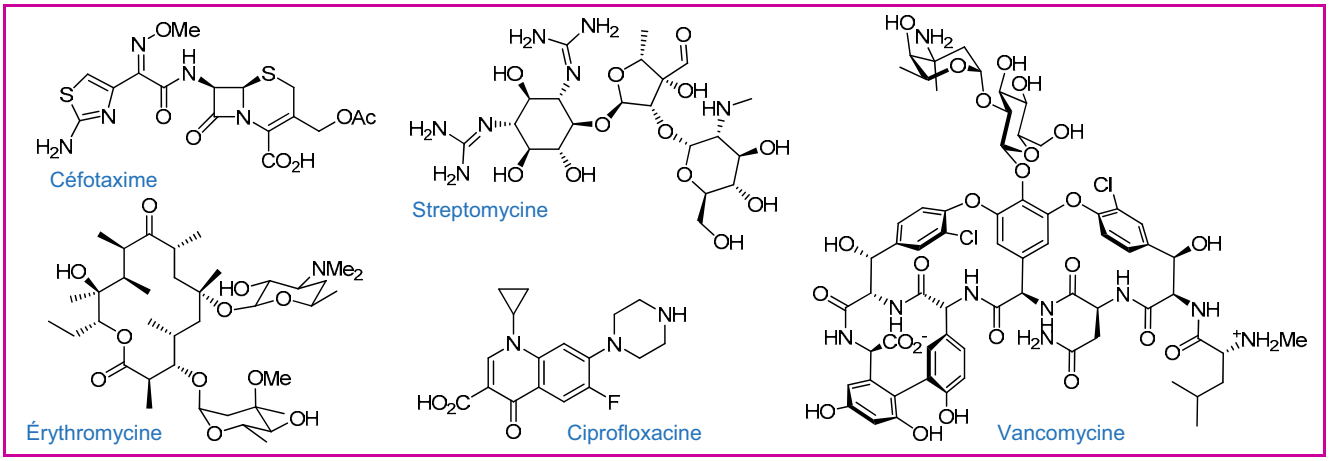


Figure 1 - Exemples d'antibiotiques.

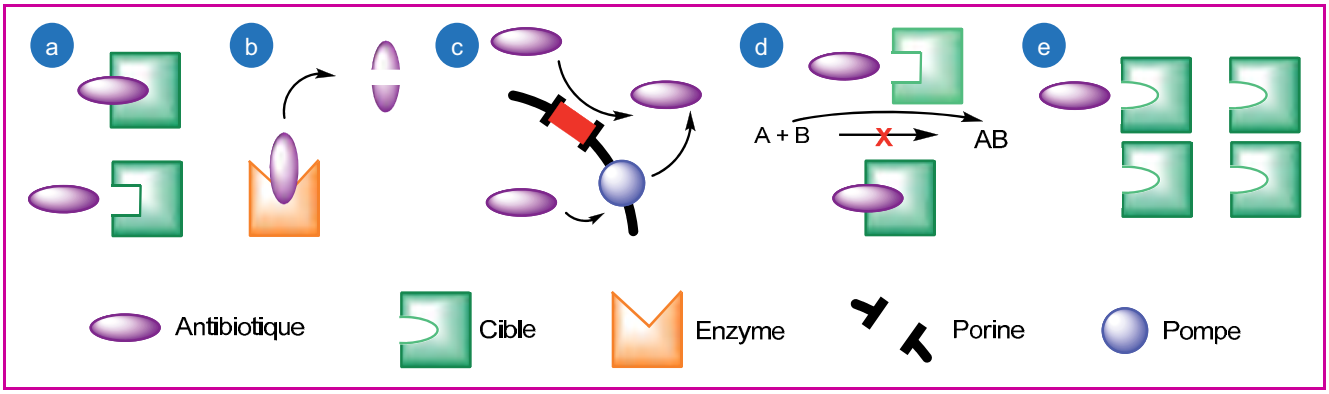


Figure 2 - Les différents mécanismes de résistance : a) camouflage, b) brouillage, c) blindage, d) contournement, e) dépassement.

détruire » [2]. Cette première définition excluant tous les composés non produits par des micro-organismes, elle fut élargie par la suite. Le terme antibiotique caractérise désormais l'action spécifique d'une molécule ayant un pouvoir destructeur sur les bactéries et dépourvue de toxicité sur les autres cellules.

En se basant sur des critères structurels, les antibiotiques peuvent être classés en douze familles : β-lactamines (céfotaxime), aminosides (streptomycine), phénicoles, tétracyclines, polypeptides, macrolides (érythromycine), rifamycines, glycopeptides (vancomycine), nitroimidazoles, quinolones (ciprofloxacine), sulfamides et oxazolidinones (*figure 1*).

Malgré différents modes d'action, il est possible de dégager quatre grandes cibles biologiques de ces antibiotiques [3] : le ribosome (en bloquant la traduction de l'ARNm en protéines), la paroi bactérienne (par inhibition de sa biosynthèse ou en la détériorant), l'ADN bactérien (en stoppant sa transcription en ARNm) et le métabolisme de l'acide folique (en inhibant certaines enzymes responsables de la biosynthèse d'une des bases azotées constituant l'ADN, la thymine).

Si les molécules découvertes durant l'âge d'or des antibiotiques ont permis de soigner plusieurs millions de malades, les bactéries ont rapidement développé des mécanismes de résistance, remettant en cause les acquis de la lutte antibactérienne.

La résistance

Depuis le début de l'histoire des antibiotiques, la mise sur le marché d'un nouveau traitement a toujours été suivie de l'apparition d'une résistance de la part des bactéries. Le temps de latence est variable, mais on estime actuellement que 70 % des bactéries pathogènes sont résistantes à au moins un antibiotique disponible [4].

Considérant le grand nombre de bactéries, leur reproduction rapide et la fréquence de mutation des gènes (1 pour 10^7), le développement d'une résistance semble inévitable. Par leur action, les antibiotiques entraînent la mort de la plupart des bactéries. Seules quelques-unes, moins sensibles au traitement, survivent, se développent et deviennent finalement dominantes par rapport aux autres : une nouvelle souche résistante est née.

Cette sélection naturelle est cependant amplifiée par un mauvais usage des antibiotiques [5]. Leur surprescription par les médecins, ainsi que le non-respect des prescriptions par les patients ont fortement aggravé ce phénomène en exposant les bactéries à des concentrations croissantes d'antibiotiques. Précisons que la résistance peut être de deux types : naturelle (toutes les souches d'une bactérie sont insensibles à l'antibiotique) ou acquise (quelques souches montrent une résistance résultante d'une mutation ou d'une acquisition de gènes), et que les bactéries peuvent également se transmettre des gènes de résistance.

Il existe cinq types de mécanisme de résistance [6] (*figure 2*) :
- le *camouflage*, qui consiste à modifier la cible de l'antibiotique pour la rendre insensible à son action ;
- le *brouillage*, qui consiste à synthétiser une enzyme qui va modifier ou cliver l'antibiotique, le rendant inactif ;
- le *blindage*, qui consiste à empêcher l'antibiotique d'accéder à sa cible (en bloquant les pores des bactéries) ou

à l'expulser de la bactérie (*via* une pompe d'efflux le rejetant dans le milieu extracellulaire) ;
- le *contournement*, qui consiste à passer outre l'étape inhibée par l'antibiotique ;
- le *dépassement*, qui consiste à surproduire la cible de l'antibiotique.

Depuis plusieurs années, les chercheurs tentent donc de mettre au point de nouveaux traitements basés sur des molécules originales présentant, si possible, des modes d'action contre lesquels les bactéries ne possèdent pas de résistance. Plusieurs voies sont ainsi actuellement explorées [7] :
- la modification de structures connues (développement de plusieurs générations de céphalosporines, *figure 3*) ;
- l'exploration des ressources naturelles ;
- le ciblage des mécanismes de défense telles les pompes membranaires chargées de rejeter l'antibiotique hors de la bactérie ;
- le ciblage de diverses voies métaboliques encore inexplorées telle la biosynthèse des acides teichoïques et des isoprénoïdes composant la paroi cellulaire.

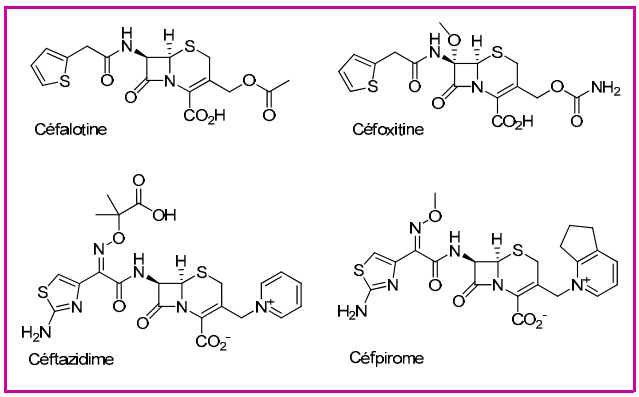


Figure 3 - Différentes générations de céphalosporines.

Les infections dues au *Clostridium difficile* et leur traitement

Cliniquement reconnues depuis 1978, les infections dues au *Clostridium di fficile* (CDI) constituent un important problème en milieu hospitalier, cette bactérie étant responsable de près de 20 % des cas de diarrhées nosocomiales associées à l'utilisation des antibiotiques [8]. Ainsi, en perturbant l'équilibre naturel de la flore intestinale, les antibiotiques à large spectre abondamment utilisés permettent le développement de souches pathogènes de *Clostridium dif ficile* [9]. Les toxines produites par ces souches vont réaliser la glycosylation des protéines Rho présentes dans l'épithélium du colon et régulant le développement des filaments d'actines [10]. Ces filaments étant l'une des bases de l'architecture cellulaire, leur dérégulation va entraîner d'importantes modifications de l'épithélium, conduisant à des diarrhées et dans les cas les plus graves, à une colite pseudomembraneuse pouvant être fatale.

Au-delà de l'utilisation des antibiotiques, le développement important de cette maladie est également dû à la résistance des spores de *Clostridium difficile*. Ils sont en effet insensibles aux détergents habituellement employés et aux gels à base d'alcools. Les surfaces contaminées peuvent cependant être nettoyées à l'aide d'une solution à 10 % d'hypochlorite de sodium, le lavage soigneux des mains à l'aide de savon ou de chlorhexidine ayant également prouvé son efficacité [11].

En 1980, l'usage de la vancomycine en traitement des CDI est approuvé, suivi à la fin des années 1990 par le métronidazole [12]. Ces molécules posent cependant certains problèmes [13] :
- le métronidazole est facilement absorbé le long du tractus gastro-intestinal, nécessitant l'emploi d'une importante dose d'antibiotique, et présente un taux de guérison inférieur à celui de la vancomycine pour les patients gravement atteints ;
- la vancomycine et le métronidazole favorisent le développement de *Staphylococcus* et d'*Enterococcus* résistants à ces molécules ;
- le taux de rechute est compris entre 15 et 35 %. Étant tous deux des antibiotiques à large spectre, ils exacerbent les conditions permettant au *Clostridium di fficile* de se développer.

D'autres traitements sont aujourd'hui à l'étude : des probiotiques, des polymères absorbant les toxines produites, des anticorps, un vaccin et plusieurs antibiotiques dont la tiacumicine B [14].

La tiacumicine B

Découverte et élucidation structurale

L'histoire de cette molécule débute en 1975 lorsque Parenti isole un nouveau composé par fermentation d'une souche d'Actinoplanes (*Actinoplanes de ccanensis* ATCC 21983), isolée à partir d'un échantillon de sol récolté en Inde en 1972, et lui donne le nom de lipiarmycine [15]. En 1987, Nasini et Arnone montrent que ce qui était jusque-là considéré comme un produit pur est en fait constitué de deux molécules, les lipiarmycines A3 et A4, dont seul diffère un groupe méthylène présent sur le noyau aromatique.

En 1985, la culture de *Micromonospora echinos pora armeniaca* KMR-593, isolé à partir d'un échantillon de sol récolté dans une rizière, permet notamment d'isoler la clostomicine B_1 [16], et l'année suivante, la culture d'une nouvelle souche de *Dactylosporangium aurantiacum hamdenensis* AB718C-41 permet d'isoler la tiacumicine B [17]. Notons que la souche *Catellatospora* sp. Pb3323-81 produit également la lipiarmycine A3 [18].

Il apparaît rapidement que bien que produits par des organismes différents, ces trois composés possèdent la même structure plane. Dans les nombreuses publications associées à son développement, il est également possible de rencontrer cette molécule sous les appellations OPT-80, PAR-101, Difimicin ou encore Fidaxomicine.

La structure de cette molécule est élucidée entre 1983 et 1987 par Martinelli, Arnone et Nasini [19]. Elle se compose de trois grandes parties (*figure 4*) :
- la partie centrale (en noir) est une macrolactone à dix-huit chaînons comportant deux diènes (*E*), (*E*), une double liaison de configuration (*E*) trisubstituée et cinq centres asymétriques ;
- la partie est (en bleu) se compose d'un sucre, le 2-*O*-méthyl-D-rhamnose, lié en tant qu'anomère β et estérifié par l'acide homodichloro-orsellinique ;
- la partie ouest (en rouge) se compose d'un sucre, le 5-*C*-méthylrhamnose, également lié sous forme d'anomère β et estérifié par l'acide isobutyrique.

La configuration absolue de l'hydroxyle en position C_{18} semble varier en fonction de la famille des composés. Il

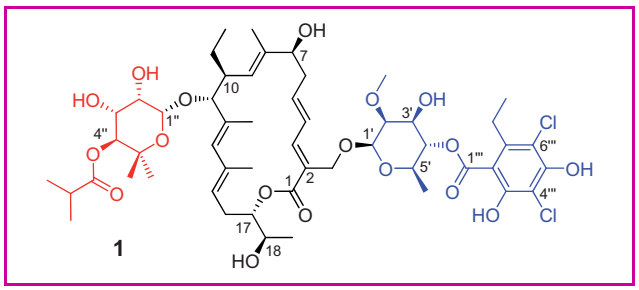


Figure 4 - La tiacumicine B.

semble ainsi être de configuration *S* pour les lipiarmycines et de configuration *R* pour les tiacumicines, tandis qu'il reste indéterminé pour les clostomicines [20]. Les informations à ce sujet restent cependant parcellaires, peu de ces composés ayant été étudiés par diffraction de rayons X.

Biosynthèse

Ce n'est que très récemment que la biosynthèse de la tiacumicine B a pu être élucidée par l'équipe de Zhang qui est parvenue à identifier les gènes codant pour la tiacumicine de la souche *Dactylosporangium aurantiacum hamde nensis* NRRL 18085 [21]. L'inactivation sélective de certains de ces gènes et l'étude des nouvelles molécules ainsi produites par ces mutants ont permis aux chercheurs d'identifier leur rôle dans le mécanisme de biosynthèse.

Ils ont ainsi montré que les quatre gènes (*tiaA1-tiaA4*) sont responsables de l'élongation de la chaîne carbonée principale avant cyclisation pour donner la macrolactone **2** (*figure 5*). La position C_{18} n'étant pas hydroxylée avant cyclisation, de possibles problèmes de sélectivité pour la formation préférentielle d'un cycle à dix-huit chaînons par rapport à un cycle à dix-neuf chaînons ne peuvent ainsi se poser.

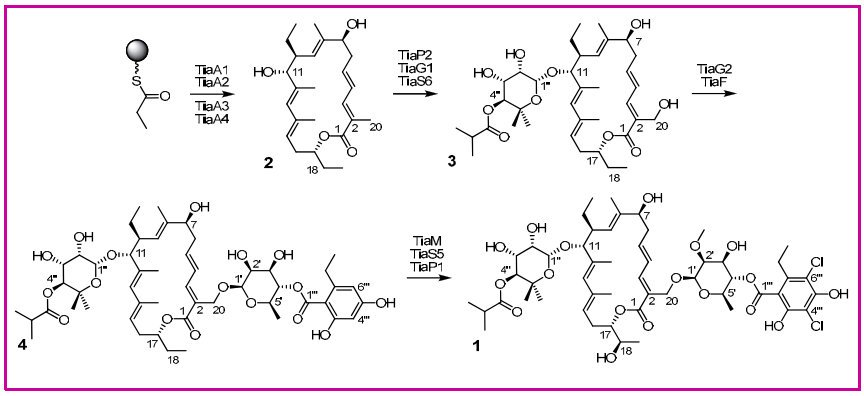


Figure 5 - Biosynthèse de la tiacumicine B.

La position C_{20} est ensuite hydroxylée (gène TiaP2 codant pour le cytochrome P450), l'hydroxyle en C_{11} est glycosylé par le gène TiaG1 (avant ou après acylation de la position C_4'') conduisant à **3**. Le gène TiaG2 permet ensuite de réaliser la glycosylation de la position C_{20} et le gène TiaF intervient pour estérifier la position C_4' et former **4**. C'est enfin le gène TiaM qui va permettre de réaliser la double chloration de l'acide homo-orsellinique, tout d'abord en position C_4''' puis en position C_6'''. Les deux dernières étapes font intervenir les gènes TiaS5 (méthylation de la position C_2') et TiaP1 (hydroxylation de la position C_{18}).

La biosynthèse des deux sucres reste encore mal comprise puisque si les gènes impliqués ont bien été identifiés, leur ordre d'action est encore incertain (*figure 6*). Le substrat de départ est une molécule d'α-D-mannopyranose **5** qui est désoxygénée en position C_6 pour donner le précurseur **6**. Le gène TiaS2 réaliserait la *C*-méthylation en C_5 conduisant à **7** dont l'hydroxyle en position C_4 serait acylé par le gène TiaS6 (**8**). L'intermédiaire **6** peut également être engagé dans la glycosylation de **3** (gène TiaG2) et méthylé en fin de biosynthèse par TiaS5.

Notons cependant qu'il y a encore des zones d'ombre sur certaines étapes de la biosynthèse. Ainsi l'ordre d'action des gènes TiaP1 et TiaS5 (respectivement hydroxylation de la position C_{18} et méthylation de l'hydroxyle en C_2') reste encore inconnu. De même, l'acylation de la position C_4'' (gène TiaS6), présentée comme antérieure à la glycosylation, pourrait en réalité être une étape ultérieure de la biosynthèse.

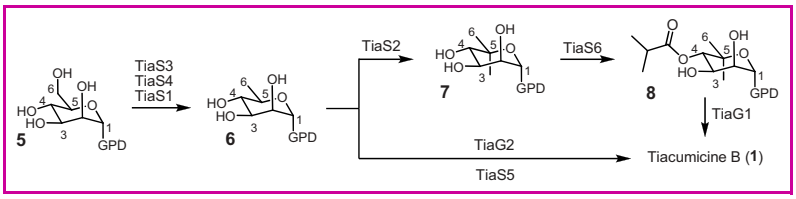


Figure 6 - Biosynthèse des deux sucres de la tiacumicine B.

La *figure 7* permet de resituer de façon synthétique l'action des principaux gènes impliqués dans la biosynthèse de la tiacumicine B.

Activité biologique et mode d'action

La tiacumicine B possède une activité antibiotique contre plusieurs souches de *Staphylococcus aureus* résistants à la méticilline, d'*Enterococcus faecium* [17], contre les biofilms formés par le *Staphylococcus e pidermidis* à la surface du matériel médical, cause majeure d'infections nosocomiales [22], et contre plusieurs souches de *Mycobacterium tuberculosis* résistantes [18]. C'est cependant dans le traitement des infections dues au *Clostridium di fficile* que cette molécule va principalement s'illustrer.

L'emploi de la tiacumicine B en traitement de ces infections a rapidement été envisagé en raison d'une bonne activité *in vi tro* et de nombreuses caractéristiques favorisant son développement [23] :

- le traitement est administré par voie orale ;
- la molécule ne traverse la paroi intestinale vers le flux sanguin qu'en quantités infinitésimales ;
- elle présente un meilleur taux de rémission par rapport à la vancomycine (91,7 % par rapport à 90,6 %) ainsi qu'un plus faible taux de rechute (12,8 % contre 25,3 %).

Ces résultats peuvent s'expliquer par son action bactéricide tuant rapidement le *Clostridium difficile* là où la vancomycine, en tant que bactériostatique, ne permet que d'inhiber le développement de la bactérie [24]. De plus, son faible spectre d'action respecte les bactéries non pathogènes de l'intestin, limitant ainsi la possibilité d'une recolonisation par le *Clostridium difficile* [25]. La réinfection est en revanche facilitée par la vancomycine qui détruit également la flore

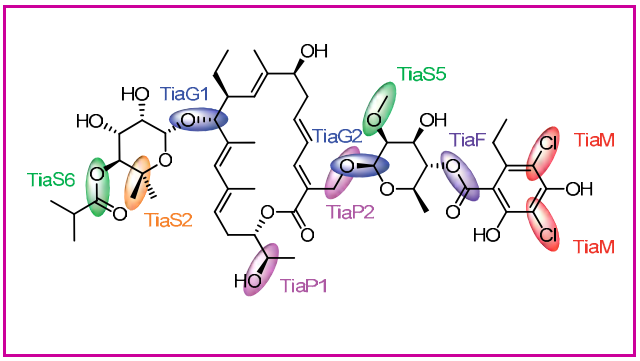


Figure 7 - Action des gènes impliqués dans la biosynthèse de la tiacumicine B.

intestinale « normale », laissant la place libre aux bactéries pathogènes.

Les premières études visant à élucider son mode d'action remontent à 1975 et s'il apparaît rapidement que l'antibiotique agit en bloquant la synthèse de l'ARN [26], il faut attendre 2009 pour que les mécanismes moléculaires précis de cette action soient élucidés.

La synthèse de l'ARN à partir d'ADN (la transcription) a lieu dans l'ARN polymérase, un complexe enzymatique formé de plusieurs unités (2α, β, β', ω) et d'une sous-unité σ (*figure 8a*). Les unités β et β' contiennent le site catalytique et forment un canal permettant le passage de l'ADN, les deux unités α maintiennent le brin d'ADN non transcrit à l'écart du site catalytique et un second canal permet l'entrée des nucléotides qui vont être assemblés. Durant l'élongation, le complexe ADN-ARN s'étend le long du canal d'entrée de l'ADN, puis l'ARN synthétisé sort de l'enzyme par un troisième canal.

La sous-unité σ est un co-facteur capable de se lier au complexe enzymatique 2αββ'ω pour former une holoenzyme (*figure 8b*). Cette sous-unité permet de plus la reconnaissance et la liaison de l'holoenzyme à une région particulière de l'ADN (la boîte Pribnow), caractérisée par une séquence de bases azotées initiant la transcription. Elle augmente finalement l'affinité de l'ARN polymérase pour cette séquence promotrice, tout en diminuant d'un facteur 10 000 son affinité pour une séquence quelconque de l'ADN. Une fois la transcription amorcée, la sous-unité σ se détache de l'ARN polymérase qui continue seule la transcription [27].

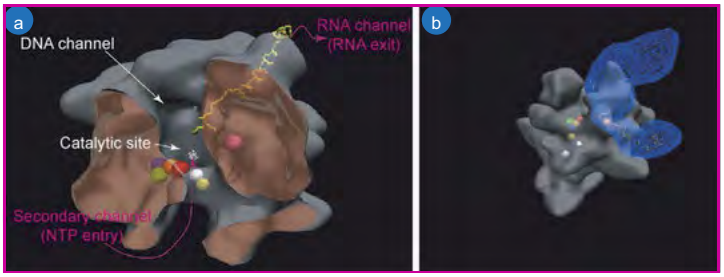
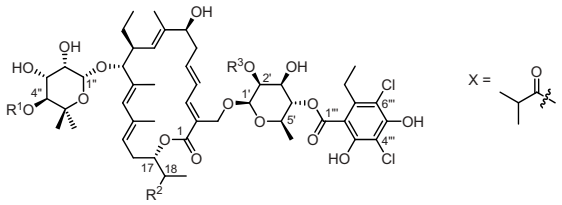


Figure 8 - a) Représentation schématique de l'ARN polymérase [27]. On y remarque le canal de l'ADN comportant le site actif, celui d'entrée des métabolites et celui de sortie de l'ARN. b) L'holoenzyme avec la sous-unité σ (en bleu).

Au repos, le complexe enzymatique est dans une forme inactive, la tiacumicine B bloquant l'ensemble des réarrangements conduisant à son activation. Pour cela, l'antibiotique fait preuve d'un mode d'action unique en se liant à la fois à un domaine de l'unité β' et à la sous-unité σ, bloquant le complexe au tout début de sa séquence d'activation [28].

Relations structure/activité

D'origine uniquement naturelle, peu d'études de relations structure/activité de la tiacumicine B ont été entreprises. Elles portent principalement sur la transformation de la molécule isolée par fermentation. Plusieurs fonctions ont ainsi pu être identifiées comme nécessaires à l'activité biologique (voir *tableau* ci-dessous) : les fonctions phénols dont la méthylation entraîne une chute d'activité d'un facteur 8 sur le *Clostridium difficile* [29], l'ester isobutyrique sur le sucre de la partie ouest (entrée 2) [30] et la fonction hydroxyle de configuration (*R*) en position C_{18} dont l'oxydation en cétone ou l'épimérisation entraîne une baisse d'activité (entrées 3 et 4) [20].



Substitution				Concentration minimale inhibitrice (µg.mL^{-1})		
Entrée	R^1	R^2	R^3	*C. difficile* ATCC 43255	*E. faecalis* ATCC 29212	*S. aureus* ATCC 29213
1	X	(*R*)-OH	Me	0,125	2	8
2	H	(*R*)-OH	Me	4	16-64	> 64
3	X	=O	Me	0,5	/	/
4	X	(*S*)-OH	Me	1	8	64
5	X	H	Me	/	4	8
6	X	H	H	/	1	2
7	X	Me	H	/	1	1

Activité biologique de quelques analogues de la tiacumicine B.

Les essais cliniques réalisés en phase I nous poussent cependant à tempérer ces résultats. Il apparaît en effet que la tiacumicine B peut être récupérée à près de 100 % dans les selles, sous sa forme initiale ou en tant que son métabolite majeur, le OP-1118, caractérisé par l'absence de l'ester isobutyrique sur le sucre ouest [23a]. Bien que l'activité antibiotique de ce composé soit près de huit fois inférieure à celle du produit naturel, sa présence en très forte concentration (plus de mille fois supérieure à sa concentration minimale inhibitrice) permet d'envisager son action antibiotique conjointement avec la tiacumicine B [24].

Lors de l'étude de sa biosynthèse, Zhang a isolé de nombreux analogues de la tiacumicine B dont l'activité biologique a pu être évaluée [21]. Il apparaît ainsi que l'ester homodichloro-orsellinate et le motif (2-*O*-méthyl-4-*O*-homodichloro-orsellinate-β-rhamnose) sont capitaux pour observer une action antibiotique sur des souches de *Staphylococcus aureus* et *Enterococcus faecalis*. L'hydroxyle en position C_{18} (entrée 5) et les deux atomes de chlore sur

l'aromatique ont moins d'influence sur l'activité antibiotique, tandis que des analogues non méthylés en position C_2' et ne présentant pas d'hydroxyle en C_{18} font preuve d'une meilleure activité que la tiacumicine B (entrées 6 et 7).

Notons également qu'une série de dérivés présentant l'acide homo-orsellinique bromé ont été préparés par McAlpine [31]. Ces composés conservent une activité antibiotique comparable à la tiacumicine B sur plusieurs souches de *Clostridium difficile*, mais sont moins actifs sur des souches de *Staphylococcus aureus* ou *epidermidis*.

Les conditions physiologiques peuvent également moduler l'activité de la tiacumicine B : son action antibiotique est ainsi plus importante en milieu acide que basique, la concentration en ions calcium ou magnésium n'ayant en revanche pas d'influence [32].

La (*R*)-tiacumicine B est actuellement développée par la firme Optimer Pharmaceuticals sous l'appellation fidaxomicine [33]. D'excellents résultats lors des essais cliniques en phase III ont été obtenus, motivant la décision de la FDA (« Food and Drug Administration », administration américaine des denrées alimentaires et des médicaments) d'approuver la mise sur le marché de cette molécule (Dificid®) pour le traitement des infections associées au *Clostridium difficile* [34].

Conclusion

Les tiacumicines constituent une famille de macrocycles à dix-huit chaînons glycosylés dont une quarantaine de membres sont actuellement connus. Parmi ceux-ci, la tiacumicine B fait preuve, à ce jour, de la meilleure activité antibiotique contre les souches de *Clostridium di fficile*, responsables de la majorité des diarrhées rencontrées chez les patients hospitalisés sous antibiothérapie. Elle est caractérisée par une action bactéricide s'exerçant par inhibition de l'ARN polymérase, un complexe enzymatique responsable de la synthèse d'ARN à partir d'ADN. Plus de vingt ans après l'élucidation de sa structure, l'entreprise Optimer Pharmaceuticals Inc. a reçu l'autorisation de mettre cette molécule sur le marché, sous l'appellation Dificid®, pour les traitements des infections causées par le *Clostridium difficile*.

Notes et références

[1] Taube G., Collateral damage: The rise of resistant *C. difficile*, *Science*, **2008**, *321*, p. 360.

[2] Waksman S. A., What is an antibiotic or an antibiotic substance?, *Mycologia*, **1947**, *39*, p. 565.

[3] Walsh C., Where will new antibiotics come from?, *Nature Rev. Microbiol.*, **2003**, *1*, p. 65.

[4] Clatworthy A.E., Pierson E., Hung D.T., Targeting virulence: a new paradigm for antimicrobial therapy, *Nature Chem. Biol.*, **2007**, *3*, p. 541.

[5] Fleming D.M., The state of play in the battle against antimicrobial resistance: a general practitioner perspective, *J. Antimicrob. Chemother.*, **2007**, *60*, Suppl. 1, p. i49.

[6] Coates A., Hu Y., Bax R., Page C., The future challenges facing the development of new antimicrobial drugs, *Nature Rev. Drug Discovery*, **2002**, *1*, p. 895.

[7] Butler M.S., Buss A.D., Natural products - The future scaffolds for novel antibiotics?, *Biochem. Pharmacol.*, **2006**, *71*, p. 919 ; Clardy J., Fischbach M.A., Walsh C.T., New antibiotics from bacterial natural products, *Nature Biotech.*, **2006**, *24*, p. 1541 ; Lewis K., Ausubel F.M., Prospects for plant-derived antibacterials, *Nature Biotech.*, **2006**, *24*, p. 1504 ; Lomovskaya O., Zgurskaya H.I., Totrov M., Watkins W.J., Waltzing transporters and "the dance macabre" between humans and bacteria, *Nature Rev. Drug Discovery*, **2007**, *6*, p. 56 ; Brown E.D., Wright G.D., New targets and screening approaches in antimicrobial drug discovery, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, p. 759 ; Cisar J.S., Tan D.S., Small molecule inhibition of microbial natural productbiosynthesis - An emerging antibiotic strategy, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, p. 1320.

[8] Pour des revues sur les diarrhées causées par le *C. difficile*, voir : Poutanen S.M., Simor A.E., *Clostridium difficile*-associated diarrhea in adults, *CMAJ*, **2004**, *171*, p. 51 ; Mylonakis E., Ryan E.T., Calderwood S.B., *Clostridium difficile*-associated diarrhea: A review, *Arch. Intern. Med.*, **2001**, *161*, p. 525.

[9] Owens R.C. Jr., Donskey C.J., Gaynes R.P., Loo V.G., Muto C.A., Antimicrobial-associated risk factors for *Clostridium difficile* infection, *Clin. Infect. Dis.*, **2008**, *46*, Suppl. 1, p. S19.

[10] Lors d'une infection par le *C. difficile*, deux toxines sont produites. Une certaine « polémique » sur leur toxicité a récemment pris fin avec l'étude menée par Kuehne et Cartman établissant l'importance de considérer les deux toxines dans ce type d'infections. Voir Kuehne S.A., Cartman S.T., Heap J.T., Kelly M.L., Cockayne A., Minton N.P., The role of toxin A and toxin B in *Clostridium difficile* infection, *Nature*, **2010**, *467*, p. 711 et réf. citées.

[11] Gerding D.N., Muto C.A., Owens R.C. Jr., Measures to control and prevent *Clostridium difficile* infection, *Clin. Infect. Dis.*, **2008**, *46*, Suppl. 1, p. S43.

[12] Wenisch C., Parschalk B., Hasenhundl M., Hirschl A.M., Graninger W., Comparison of vancomycin, teicoplanin, metronidazole, and fusidic acid for the treatment of *Clostridium difficile*-associated diarrhea, *Clin. Infect. Dis.*, **1996**, *22*, p. 813.

[13] Bartlett J.G., The case for vancomycin as the preferred drug for treatment of *Clostridium difficile* infection, *Clin. Infect. Dis.*, **2008**, *46*, p. 1489 ; Al-Nassir W.N., Sethi A.K., Li Y., Pultz M.J., Riggs M.M., Donskey C.J., Both oral metronidazole and oral vancomycin promote persistent overgrowth of vancomycin-resistant enterococci during treatment of *Clostridium difficile*-associated disease, *Antimicrob. Agents Chemother.*, **2008**, *52*, p. 2403 ; Barbut F., Richard A., Hamadi K., Chomette V., Burghoffer B., Petit J.-C., Epidemiology of recurrences or reinfections of *Clostridium difficile*-associated diarrhea, *J. Clin. Microbiol.*, **2000**, *38*, p. 2386.

[14] Gerding D.N., Muto C.A., Owens R.C. Jr., Treatment of *Clostridium difficile* infection, *Clin. Infect. Dis.*, **2008**, *46*, Suppl. 1, p. S32.

[15] Parenti F., Pagani H., Beretta G., Lipiarmycin, a new antibiotic from actinoplanes I. Description of the producer strain and fermentation studies, *J. Antibiot.*, **1975**, *28*, p. 247 ; Coronelli C., White R.J., Lancini G.C., Parenti F., Lipiarmycin, a new antibiotic from actinoplanes II. Isolation, chemical, biological and bichemical characterization, *J. Antibiot.*, **1975**, *28*, p. 253.

[16] Omura S., Imamura N., Oiwa R., Kuga H., Iwata R., Masuma R., Iwai Y., Clostomicins, new antibiotics produced by *Micromonospora echinospora* subsp. *armeniaca* subsp. nov. I. Production, isolation, and physicochemical and biological poperties, *J. Antibiot.*, **1986**, *39*, p. 1407 ; Takahashi Y., Iwai Y., Omura S., Clostomicins, new antibiotics produced by *Micromonospora echinospora* subsp. *armeniaca* subsp. nov. II. Taxonomic study of the producing microorganism, *J. Antibiot.*, **1986**, *39*, p. 1413.

[17] Theriault R.J., Karwowski J.P., Jackson M., Girolami R.L., Sunga G.N., Vojtko C.M., Coen L.J., Tiacumicins, a novel complex of 18-membered macrolide antibiotics I. Taxonomy, fermentation and antibacterial activity, *J. Antibiot.*, **1987**, *40*, p. 567 ; Hochlowski J.E., Swanson S.J., Ranfranz L.M., Whittern D.N., Buko A.M., McAlpine J.B., Tiacumicins, a novel complex of 18-membered macrolide antibiotics II. Isolation and structure determination, *J. Antibiot.*, **1987**, *40*, p. 575.

[18] Kurabachew M., Lu S.H., Krastel P., Schmitt E.K., Suresh B.L., Goh A., Knox J.E., Ma N.L., Jiricek J., Beer D., Cynamon M., Petersen F., Dartois V., Keller T., Dick T., Sambandamurthy V.K., Lipiarmycin targets RNA polymerase and has good activity against multidrug-resistant strains of *Mycobacterium tuberculosis*, *J. Antimicrob. Chemother.*, **2008**, *62*, p. 713.

[19] Martinelli E., Faniuolo L., Tuan G., Gallo G.G., Cavalleri B., Structural studies on lipiarmycin I. Characterization by ^{1}H and ^{13}C nmr spectroscopy and isolation of methyl 2-*O*-methyl-4-*O*-homodichloroorsellinate-β-rhamnoside, *J. Antibiot.*, **1983**, *36*, p. 1312 ; Arnone A., Nasini G., Cavalleri B., Structure elucidation of the macrocyclic antibiotic lipiarmycin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1987**, p. 1353.

[20] Shue Y.-K., Hwang C.-K., Chiu Y.-H., Romero A., Babakhani F., Sears P., Okumu F., 18-Membered macrocycles and analogs thereof, Brevet WO 2006085838 A1, **2006**, Optimer Pharmaceuticals Inc.

[21] Xiao Y., Li S., Niu S., Ma L., Zhang G., Zhang H., Zhang G., Ju J., Zhang C., Characterization of tiacumicin B biosynthetic gene cluster affording diversified tiacumicin analogues and revealing a tailoring dihalogenase, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 1092 ; Nui S., Hu T., Li S., Xiao Y., Ma L., Zhang G., Zhang H., Yang X., Ju J., Zhang C., Characterization of a sugar-O-methyltransferase TiaS5 affords new tiacumicin analogues with improved antibacterial properties and reveals substrate promiscuity, *ChemBioChem*, **2011**, *12*, p. 1740.

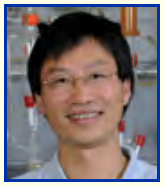
[22] Villain-Guillot P., Gualtieri M., Bastide L., Leoneti J.-P., *In vitro* activities of different inhibitors of bacterial transcription against *Staphylococcus epidermidis* biofilm, *Antimicrob. Agents Chemother.*, **2007**, *51*, p. 3117.

[23] Shue Y.K., Sears P.S., Shangle S., Walsh R.B., Lee C., Gorbach S.L., Okumu F., Preston R.A., Safety, tolerance, and pharmacokinetic studies of OPT-80 in healthy volunteers following single and multiple oral doses, *Antimicrob. Agents Chemother.*, **2008**, *52*, p. 1391 ; Louie T., Miller M., Donskey C., Mullane K., Goldstein E.J.C., Clinical outcomes, safety, and pharmacokinetics of OPT-80 in a phase 2 trial with patients with *Clostridium difficile* infection, *Antimicrob. Agents Chemother.*, **2009**, *53*, p. 223.

[24] Babakhani F., Gomez A., Robert N., Sears P., Killing kinetics of fidaxomicin and its major metabolite, OP-1118, against *Clostridium difficile*, *J. Med. Microbiol.*, **2011**, *60*, p. 1213.

[25] a) Finegold S.M., Molitoris D., Vaisanen M.-L., Song Y., Liu C., Bolanos M., *In vitro* activities of OPT-80 and comparator drugs against intestinal bacteria, *Antimicrob. Agents Chemother.*, **2004**, *48*, p. 4898 ; b) Tannock G.W., Munro K., Taylor C., Lawley B., Young W., Byrne B., Emery J., Louie T., A new macrocyclic antibiotic, fidaxomicin (OPT-80), causes less alteration to the bowel microbiota of *Clostridium difficile*-infected patients than does vancomycin, *Microbiology*, **2010**, *156*, p. 3354.
[26] Sergio S., Pirali G., White R., Parenti F., Lipiarmycin, a new antibiotic from actinoplanes III. Mechanism of action, *J. Antibiot.*, **1975**, *28*, p. 543 ; Talpaert M., Campagnari F., Clerici L., Lipiarmycin: an antibiotic inhibiting nucleic acid polymerases, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1975**, *63*, p. 328 ; Sonenshein A.L., Alexander H.B., Initiation of transcription *in vitro* is inhibited by lipiarmycin, *J. Mol. Biol.*, **1979**, *127*, p. 55.
[27] Villain-Guillot P., Bastide L., Gualtieru M., Leonetti J.-P., Progress in targeting bacterial transcription, *Drug Discov. Today*, **2007**, *12*, p. 200. Pour une explication détaillée du fonctionnement de l'ADN transcriptase, voir : Voet D., Voet J.G., *Biochimie*, De Boeck (2e ed.), **2005**, p. 1221. *Figure 8* reprinted from Villain-Guillot P., Bastide L., Gualtieru M., Leonetti J.-P., Progress in targeting bacterial transcription, *Drug Discov. Today*, **2007**, *12*, p. 200, Copyright 2007, with permission from Elsevier.
[28] Tupin A., Gualtieri M., Leonetti J.-P., Brodolin K., The transcription inhibitor lipiarmycin blocks DNA fitting into the RNA polymerase catalytic site, *The EMBO J.*, **2010**, *29*, p. 2527.
[29] McAlpine J.B., Hochlowski J.E., Dialkyltiacumicin compounds, Brevet WO 9635702, **1996**, Abbott Laboratories.
[30] Ichikawa Y., Chiu Y.-H., Shue Y.-K., Babakhani F.K., Antibiotic macrocycle compounds and methods of manufacture and use thereof, Brevet WO 2009070779 A1, **2009**, Optimer Pharmaceuticals Inc.
[31] Hochlowski J.E., Jackson M., Rasmussen R.R., Buko A.M., Clement J.J., Whittern D.N., McAlpine J.B., Production of brominated tiacumicin derivatives, *J. Antibiot.*, **1997**, *50*, p. 201.
[32] Babakhani F., Seddon J., Robert N., Shue Y.-K., Sears P., Effects of inoculum, pH, and cations on the *in vitro* activity of fidaxomicin (OPT-80, PAR-101) against *Clostridium difficile*, *Antimicrob. Agents. Chemother.*, **2010**, *54*, p. 2674.
[33] Fidaxomicin: Difimicin; Lipiarmycin; OPT 80; OPT-80; PAR 101; PAR-101, *Drugs in R&D.*, **2010**, *10*, p. 37.
[34] Louie T.J., Miller M.A., Mullane K.M., Weiss K., Lentnek A., Golan Y., Gorbach S., Sears P., Shue Y.-K., Fidaxomicin versus vancomycin for *Clostridium difficile* infection, *N. Engl. J. Med.*, **2011**, *364*, p. 422 ; www.fda.gov/NewsEvents/Newsroom/PressAnnouncements/ucm257024.htm

W. Erb



J. Zhu

William Erb
est post-doctorant à la School of Chemistry, Bristol*.
Jieping Zhu
est professeur à l'École polytechnique fédérale de Lausanne**. Il a reçu la ***Médaille d'argent du CNRS en 2009***.
Portrait : © CNRS Photothèque/Benoit RAJAU.

* School of Chemistry, Cantock's Close, Bristol, BS8 1TH (Royaume-Uni). Courriel : w.erb@exchem.fr
** École polytechnique fédérale de Lausanne, Institut des sciences et ingénierie chimiques, EPFL SB ISIC LSPN, BCH 5304 (Bât. BCH), CH-1015 Lausanne (Suisse). Courriel : jieping.zhu@epfl

Le Groupe Français des Glucides change de nom !
Il devient désormais le
Groupe Français des Glycosciences.

Le GFG rassemble l'ensemble de la communauté des glycochimistes et des glycobiologistes et constitue le cadre idéal d'échanges sur des projets interdisciplinaires en lien avec la santé, les matériaux, les nanotechnologies, les biotechnologies, les ressources renouvelables (vertes ou bleues).

Du 21 au 25 Mai 2012, le GFG organise, avec les soutiens de la Société Chimique de France et de la Société Française de Biochimie et de Biologie Moléculaire, ses 24èmes journées scientifiques au Domaine du Valjoly. La parole sera donnée autant à des chercheurs de niveau international qu'à de jeunes débutants dans le domaine. Le lieu et l'esprit du congrès seront propices à des discussions fructueuses.

Pour rejoindre le Groupe Français des Glycosciences : http://gfg.univ-lyon1.fr
Pour vous inscrire aux 24èmes Journées du GFG : http://gfg2012univ-lille1.fr

Comment développer la compétitivité de la R & D européenne

I – La réponse du monde industriel

Régis Poisson

Résumé Suite au traumatisme de la crise de fin 2008, les industriels, les politiques et les universitaires se sont interrogés sur la situation de l'Europe, sur l'attitude à avoir et les actions à entreprendre pour préserver notre activité économique. Cet article aborde la réponse de l'industrie européenne en ce qui concerne l'innovation et la R & D. Les grandes entreprises européennes se mettent en ordre de bataille pour profiter de la croissance, là où elle existe. À cet égard, les directions principales sont l'organisation au niveau global en se concentrant sur les pays en forte croissance, l'ouverture dans le processus d'innovation à tout partenaire de l'environnement concurrentiel permettant d'accélérer le processus d'innovation et les consortiums préconcurrentiels. Cependant, les pays en croissance sont de mieux en mieux organisés, plus nombreux que nous, et disposent de capitaux plus importants ; ils comblent très rapidement leur manque de talents et s'organisent aussi en matière d'innovation. Il s'agit donc d'une course de vitesse pour se positionner et développer, les premiers, des avantages concurrentiels nouveaux et pérennes. Mais cette démarche ne conduit pas forcément à des créations supplémentaires d'emplois en Europe.

Mots-clés **Industrie, Europe, innovation, R & D, compétitivité.**

Abstract **How to develop the European R&D competitiveness. I – The answer of the European companies**
The crisis which started at the end of 2008 created a real traumatism in Europe. Companies, politicians and universities were pushed to consider the position of Europe as regard to other part of the world, the right attitude to be taken and the action to undertake to preserve our economical activity. This article considers the answer of the European companies regarding innovation and R&D. Large European companies are organizing themselves to be ready for battle to take advantage of the growth where it is. The main directions are to have a global R&D organization with a focus on the strongly growing countries, to open the innovation process to all the partners of the competitive environment to accelerate the innovation process and to set up consortiums. However, the developing countries are better organized, are more numerous than we are, have larger than us capital in hand, are developing talents equivalent to ours and get organized to innovate! This is a running competition where we try to be the first ones to get positioned and develop new and perpetuated competitive advantages. But this process is not obviously leading to the creation of jobs in Europe.

Keywords **Industry, Europe, innovation, R&D, competitiveness.**

Suite au traumatisme de la crise qui s'est déclenchée fin 2008, les industriels, les politiques et les universitaires se sont interrogés sur la situation de l'Europe, sur l'attitude à avoir et les actions à entreprendre pour préserver notre activité économique. L'interrogation majeure concerne l'évolution de notre positionnement concurrentiel au regard des pays en voie de développement et notamment les BRIC (pour Brésil, Russie, Inde et Chine, [1]) qui connaissent une évolution rapide et profonde.

L'un des maillons de la compétitivité est l'innovation, elle-même sous-tendue notamment par la R & D. *L'Actualité Chimique*, à l'instar de la SCF, est très tournée vers la recherche et la façon de la mener. Nous nous sommes intéressés de plus près à la façon de développer la compétitivité de la R & D européenne. Nous avons assisté à un certain nombre de réunions sur le sujet entre industriels, universitaires et représentants des administrations [2] et nous nous proposons à ce stade de faire état de l'analyse que l'on peut faire de la situation.

Cette analyse sera publiée en trois parties : la vision du monde industriel (*ci-après*), la réponse des politiques et la contribution du monde académique (*à suivre*).

Le contexte général

L'Europe est encore à ce jour la première économie mondiale avec un PIB en parité de pouvoir d'achat de 15 150,667 milliards de dollars (Mds $) [3], juste devant les États-Unis (14 624,184 Mds $) et pour le moment nettement devant la Chine (10 084,369 Mds $). Mais toutes les prévisions indiquent que bientôt, avant 2020, la Chine aura la première position.

Comment l'Europe peut-elle maintenir sa compétitivité industrielle alors que les talents et les capitaux sont répartis de façon de plus en plus égale dans le monde ? Aujourd'hui, il est devenu consensuel de dire que l'une des réponses est l'innovation, la création de nouvelle valeur par une savante combinaison de la créativité et des ressources d'un pays. Le

problème est que chaque pays, y compris ceux du BRIC, aboutissent à la même conclusion, ce qui dévalue la valeur même d'être une économie tirée par l'innovation.

La croissance va donc dépendre de la qualité de l'innovation, de la qualité des ressources que chacun a en main, et de la façon dont chacun les organisera pour créer de nouveaux produits et de nouveaux services et conquérir de nouveaux marchés. Bien évidemment, se pose aussi la question de la pérennité de l'avantage concurrentiel créé par cette innovation. En d'autres termes, comme il ressortira de cette première partie, il faut innover avec les autres, mais pas pour les autres !

Comment l'Europe peut-elle tirer son épingle du jeu dans un tel contexte ?

Il faut d'abord bien prendre en compte les réalités économiques. Le PIB des pays européens et celui des États-Unis se caractérisent par l'importance du secteur tertiaire ou des services qui compte pour plus de 70 %. Le secteur secondaire ou celui de la transformation des matières premières compte pour moins de 25 %, et le secteur primaire ou celui de la production des matières premières pour quelques pourcents (voir *encadré 1*).

C'est notamment le cas de la France, où le secteur secondaire représente moins de 20 % (en Allemagne de l'ordre de 25 %) et décroît. La part du secteur primaire peut difficilement être modifiée ; l'espace de compétition est donc dans le secondaire et le tertiaire. L'enjeu est double : d'une part, nous avons en Europe des leaders de qualité qui doivent se développer à l'international, et d'autre part nous devons développer de nouvelles entreprises sur des marchés à forte croissance.

Il n'est pas toujours facile de distinguer la part de service de la part industrielle et de la part relevant du secteur primaire :
• Se retrouvent par exemple dans les trois secteurs, les trois plus grosses sociétés pétrolières européennes : Royal Dutsch (Pays-Bas, 260 milliards d'euros de chiffre d'affaires (Mds € de CA)), BP (Royaume-Uni, 166 Mds €) et Total (France, 154 Mds €).
• Se retrouve dans le secondaire l'industrie chimique au sens large (comprenant les industries qui s'appuient sur la chimie : les cosmétiques, la parfumerie et la pharmacie).

Encadré 1

La répartition du PIB par activités

Pour être en phase avec les données économiques mondiales, il n'est pas inutile de décoder le PIB qui s'articule sur trois secteurs économiques :
• Le *secteur primaire* correspond aux activités liées à l'extraction des ressources naturelles. Il comprend l'agriculture, la pêche, l'exploitation forestière et l'exploitation minière. On désigne parfois les trois dernières industries par « autres industries primaires ».
• Le *secteur secondaire* regroupe l'ensemble des activités consistant en une transformation plus ou moins élaborée des matières premières qui sont issues du secteur primaire, dont les industries manufacturières et la construction. Il comprend des activités aussi variées que la chimie, l'industrie du bois, l'aéronautique et l'électronique, le raffinage du pétrole…
• Le *secteur tertiaire* regroupe toutes les activités économiques qui ne font pas partie des deux autres, essentiellement des services. Par exemple : le conseil, l'assurance, l'enseignement, la grande distribution, le tourisme et les agences immobilières, mais aussi l'e-activité.
Les PIB européens et américains se caractérisent par un découpage où le primaire représente quelques pourcents, le secondaire entre 25 et 30 %, et les services 70 à 75 % (ces derniers ayant tendance à augmenter).

• Se retrouvent dans le tertiaire des sociétés :
- dans les services à l'environnement, comme Veolia (France, 35 Mds € de CA), leader mondial, et Suez Environnement (France, 14 Mds €).
- dans le courrier et les téléphones, notamment Deutsche Post (Allemagne, 62 Mds €) [4], France Telecom (France, 45 Mds €).
- dans le domaine des logiciels : SAP (Allemagne) [4a] est le leader mondial des logiciels de gestion pour entreprise avec un CA de 20 Mds € (des milliers de firmes utilisent un modèle de gestion intégré de SAP).
- dans le commerce, la France a de fortes positions à travers Carrefour, Auchan, Dreyfus, Leclerc, Intermarché, etc. ; ces cinq sociétés cumulent 200 Mds € de CA.

À cet égard, de grands leaders mondiaux se sont logiquement créés ces dernières années dans les pays développés dans le domaine des services et notamment aux États-Unis :
- par exemple FedEx [4c], TNT [4d], UPS [4e], les plus grandes sociétés mondiales de messagerie et de logistique qui cumulent un CA de plus de 100 Mds € ; elles s'appuient sur leur propre réseau mondial aérien et terrestre pour accélérer la livraison des envois urgents avec une garantie de délai de livraison ;
- Google et Facebook sont aujourd'hui les leaders mondiaux en technologie centrés sur l'amélioration des moyens que les gens utilisent pour se connecter à l'information ;
- il ne faut pas oublier Microsoft, le leader global du « soft » et du « hardware » avec un CA de 40 Mds €…

Il n'y a pas de raison valable de privilégier le secondaire par rapport au tertiaire. De toute façon, que ce soit dans les services ou dans le secondaire, les actions à entreprendre sont les mêmes, que l'on peut regrouper en quatre chapitres :
- être organisé au niveau global,
- l'innovation ouverte,
- les consortiums préconcurrentiels,
- la prise en compte du développement durable.

Avant d'entrer dans le vif du sujet, il convient de faire un retour sur l'évolution, ces trente dernières années, du management des recherches et de l'innovation.

Retour sur l'évolution de la R & D et de l'innovation

Le processus de la gestion de la recherche

Le processus de la gestion de la recherche est maintenant bien établi dans ses principes et, avec des spécificités diverses, est pratiqué dans toutes les entreprises. Ceci a été formalisé dans les années 1980-90 par les grosses sociétés de conseil, notamment Arthur D. Little (ADL), le Boston Consulting Group (BCG) et le Stanford Research Institute (SRI). Du fait de l'évolution de l'environnement économique et concurrentiel, ce sujet a été et est encore largement débattu dans les associations regroupant des responsables R & D d'entreprises, comme l'EIRMA en Europe, l'IRI aux États-Unis, etc. (voir *encadré 2*).

Les projets sont d'une manière générale alignés sur la stratégie de l'entreprise. Ils correspondent à des sujets concernant le champ d'action de l'entreprise et qui sont susceptibles en cas d'aboutissement de créer un avantage concurrentiel du fait d'un nouveau procédé, produit ou service. Au départ, toutes les idées qui vont dans ce sens sont bonnes. Elles peuvent être source de solutions nouvelles pour un besoin identifié, ou au contraire à l'origine

Encadré 2

Les associations de responsables R & D

- L'EIRMA (Association européenne pour la gestion de la recherche industrielle) se donne pour mission de dégager une perspective sur le management global de la recherche appliquée et l'innovation. Elle comprend parmi ses membres quelque 120 entreprises opérant en Europe dans un large spectre de secteurs et rassemblant les sociétés les plus performantes en R & D. La plupart des grands acteurs de la chimie sont membres (le président actuel est un dirigeant de Solvay).
Les actions au sein de l'EIRMA sont de différents types (groupes de travail, tables rondes, etc.), toutes ayant pour but de permettre aux membres de partager entre eux des problématiques concernant la gestion de la recherche à travers cinq thèmes clés : le management de l'innovation, la stratégie d'innovation, le management des ressources en recherche, les personnes et les savoir-faire, le cadre public pour l'innovation.
Les 27 et 28 janvier 2011 s'est tenue la table ronde annuelle des représentants de l'EIRMA sur le thème : « ***Comment encourager et dé velopper l a compétit ivité de l a R & D européenne*** ». Pendant deux jours, les représentants R & D d'une trentaine de sociétés ont débattu sur ce sujet. Deux universitaires étaient aussi invités, l'un spécialisé sur le rôle des politiques et l'autre sur l'évolution du monde académique, ainsi qu'un représentant de l'ERT (European round table of industrialists). L'un de nous a pu assister à cette table ronde, mais évidemment, pour des raisons de confidentialité, les éléments présentés ici ne sont que ceux disponibles sur le net.
• www.eirma.org
- L'IRI (Industrial Research Institute) est une association regroupant les responsables de l'innovation (Chief technology officer, R & D Director) de plus de 200 entreprises opérant aux États-Unis – l'équivalent japonais est le JIRI (Japanese Industrial Research Institute). Les thèmes sont très proches de ceux de l'EIRMA.

d'une façon de répondre à un besoin auquel on n'avait pas pensé.

L'innovation s'ouvre au maximum d'idées possibles venant de l'intérieur et de l'extérieur de l'entreprise, et est généralement le résultat d'une veille technologique et concurrentielle active et d'une connaissance du tissu des universités et des organisations de recherche.

Ensuite un tri s'effectue progressivement de l'idée de recherche à la validation technique de l'idée, à sa validation commerciale, à sa mise en œuvre industrielle et à sa mise sur le marché. L'image classique est celle de l'entonnoir (« funnel ») [5] (*figure 1*). Bien sûr, toute cette démarche est encadrée par un processus de « stage gate process » [6a], dans lequel l'équipe de direction du projet décide à chaque phase, en fonction de l'avancement par rapport aux objectifs, si on continue, si on arrête ou si on a besoin de moyens supplémentaires (*figure 2*).

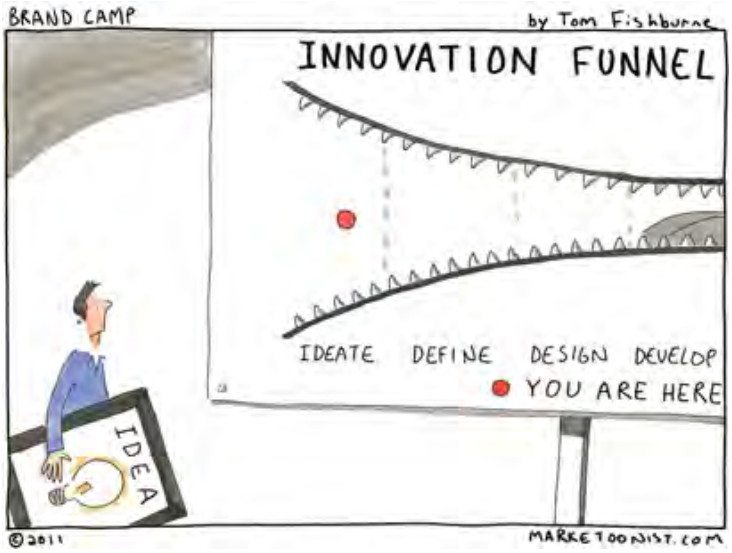


Figure 1 - « Innovation funnel ».

La globalisation

Dès les années 1970-80, la question s'est posée de la globalisation des marchés et de la gestion des recherches dans ce contexte. Cela a d'abord été les États-Unis vers les pays européens, puis la réciproque, puis la collaboration avec le Japon, puis la collaboration entre pays développés dont la Corée.

Les deux grands problèmes débattus ont été :
- L'organisation de la recherche mondiale d'une entreprise : comment répartir les efforts de recherche entre les pays ; quels poids relatifs et quelles missions donner à la recherche centrale et à la recherche décentralisée.
- Le management de la connaissance : comment récupérer la connaissance disponible dans les différentes entités ; comment en faire la synthèse et comment la faire circuler, cette connaissance étant considérée comme une richesse essentielle de l'entreprise et devant donc être tenue comme très confidentielle.

L'ouverture dans l'innovation

Dans les années 1980, le Japon a montré la voie de l'innovation en coopération avec des partenaires de la chaîne de valeur (les différentes entreprises impliquées dans la conception et la fabrication d'un produit, depuis la matière première jusqu'au client final).

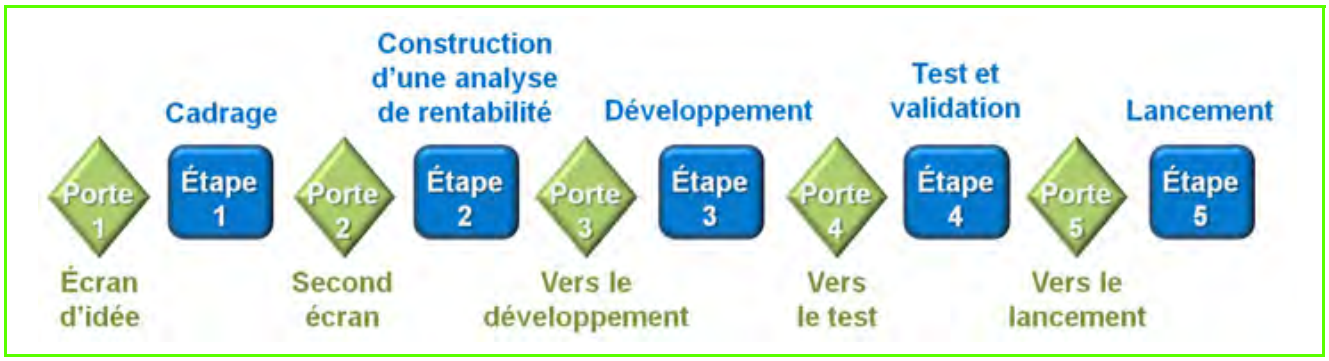


Figure 2 - Processus d'innovation d'un produit.

Encadré 3

NineSigma (Innovation Network)

Créé en 2000, NineSigma met à disposition un réseau d'experts susceptible d'apporter des solutions aux questions que se posent les entreprises. Ce réseau mondial ouvre l'accès à de l'information publiée ou non, aussi bien qu'à de l'information brevetée ou non brevetée.
Ce réseau comprend des experts provenant de plus de 135 pays qui représentent divers domaines de science et de technologie comprenant : biotechnologie/biomédical, chimie, électricité/engineering, technololologie de l'alimentaire, technologie verte, matériaux, engineering mécanique et industriel.
• Pour voir des exemples de contributions à l'innovation apportés par NineSigma :
www.ninesigma.com/WhatWeDo/CaseStudies.aspx

Encadré 4

Six mois pour créer l'iPod !

Plus précisément, c'est Portal Player qui gère le design technique. Il fournit la plate-forme et produit le design de référence en collaboration avec Apple sur la base d'une liste de qualités requises. Apple s'associe avec Tony Farell pour qu'il crée et dirige un groupe de personnes venant de Philips, IDEO, General Magic, Apple, Connectix et WebTV. Apple développe l'interface d'utilisateur laissant Portal Player en charge de la conception technique. En retour, Portal Player reçoit 15 $ par iPod vendu.

Dans les années 1992-95, un élément nouveau intervient : Internet. Ceci va changer le monde en un grand « village global » et la connaissance en une « marchandise » globalement disponible (communication privée de l'EIRMA).

Dans le même temps, les entreprises commencent à découvrir que leurs produits et leurs procédés sont devenus trop complexes pour pouvoir espérer faire tout en interne, et à réaliser qu'il y a autant de gens brillants dans leurs entreprises qu'en dehors. Petit à petit, elles ouvrent leur R & D au monde extérieur.

Les barrières viennent des habitudes – le syndrome du NIH (« not invented here ») par exemple – et des personnels des entreprises qui doivent « acheter » cette évolution, notamment ceux qui sont impliqués dans le management de la connaissance.

Au début des années 2000, point la notion d'« open innovation ». Procter & Gamble (P & G) est considéré comme le premier à se lancer dans cette aventure [6b]. À cette époque, l'action P & G connaît une chute spectaculaire et l'audit montre que ceci vient du fait qu'ils ne créent plus de nouveaux produits. Le nouveau PDG lance un processus généralisé d'innovation ouverte où les fonds alloués à la recherche externe passent de 20 % en 2002 à 50 % en 2007 !

C'est à cette époque que se crée NineSigma (*encadré 3*) et nombre de conseils en innovation ayant leur propre réseau international d'experts (incluant des experts industriels et universitaires), en vue d'aider les entreprises qui sont confrontées à des technologies ou des marchés qui ne leur sont pas familiers ou qui sont à leur recherche.

Un autre exemple fascine l'époque : la ***création de l'iPod en un temps record*** . L'iPod a été le premier baladeur numérique à disque dur, extra plat, capable d'embarquer 10 Go de musique, et qui a proprement lancé ce concept à une grande échelle commerciale. Il a été créé en six mois par la combinaison d'un entrepreneur individuel (Tony Fadell), qui apporte l'idée (en février 2001), et Apple (Steve Jobs en personne), qui adhère à l'idée et met en place une équipe d'une trentaine de personnes venant de différentes entreprises pour le développer (voir *encadré 4*).

La commercialisation des premiers iPods est lancée le 23 octobre 2001, au cours d'une conférence de presse où tout le monde est pris à contre-pied.

À la suite de cet exploit, l'open innovation au sens le plus large prend forme. Dès les années 2004, les responsables R & D européens, notamment dans le cadre de l'EIRMA (*encadré 2*), travaillent à valoriser ce concept pour leur compte. De nombreuses réunions ont lieu sur le sujet. La nouveauté dans l'innovation ouverte est d'aller chercher en dehors de la société des connaissances pour le développement de ses produits, de ne pas craindre au cours du processus de s'associer en amont avec un concurrent qui possède un élément manquant, de prendre des licences sur une partie technique que la société ne possède pas, de racheter une société ou de faire une « joint venture » avec elle car elle va aider dans le processus en ce qui concerne le savoir-faire manquant, la connaissance du marché, la mise en œuvre industrielle, etc.

Le chimiste DSM est un fervent promoteur et acteur de l'innovation ouverte depuis de nombreuses années. Pour eux, « *le cœur de l'innovation ouverte est bien imagé dans l'entonnoir* (le « funnel ») *qui représente un portefeuille de projets d'un centre d'activité* (« business unit ») » (*figure 3*). Dans ce procédé, toujours selon eux [7] : « *Il y a une interaction continue entre les projets dans l'entonnoir et le monde extérieur. Du fait de cette interaction (pour laquelle il existe une gamme d'outils à disposition), des opportunités potentiellement intéressantes peuvent entrer dans l'entonnoir. De façon similaire, pour optimiser le portefeuille, des développements qui paraissent moins adaptés à la stratégie, qui n'avancent pas à la vitesse voulue ou qui ont des perspectives moins attirantes peuvent quitter l'entonnoir. Toutes les interactions décrites plus haut peuvent arriver à tout moment du processus. Toute l'attention du manager du portefeuille doit porter sur l'entonnoir tout entier de la gauche vers la droite, y compris les différents outils qui permettent l'interaction avec le monde extérieur. C'est la responsabilité du manager du portefeuille de projet de l'optimiser en continu en se concentrant sur les projets les plus prometteurs.* »

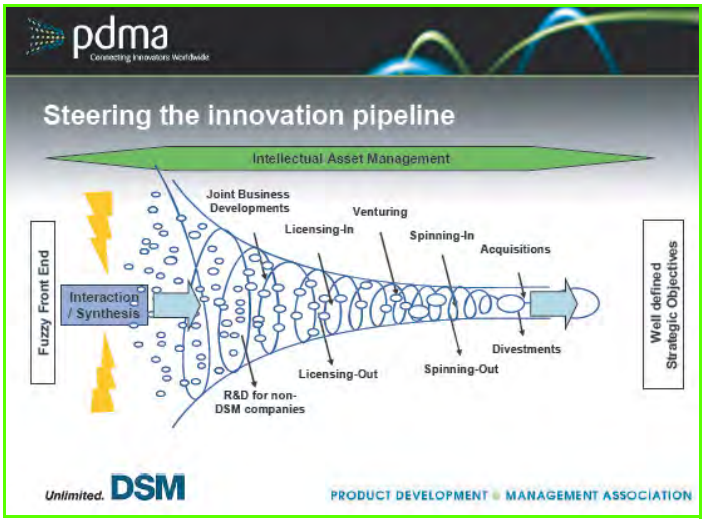


Figure 3.

En fait, ***on privilégie la vitesse de mise sur le marché au se cret trop b ien g ardé*** qui ne permet pas d'aller au bout de l'idée ou qui retarde le processus.

Dans cette philosophie qui consiste à s'ouvrir systématiquement vers l'extérieur dans le processus d'innovation, il y a plusieurs options :

- La plus courante consiste à s'ouvrir à travers un réseau de relations établi dans le monde entier par les directeurs scientifiques, R & D et marketing et qui s'appuie entre autres sur les relais locaux : bureau commercial ou marketing, site industriel ou centre technique. En informatique, c'est pratiquement la règle comme en témoignent les sites de Psion Ltd [8a], CISCO [8b], HP [8c], SAP [8d], voire Medtronics (technologie médicale) [8e]. En chimie, c'est le cas notamment de Solvay [9] qui, à l'instar de Procter & Gamble, revendique 50 % des nouveaux produits venant d'idées de l'extérieur. C'est aussi le cas de BASF [10].
- Une autre forme d'ouverture est employée qui consiste, comme l'ont fait Philips et DSM [11], à avoir un gros centre corporate, d'ouvrir à proximité un parc industriel où les entreprises sont encouragées à s'installer pour le bien mutuel des deux parties, et un campus universitaire où les laboratoires sont aussi invités à s'installer. Ces parcs hébergent entre 50 et 100 entreprises qui contribuent au processus d'innovation pour la société hôte ou avec cette dernière pour leur propre compte. Le campus permet de partager la connaissance dans un réseau global. Dans le même esprit, BASF a mis en place une structure pour le développement de produits organiques pour l'électronique : le Joint Innovation Lab [12].

Un autre aspect de l'innovation ouverte est l'interaction avec les universités et les organisations de recherche. La collaboration avec les universités est relativement ancienne. Elle a débuté par des projets à long terme, à la recherche d'idées scientifiques nouvelles ou d'une meilleure compréhension des processus. En France, en chimie, ceci remonte au début des années 1980. Des relations plus structurées et plus appliquées se sont mises en place dans les années 1990.

L'innovation ouverte, au sens de savoir saisir les opportunités d'innovation venant des universités et des « start-up », est un processus plus récent mais qui se développe de plus en plus. C'est même devenu une méthode pour faire de l'innovation de rupture à moindre coût. Cela a commencé en pharmacie, où les grands groupes à la recherche de nouvelles idées ont investi dans des start-up innovantes. Cela s'est généralisé aux entreprises chimiques qui ont maintenant toutes en place des structures de développement de « new business » et très souvent des structures d'hébergement de start-up.

Le premier principe est de laisser à ces structures leur autonomie, de façon à bénéficier de la motivation et du dynamisme de l'équipe – ce que les grands groupes, par construction, ont de la peine à maintenir dans leurs structures. Le deuxième principe est de faire un tour de table avec des investisseurs financiers qui partagent le risque. Si l'idée peut être développée, le grand groupe procède à un rachat de tout ou partie des parts.

Ce système s'est étendu à tous les domaines, dont l'informatique, mais aussi à la chimie.

Des exemples dans le temps

DSM est très attaché aux processus de l'open innovation qui leur a permis, en quarante ans, de passer de la production de charbon aux commodités chimiques et aux spécialités, pour aller vers les sciences de la vie et des matériaux. Ceci évidemment ne peut pas se faire sans une grande ouverture vers l'extérieur et le bon choix des partenaires dans l'innovation.

Un autre exemple du même type est celui d'Umicore qui est parti du secteur minier en passant par les procédés d'hydrométallurgie et de pyrométallurgie, la récupération des métaux précieux, les oxydes fins, pour aboutir aux catalyseurs de post-combustion.

Les actions à entreprendre

Ce retour sur l'évolution de la gestion de la recherche en entreprise étant fait, nous pouvons faire le point sur les actions prioritaires mises en place ou à mettre en place pour relever les récents défis auxquels l'industrie est confrontée en matière de compétitivité de son innovation. Nous nous efforcerons de faire apparaître à travers des exemples les pistes et initiatives nouvelles dans ce contexte.

Être organisés au niveau global

Comme on l'a vu plus haut, l'organisation de la R & D d'une entreprise au niveau global est un sujet récurrent depuis plusieurs décennies. La réalité du monde économique d'aujourd'hui apparaît maintenant clairement à tous : la croissance est dans les pays émergents, les BRIC [1] et notamment la Chine. Leur développement va à un rythme bien supérieur à celui du monde « développé ».

Compte tenu du différentiel de croissance des économies, on est dans une situation différente de celle de la période japonaise. La conclusion s'impose à tous les acteurs : il faut se rapprocher de ces nouveaux clients potentiels, autant sur le plan de la production de biens et de services que de la recherche. C'est le seul moyen d'engranger le bénéfice de cette croissance et de développer en temps et en heure des innovations qui correspondent à la demande locale. C'est aussi une nécessité absolue pour que nos entreprises gardent ou développent leur compétitivité vis-à-vis des sociétés du BRIC qui montent en puissance plus vite que prévu.

Ceci pose de façon poignante les questions de délocalisation des technologies et des connaissances, notamment quelle forme de coopération établir, quelle recherche mettre à quel endroit, pour quelle raison ?

En R & D, il faut trouver l'équilibre entre une bonne circulation de la connaissance dans l'entreprise, la conservation d'une certaine confidentialité sur des informations très sensibles et une réactivité suffisante pour tirer profit de cette organisation. Ceci demande des changements importants dans l'organisation de l'innovation à adapter à chaque pays partenaire. Les exemples ne manquent pas, du reste, d'entreprises qui ont investi en Chine dans des unités de fabrication et des centres techniques. Pour prendre nos deux entreprises chimiques françaises :

- Arkema a plusieurs implantations industrielles en Chine sur ses axes forts [13] : le peroxyde d'hydrogène, les gaz fluorés, le PMMA (polyméthacrylate de méthyle), les additifs fonctionnels, le PVDF (polyfluorure de vinylidène), les polyamides. Par contre, pour l'instant, ils n'ont pas franchi le pas en R & D et le centre de recherche asiatique est à Kyoto.
- Rhodia (maintenant Solvay) a par contre un important centre de recherche à Shanghai (130 personnes) et a

récemment investi (en 2010) dans une unité de silice qui représente une augmentation de 72 000 tonnes ou 30 % de la capacité existante [14].

On peut aussi prendre, à titre d'exemple, la production d'hydrogène et de gaz de synthèse qui va connaître un développement considérable en Chine du fait de la demande en raffinage et de la production du méthanol. Si on considère les principaux producteurs de catalyseurs :

- Engelhard Industry, avant d'être racheté par BASF (2007), a acquis en 2004 auprès de Sinopec Nanjing Chemical Industrial Company le centre produisant des catalyseurs de gaz de synthèse [15].
- Johnson Matthey a créé en 2007 une joint venture avec Qingdao Hero Catalyst Company, Qingdao China [16], pour développer et produire son nouveau catalyseur de shift ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$).
- *A contrario*, le troisième grand acteur, la société danoise Haldor Topsoe, n'a pas souhaité délocaliser sa recherche et sa fabrication, se contentant d'un bureau d'étude en Chine [17].

Un autre exemple est celui de l'automobile où la Chine devient définitivement le plus grand marché automobile du monde. Pour ne citer qu'un exemple de constructeur, PSA (en partenariat avec Dongfeng dans Dongfeng Peugeot Citroën Automobile), faisant suite au démarrage de sa deuxième usine à Wuhan en 2009, a commencé en mai 2011 la construction d'une troisième usine d'assemblage en Chine, dans la province centrale du Hubei. Par ailleurs, le centre technique de Shanghai, opérationnel depuis 2008, est clairement le centre de design et de R & D qui permet de développer des véhicules bien adaptés à la clientèle locale [18].

En matière de catalyseur de post-combustion : Johnson Matthey a commencé à produire à Shanghai en 2001 (!) et vient d'installer un centre technique [19] ; BASF a installé dans son centre de Guilin de nouveaux moyens de test de catalyseurs pour petites cylindrées en 2009 [20] ; Umicore a démarré sa première unité de fabrication de catalyseurs en 2005 à Suzhou et y construit un centre de développement technologique qui devrait être opérationnel cette année [21].

L'innovation ouverte ou « open innovation »

Comme on l'a dit plus haut, il s'agit là d'un concept très général qui, au départ, allait à l'encontre des habitudes qui entouraient la recherche et l'innovation : d'une part cela allait contre la notion de secret ; d'autre part, dans le mot ouverture, il y a la notion de diversification qui est le contraire de la concentration sur son cœur de métier ! Mais avec la mondialisation des échanges et les délais de mise sur le marché des produits et services, il n'est plus possible d'innover seul et trouver des partenaires extérieurs est devenu indispensable.

Ce qui était, il y a dix ans, l'apanage de quelques-uns comme Procter & Gamble et le secteur informatique se généralise à tous les secteurs et toutes les entreprises, y compris les PME.

Il ne faut pas confondre ouverte avec transparente ; cela reste une démarche d'ouverture de l'entreprise ou des entreprises qui s'associent pour y trouver un avantage pour elle-même ou pour les membres du groupe. Il en résulte, du reste, de multiples aspects de la mise en œuvre de l'innovation ouverte. Ceci recouvre aussi le cas où l'invention vient du monde ouvert de la recherche (c'est-à-dire hors de tout contrat avec l'industrie) et est potentiellement porteuse d'innovation ou de start-up.

L'open innovation pratiquée par les industriels

Si on en croit une étude faite en 2011 par NineSigma, les entreprises françaises se mettent à l'open innovation mais sont nettement en retard sur leurs homologues américains [22]. Alors qu'en France 21,9 % des grandes entreprises disent être en train d'optimiser leurs pratiques d'open innovation, elles étaient déjà 40 % aux États-Unis en 2009.

Aujourd'hui, dans 86 % des entreprises françaises, moins de 20 % des nouveaux produits ou services sont le fruit d'une démarche d'open innovation. Aux États-Unis, ce pourcentage était près de 50 % en 2009 ; 20 % des entreprises américaines déclaraient en 2009 que 20 à 30 % de leurs nouveautés étaient liées à une stratégie d'open innovation, contre seulement 8 % en France aujourd'hui.

Un des exemples les plus récents est cependant celui de PSA qui a récemment communiqué sur sa stratégie d'innovation [23]. Conscient des évolutions radicales de la voiture de demain, PSA a noué une trentaine de partenariats industriels et une vingtaine de partenariats de nature scientifique. Ils citent par exemple des « contrats d'innovation » avec Rhodia sur le développement de pièces en polyamide, avec Saint-Gobain sur les verres, avec DuPont sur différents types de plastiques, avec EADS, etc. En ce qui concerne les partenariats scientifiques, ils ont récemment mis en place un réseau d'« open labs », des structures mettant en commun leurs propres moyens expérimentaux avec ceux de divers laboratoires en Europe, en Asie et Amérique latine.

Un autre exemple récent nous est donné dans le domaine des ciments à faible émission de CO_2. La société Celitement trouve son origine dans une invention du Karlruhe Institute of Technology qui permet de produire un ciment à des températures inférieures à 300 °C (au lieu de 1 450 °C pour le ciment portland). Cette société a été créée avec le support du groupe de matériaux allemand Schwenk [24].

Le développement à grand pas des acteurs du BRIC a pour conséquence de donner un coup d'accélérateur au processus d'innovation ouverte. Les pays du BRIC sont demandeurs et sont les premiers à chercher des partenaires pour accélérer leur innovation. Ceci repose de façon cruciale sur le management des connaissances et les limites dans lesquelles s'opère l'ouverture.

Mais ***les pays développés n'ont pas le choix et doivent plutôt être à l'initiative*** qu'être contraints à le faire ; ceci peut être à l'origine de collaborations industrielles pérennes. Sinon, les pays du BRIC ont les moyens d'acheter le savoir-faire en achetant une entreprise, comme on l'a vu par exemple dans le cas du rachat des silicones de Rhodia par Bluestar !

L'open innovation avec les pays à fort développement se met en place, même si cela pose de nombreux problèmes :

- Un des premiers exemples vient de Süd-Chemie (maintenant Clariant) : sur la base d'un brevet déposé par Zhejiang University of Technology de Hangzhou, Süd-Chemie a travaillé avec Liaohe Catalyst Co. à Panjin dans le cadre d'une joint-venture mise en place en 2002 et a pu développer un nouveau catalyseur de synthèse d'ammoniac. Ce nouveau catalyseur, AmoMax, a été commercialisé en Chine et dans le reste du monde en 2005 [25].
- Une collaboration a été lancée récemment par Shell et Quatar Petroleum en relation avec l'Imperial College de Londres sur les réservoirs de captation de CO_2 [26].
- À l'instar des sociétés européennes comme DSM, BASF, Philips, la compagnie Quatar Petroleum a mis en place le « Qatar Science and Technology Park » [27], installé aux

États-Unis sur les campus de Carnegie Mellon, Texas A & M, Weill Cornell et autres universités de premier ordre. Ceci procure un espace de recherche pour les entreprises du monde entier et de plus un incubateur pour les start-up technologiques. Le but est d'attirer les entreprises du monde entier pour qu'elles développent et commercialisent leurs technologies au Quatar. Déjà, EADS, Exxon Mobil, GE, Microsoft, Rolls-Royce, Shell et Total ont rejoint ce parc de science et technologie et la première tranche de bâtiments a ouvert mi-2008.

- Au brésil, la société Omnisys avec qui Thales entretenait un partenariat sur les radars est devenue une joint venture en 2006 avec un contrat de recherche partagé avec Thales [28]. Le Brésil a organisé les 23 et 24 novembre 2011 son 4e séminaire annuel sur l'innovation ouverte [29].
- En Chine : dès 2007, les Chinois prenaient acte que le développement futur de la Chine passait par la promotion de l'innovation domestique et par une « approche ouverte de l'innovation » basée sur la création de connaissances et sur l'acquisition de technologies par des relations globales et des partenariats [30].
- ESI, TPE française leader et pionnière des solutions de prototypage virtuel pour les industries manufacturières, a annoncé en août 2011 la signature d'un accord de partenariat stratégique sur cinq ans pour la coopération en R & D avec le Beijing Institute of Aeronautical Materials (BIAM) du groupe AVIC (Aviation Industry Corporation of China). Cet accord implique une collaboration scientifique rapprochée entre le BIAM et ESI, rassemblant leur expertise propre dans des technologies innovantes et complémentaires. L'objectif est de créer, à terme, une équipe de recherche commune pour la technologie numérique appliquée aux matériaux aéronautiques [31].

L'innovation venant des universités

En ce qui concerne le cas où l'invention vient du monde ouvert de la recherche (c'est-à-dire hors de tout contrat avec l'industrie) et est potentiellement porteuse d'innovation ou de start-up, vu du côté des universités et des inventeurs, ceci ne fonctionne pas à l'optimum. Et pourtant, ***c'est un élément crucial pour la mise en place en Europe de nouvelles entreprises sur des créneaux porteurs***. Ce sujet est régulièrement débattu au niveau européen (une nouvelle table ronde s'est déroulée dans le cadre de l'EIRMA en septembre 2011). On constate que les inventions issues des universités européennes sont souvent récupérées par des non-Européens, voire pire, qu'elles sont perdues.

La raison est connue depuis longtemps : quand un laboratoire sous contrat avec une entreprise trouve quelque chose qui n'est pas dans le droit fil de la stratégie de l'entreprise, soit cette dernière ne fait rien et souvent ceci est perdu, soit cela sort du contrat et le laboratoire doit se tourner vers quelqu'un d'autre. Les universités, bien souvent, ne sont pas bien équipées pour gérer ce genre de situation qui leur échappe.

En Europe, chacun sait en gros qui travaille avec qui. En conséquence, ce n'est pas dans les pratiques de mettre son nez dans les affaires des autres, sauf évidemment si c'est un concurrent direct. Résultat : ces inventions orphelines sont soit égarées, soit détectées par des non-Européens.

La solution existe puisque d'autres récupèrent ces inventions. C'est notamment le cas au Royaume-Uni pour les universités de réputation mondiale comme Oxford, Cambridge et l'Imperial College. Dans chaque université, une équipe est dédiée à la détection systématique des éléments brevetables et/ou valorisables. Elle a mis en place un incubateur et est par ailleurs couplée avec un ou des groupes d'investisseurs prêts à accompagner les premiers développements issus de ces inventions.

Un exemple est en cours avec l'Imperial College de Londres qui a proposé en 2008 de développer un procédé de fabrication de ciment magnésien en partant de silicate de magnésium naturel. Ce ciment aurait la propriété d'avoir une empreinte carbone négative alors que le ciment portland produit 0,8 t de CO_2 par tonne de ciment. Après avoir bénéficié d'un fond de démarrage de l'université, un investisseur privé lié à l'université (Imperial Innovations, une filiale de l'Imperial College) a contribué en 2009. Ce projet, intitulé Novacem [32], a bénéficié en juillet 2010 d'une levée de fonds de 1,6 millions de livres (2 millions d'euros) à laquelle Lafarge et Laing O'Rourke (une des plus grosses entreprises de génie civil anglaises) ont contribué.

Les organisations de recherche technique, comme les Fraunhofer Institutes en Allemagne, et le CEA et le CNRS en France, sont équipées pour une valorisation des inventions scientifiques ou technologiques avec plus ou moins de bonheur. Par contre pour les universités, le problème reste posé en Europe (hors Royaume-Uni) de mettre en place les systèmes *ad hoc*.

Enfin, les start-up apportant une ***innovation de rupture*** sont confrontées à de nombreuses difficultés. La première est de trouver des experts capables de donner confiance aux investisseurs institutionnels ! La seconde est structurelle. Qui dit rupture dit du temps pour faire accepter l'idée par les utilisateurs. Ceci ne va pas dans le sens des capitaux risqueurs et pas non plus dans le sens de trouver un PDG adapté.

Au cours de la réunion de la DGCIS (Direction générale de la compétitivité, de l'industrie et des services) du 19 mai 2011, « L'innovation dans les entreprises : moteurs, moyens, enjeux », le cas de la start-up SYSNAV et de son système de navigation de proximité ne dépendant pas des satellites a été évoqué [33]. Sur un sujet aussi innovant, la société peine à lever des fonds et par voie de conséquence, à mettre en place une organisation adaptée.

Les consortiums pré-concurrentiels

Apparus aux États-Unis dans les années 1980, ils relèvent de façon classique d'une collaboration de plusieurs entreprises avec des universités sur des thèmes communs. À la même époque, le Ministère de l'économie, du commerce et de l'industrie (MITI) au Japon a porté de nombreux consortiums de sociétés japonaises. Ceci est en parfaite cohérence avec l'innovation ouverte. C'est un bon moyen de regrouper des entreprises et de leur permettre de tester ensemble des ruptures technologiques potentielles. Enfin, cela permet de ***restreindre les résultats à des communautés régionales d'intérêt***. Ces consortiums sont donc bien adaptés au cas des entreprises européennes existantes, soucieuses de se renouveler.

La plupart du temps, dans la mesure où ils sont dans un contexte pré-concurrentiel, ils sont accompagnés par la Communauté européenne ou par les pays.

Sous l'égide de la Communauté européenne ou à l'initiative des États, de nombreux consortiums rebaptisés projets dans les programmes cadres successifs ou partenariats publics/privés ont été mis en place, notamment : PICADA, avec Italcementi sur la dépollution photocatalytique ; PreCarBi, sous la houlette de ESI en relation avec Airbus et les sociétés de composites pour le développement d'une

nouvelle génération de matériaux composites pré-imprégnés ; OMEGA, sous l'égide de France Telecom pour l'évolution des réseaux domestiques, etc.

À l'initiative des États par exemple, l'Allemagne a lancé le projet THESEUS sur les moteurs de recherche intelligents qui regroupe un certain nombre d'entreprises et de laboratoires autour de SAP, le leader mondial des logiciels de gestion des entreprises [34]. Le Joint Innovation Lab sous l'égide de BASF cité plus haut est un consortium du même type [12s].

En 2004, une initiative intéressante a été prise par Lafarge. Ils ont mis en place un consortium appelé Nanocem, un effort multidisciplinaire pour mettre au jour les mécanismes fondamentaux sous-tendant les produits à base de ciment, avec vingt-trois partenaires académiques et douze partenaires industriels européens, ces derniers apportant la contribution financière pour soutenir les sujets fortement influencés par les préoccupations industrielles [35]. Les autres sujets plus fondamentaux relèvent d'un financement public (ou mixte).

Cette initiative est intéressante car elle est potentiellement porteuse d'innovations de rupture et elle est réservée à des acteurs européens. Elle est par ailleurs très motivante pour les chercheurs académiques et leur démontre que la recherche appliquée ne s'abstrait pas de la recherche fondamentale. Enfin, elle est applicable d'une manière générale aux secteurs de commodité [36] qui, par ce biais, peuvent trouver un moyen d'élargir le spectre d'applications de leurs produits et les modalités de leurs procédés (plus durables par exemple…), et de ce fait créer au niveau européen des éléments de différenciation, donc des avantages concurrentiels.

La prise en compte du développement durable

L'acceptation du développement durable

La plupart des grands projets européens s'attaquant aux grands défis sont basés sur des politiques publiques résultant d'un choix collectif. Ils sont le reflet de nos valeurs en tant que démocratie sociale. Ce choix est déjà l'objet de nombreux programmes européens ou nationaux dans la mesure où les milieux des affaires reconnaissent qu'il faut aller dans le sens d'une société où il fait bon vivre et où nous prenons en compte l'avenir de notre territoire. En fait, tout le monde est d'accord sur la prise en compte d'un développement durable, mais pas forcément de la même façon.

Les débats ont montré au congrès de Copenhague que les propos vertueux des Européens sur le sujet ne faisaient pas du tout l'unanimité. Notamment, les Chinois nous ont fait remarquer que notre révolution industrielle dont nous sommes si fiers a été à l'origine de la situation que nous dénonçons aujourd'hui et que dans leur développement, ils seront attentifs à faire mieux que nous en prenant en compte toutes nos erreurs…

La prise de conscience

En matière de ***protection de l'environ nement***, on a oublié que les États-Unis ont voté le premier « Clean Air Act » en 1963 [37], à une époque où l'Europe vivait la fin de ses Trente Glorieuses et n'était pas préoccupée par ces problèmes. Les Allemands et le Benelux ont pris conscience des problèmes d'environnement dans les années 1980. Il a fallu attendre les années 1990 pour que la France commence à prendre conscience à son tour de la problématique.

L'Europe n'a légiféré sur les normes de pollution des véhicules à moteur qu'en 1991, c'est-à-dire vingt ans après les États-Unis (à cause de la résistance du patron de Peugeot de l'époque) !

Dans les pays développés (Europe et États-Unis), la notion de ***développement du rable*** remonte aux années 1983 mais prend vraiment sa place à la publication du rapport de la Commission Brundtland en 1987 [38]. En 1999, les États-Unis ont développé le « Dow Jones Sustainability Index » [39-40], dont le but est d'évaluer la qualité et la valeur des entreprises mondiales ayant une stratégie affichée dans le développement durable. L'Europe a suivi en lançant le développement durable en juin 2001 [41].

Après Johannesburg (2002) et New York (2005), tout le monde, y compris les BRIC, sont conscients qu'il existe un problème et chacun entend bien sûr le gérer à sa façon. La plupart des sociétés d'une certaine importance ont un chapitre « durable » dans leur rapport annuel.

Les grands défis sociétaux

Ils sont bien connus [42] :
- un nombre croissant d'individus à venir et à vivre dans des villes,
- la limitation des ressources agricoles au regard de la déforestation,
- la réduction des émissions de CO_2 du fait des combustibles d'origine fossile,
- l'épuisement des ressources de matières premières doublé d'un problème géopolitique.

Ceci ouvre des espaces obligés de recherche et d'innovation dans le domaine :
- de la gestion de l'eau, de l'agriculture, de l'élevage et de l'alimentation ;
- du logement, au niveau de l'architecture et des matériaux ;
- des moyens de transport (voiture, train, avion) ;
- des énergies renouvelables.

Durable ou rentable

L'Europe prétend effectivement aller au-delà de ce que font les autres nations ; cette attitude correspond à nos valeurs. Mieux vaut anticiper au mieux ces défis au plus vite. Ceci peut amener en interne une activité économique nouvelle, mais surtout nous apporter un avantage concurrentiel dans le futur sur la base des innovations que nous pourrons développer.

Le cas de REACH est intéressant. À terme, les produits nouveaux développés pour satisfaire cette réglementation peuvent être une source de différenciation car ils répondent aujourd'hui à une demande de la population européenne, mais répondront sans doute demain à une demande plus générale des autres populations.

Les industriels européens sont très conscients de tout cela, et ils se mettent en ordre de marche. Pour ne citer que deux exemples :
- Saint-Gobain, qui s'organise pour innover dans l'architecture et les matériaux, va parfaitement dans ce sens [43] ;
- Le monde automobile se positionne sur les défis du futur : changer les matériaux – de l'acier aux composites –, réduire la consommation – des biofuels à l'hydrogène –, les voitures électriques, la gestion des flottes de véhicules, posséder ou louer, etc. [44].

Ils savent aussi qu'il ne faut pas mettre en danger notre compétitivité pour des raisons d'éthique environnementale. La génération de CO_2 doit être limitée, mais sans perdre

notre compétitivité par rapport aux autres régions. Les protestations « énergiques » des industriels allemands sur l'arrêt de l'énergie nucléaire sont un exemple de leur réalisme. De même, les Européens apprennent à leurs dépends qu'il faut faire attention de ne pas mettre la charrue avant les bœufs.

Quelle que soit la justification éthique du développement durable, à partir du moment où les lois sont votées et s'accompagnent de mesures d'encouragement, ***il faut qu'un dispositif industriel compétitif soit présent en Europe***, sinon on prend le risque que les produits soient manufacturés et vendus par des pays en voie de développement ! Les développements en photovoltaïque et en éolienne sont malheureusement une triste illustration de cette réalité.

Espérons que le récent appel d'offres français sur les éoliennes en mer (10 milliards !) prenne bien en compte cette recommandation. On espère aussi que le problème des relais en cas de calme plat a été bien réfléchi.

Espérons que les politiques sauront écouter les industriels autant que leur électorat. À charge pour les industriels de s'exprimer auprès des politiques et des populations.

Conclusion

Les grandes entreprises européennes se mettent en ordre de bataille pour profiter de la croissance, là où elle existe. La R & D et l'innovation sont des éléments essentiels pour accroître la compétitivité des entreprises vis-à-vis de leurs concurrents de toutes origines géographiques.

À cet égard, les directions principales sont l'organisation au niveau global en se concentrant sur les pays en forte croissance, l'ouverture dans le processus d'innovation à tout partenaire de l'environnement concurrentiel permettant d'accélérer le processus d'innovation et les consortiums pré-concurrentiels.

Cependant, les pays en croissance sont de mieux en mieux organisés, plus nombreux que nous ; ils disposent de capitaux plus importants que les nôtres, comblent très rapidement leur manque de talents et s'organisent aussi en matière d'innovation. Il s'agit donc d'une course de vitesse pour se positionner et développer les premiers des avantages concurrentiels nouveaux et pérennes.

Par contre, ***cette démarche ne conduit pas forcément à des créations supplémentaires d'emplois*** en Europe.

Notes et références

[1] BRIC : acronyme qui désigne le Brésil, la Russie, l'Inde et la Chine (http://en.wikipedia.org/wiki/BRIC).
[2] Réunion dans le cadre de l'EIRMA, 27-28 janvier **2011** (voir *encadré 2*) ; Colloque Futuris, 4 mars **2011** ; Les ateliers de compétitivité (DGCIS et IGPDE), 19 mai **2011** ; Assemblée générale des ingénieurs et scientifiques de France, 25 mai **2011**.
[3] http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_countries_by_GDP_(PPP)
[4] a) www.dp-dhl.com/en.html ; www.dp-dhl.com/reports/2010/annualreport/consolidated-financial-statements/income-statement.html ; b) www.sap.com ; c) http://about.fedex.designcdt.com/files/FedEx_Citizenship_Summary_FrenchEMEA_08.pdf ; d) http://group.tnt.com/Images/TNT-Annual-Report-2010_tcm177-540040.pdf ; e) www.pressroom.ups.com/Fact+Sheets/2010+UPS+Annual+Report
[5] http://tomfishburne.com/2011/03/innovation-funnel.html
[6] a) www.stage-gate.com/knowledge_pipwhat.php ; b) www.slideshare.net/Allagi/open-innovation-seminar-2008-brazil-henry-chesbrough (§ 15).
[7] www.pdma.org/view_document.cfm?pk_document=651
[8] a) www.ingenuityworking.com ; b) www.cisco.com/web/solutions/iprize/index.html ; c) www.hpl.hp.com/open_innovation ; d) www.sdn.sap.com/irj/sdn/coil ; e) www.medtronic.com/innovation
[9] www.innovationpartagee.com/Blog/archives/demarche-innovation-participative-solvay-innovation-trophy
[10] http://annualreport2009.dsm.com/pages/EN/Report_by_the_Managing_Board/Innovation_and_RD.html#d10e402
[11] www.dsm.com/en_US/html/dnl/news_items/2008_06_17.htm
[12] a) www.basf.com/group/corporate/en/function/conversions:/publish/content/innovations/research-verbund/science-relations/joint-innovation-lab/images/PI_P319_e_Photovoltaics.pdf ; b) www.basf.com/group/corporate/en/innovations/research-verbund/science-relations/joint-innovation-lab/index
[13] www.arkema.com/group/fr/corporate/arkema_implantations/chine.page
[14] www.rhodia.com/en/innovation/worldwide_network/r_and_d_centers/asia_pacific.tcm
[15] www.highbeam.com/doc/1G1-136200045.html
[16] www.jmcatalysts.com/ptd/site-news-story.asp?siteid=582&newsid=87
[17] www.topsoe.com/contact_us/China.aspx
[18] www.psa-peugeot-citroen.com/document/presse_dossier/dp%20chine%20avril%2020101272291531.pdf
[19] www.matthey.com/media/Presentations/tradingupdate_20100128.pdf
[20] www.catalysts.basf.com/p02/USWeb-Internet/catalysts/e/content/microsites/catalysts/news/news70
[21] www.express.be/sectors/fr/industry/umicore-continue-son-dveloppement-en-chine/126874.htm
[22] www.bluenove.com/bluenove/wp-content/uploads/2011/05/Etude-bluenove-2011-Les-grandes-entreprises-francaises-et-lOpen-Innovation-Vcompl%C3%A8te.pdf
[23] *Les Échos*, 27 et 28 mai **2011**.
[24] www.celitement.com/en/celitement.html
[25] Süd-Chemie, *Annual report*, **2004**.
[26] www.shell.com/home/content/innovation
[27] a) www-static.shell.com/static/innovation/downloads/innovation/news_publications/2008_research_collaboration.pdf ; b) www.qstp.org.qa/output/page7.asp
[28] www.inovacao.unicamp.br/english/report/news-omnisys.shtml
[29] www.openinnovationseminar.com.br/2011/Programacao.php
[30] www.globelicsacademy.net/2007/papers/Xielin%20Liu%20Paper%201.pdf
[31] www.esi-group.com/corporate/about-us-french
[32] http://novacem.com
[33] www.sysnav.com
[34] a) www.les-infostrateges.com/actu/0708220/lallemagne-autorisee-a-subventionner-theseus ; b) http://theseus-programm.de
[35] www.nanocem.org
[36] Une commodité (de l'anglais « commodity ») est, en économie, un produit standardisé, essentiel et courant, aux qualités parfaitement définies et connues des acheteurs ; les producteurs et commercialisateurs de commodités ne peuvent donc se concurrencer que sur le prix de vente. Les « commodités » sont souvent opposées aux « spécialités », notamment dans l'industrie chimique.
[37] www.epa.gov/air/caa/caa_history.html
[38] www.mediaterre.org/international/actu,20060816174238.html
[39] www.sustainability-index.com/djsi_pdf/publications/Factsheets/SAM_IndexesMonthly_DJSIUS40.pdf
[40] www.dsm.com/en_US/cworld/public/media/pages/press-releases/49_10_dsm_again_leader_dow_jones_sustainability_world_index.jsp
[41] http://ec.europa.eu/sustainable/sds2001/index_fr.htm
[42] http://s-webdesign.de/factor10/STEFAN%20BR%20FEB%2011.pdf
[43] www.saint-gobain.com
[44] www.wupperinst.org/uploads/tx_wibeitrag/ws38.pdf

Régis Poisson, retraité, a consacré sa carrière à la R & D et à l'innovation dans l'industrie chimique. Membre de l'EIRMA (à titre individuel), il dirige la société de conseil en innovation AETV-Balard*.

* Courriel : Regis.poisson@aetv-balard.com
www.aetv-balard.com

De la taille d'une goutte à l'hétéroazéotrope eau/*n*-heptane

Jean-Christophe Hannachi

Résumé Cet article propose un sujet de travaux pratiques qui a pour objectif de caractériser le diagramme binaire entre l'eau et l'heptane par la détermination de son point hétéroazéotropique. Cette mesure se fait par distillation, mais surtout, passe par l'évaluation du volume d'une goutte d'eau. À l'occasion de cette détermination, le problème de la précision et de l'incertitude est abordé, par le biais entre autres d'une estimation statistique.

Mots clés **Enseignement, travaux pratiques, hydrodistillation, précision, incertitude, statistique, hétéroazéotrope.**

Abstract **From the size of a drop to the water/*n*-heptane heteroazeotrope**
This article proposes a subject of practical course which has for objective to characterize the binary diagram between water and heptane by the determination of its heteroazeotropic point. This measure is made by a distillation, but especially, passes by the evaluation of the volume of a drop of water. On the occasion of this determination, the problem of precision and uncertainty is approached, by the way among others of statistical estimation.

Keywords **Teaching, practical course, hydrodistillation, precision, uncertainty, statistics, heteroazeotrope.**

L'idée de ce sujet de travaux pratiques part du problème expérimental suivant : peut-on mesurer en un temps raisonnable le volume d'une goutte d'eau avec la verrerie élémentaire d'une salle de TP ? La simplicité de cette problématique et son côté très concret font que les élèves trouvent immédiatement de l'intérêt à cette séance, intérêt accentué par la grande liberté qui peut leur être laissée. Inévitablement, la question de la précision va apparaître pour justifier les choix expérimentaux retenus. Ce TP aura ainsi comme premier objectif d'aborder le délicat problème des incertitudes en science, les différentes erreurs et leurs origines, l'estimation de la validité d'un résultat expérimental.

Ensuite, une fois la goutte connue, la deuxième partie aborde la détermination des coordonnées du point hétéroazéotropique H du diagramme binaire isobare eau (C_1)/*n*-heptane (C_2, appelé heptane par la suite). Ce point H est caractérisé par sa température T_H et la composition de la phase vapeur w_H (on choisit la fraction massique en accord avec la source bibliographique [1]) associée à l'équilibre liquide/vapeur lorsque les deux liquides absolument non miscibles sont présents. Encore une fois, l'expérience mise en œuvre reste assez simple, mais permet de mettre en évidence les endroits où se joue la précision de cette détermination, et quelles précautions il faut prendre pour obtenir des résultats satisfaisants.

Analyse

Pour le point H, le problème se pose en théorie comme suit : lors de la distillation du mélange binaire, la température T_H correspondra à la température lors de l'équilibre liquide/vapeur, et pour obtenir w_H, il suffira de mesurer les volumes des deux phases qui constituent le distillat. En pratique, les difficultés apparaissent car le volume d'eau récupéré est faible (près de 10 % du volume global du distillat) et demande beaucoup de précautions si on ne veut pas obtenir des résultats aberrants. La solution retenue ici est un décompte de gouttes, méthode « amusante » qui permet d'obtenir une bonne précision. Bien sûr, ce volume pourrait se mesurer avec une pipette graduée de faible volume, mais l'objectif est ici de montrer qu'une telle détermination est possible avec un outil aussi simple qu'une pipette Pasteur étalonnée.

Cette séance est l'occasion de laisser les étudiants en relative autonomie, l'enseignant donnant plus ou moins d'indications suivant le degré de difficulté voulu[(1)]. Le texte du TP donné en *annexe**, qui nous servira de canevas de progression par la suite, est adressé à des élèves de classes préparatoires aux grandes écoles (CPGE) de deuxième année, filière physique-chimie. La détermination de ce point H prend deux heures, mais on peut compléter la séance en ajoutant une hydrodistillation d'huile essentielle (du clou de girofle pour l'eugénol par exemple), méthode basée sur le même principe. Si l'on donne à cette séance comme seul objectif la détermination de la composition globale du distillat, sans aborder l'étude spécifique des diagrammes binaires, elle peut être faite par des étudiants de niveau plus modeste. En particulier, cette démarche me semble bien adaptée aux nouveaux objectifs du programme de terminale pour la rubrique erreur/incertitude et acceptabilité d'un résultat.

Première manipulation : détermination du volume d'une goutte d'eau

Dans cette première partie, il s'agit de mettre au point un instrument pouvant mesurer précisément un faible volume d'eau ; la solution retenue passera par un décompte de gouttes à l'aide d'une pipette Pasteur. La difficulté vient du fait que pour chaque pipette, le volume d'une goutte diffère légèrement, les élèves doivent donc faire un étalonnage préalable et les résultats entre les groupes ne peuvent être

comparés à ce stade. En réalité, même avec une seule pipette, les gouttes ne sont pas toutes identiques (dispersion aléatoire autour d'une valeur moyenne) ; aussi on effectue tout au long du TP une mesure sur un grand nombre de gouttes et on obtient en réalité un volume moyen fiable. L'objectif est de le mesurer, d'avoir une idée des origines et de l'importance des différentes erreurs.

Le protocole à trouver est le suivant : *on prélève dans les règles de l'art 5 mL d'eau à l'aide de la pipette jaugée que l'on met dans le bécher sec. Cette eau est prélevée à l'aide de la pipette à étalonner, subdivisée en gouttes qui sont comptées.*

On obtient un nombre n_1 qui permet d'accéder simplement au volume d'une goutte $V_1 = 5/n_1$ (en mL). Il reste inévitablement un volume d'eau résiduel $V_{rés}$ dans le bécher à la fin que l'on essaie de rendre le plus faible possible. Il est à noter que suivant la nature de la pipette utilisée, les résultats sont très différents. Une pipette Pasteur en plastique donne un peu plus de cent gouttes (il faudrait alors plutôt prélever au départ 10 mL d'eau), alors que celle en verre choisie pour le TP en donnera près de deux cents. Ce chiffre représente un bon compromis entre précision et faisabilité. Un nombre supérieur entraîne des ***erreurs de manipulation*** importantes : perte dans le décompte ou fatigue de la main qui fait que l'on contrôle mal la formation des gouttes.

L'approximation est alors faite que l'on a réussi à transvaser l'intégralité des 5 mL (on néglige ainsi $V_{rés}$) et on obtient avec $n_1 = 175$ un volume moyen de $V_1 \approx 29$ µL. Si la seule erreur était associée à la pipette (de classe B, qui mesure 5 mL à $\Delta V = \pm 0{,}012$ mL), on écrirait simplement $n_1.V_1 = 5 \pm 0{,}012$, ce qui donne une précision de ± 0,07 µL ! Ce petit calcul montre que la précision de la mesure pourrait être augmentée en prenant une ***pipette jaugée de volume plus élevé*** car le rapport $\Delta V/n_1$ diminuerait. On remarquera qu'avec un tel intervalle, il faudrait ajouter un chiffre significatif à V_1. Mais nous allons voir que l'erreur se joue ailleurs, d'où le résultat final exprimé en µL.

Tout d'abord, une ***erreur systématique*** est commise car on néglige le volume d'eau $V_{rés}$ restant dans le bécher. Ainsi, la part d'eau divisée en gouttes est inférieure à 5 mL et le volume obtenu est ***surestimé***. Mais en faisant l'hypothèse que $V_{rés}$ reste le même si l'on manipule toujours de la même façon (hypothèse de reproductibilité d'un phénomène), le protocole suivant est proposé pour corriger cette erreur : *on recommence le protocole initial avec le bécher humidifié par les premiers 5 mL*, le nouveau décompte donne n_2. On voit donc que même si certains termes ne sont pas connus lors d'une expérience (ici $V_{rés}$), on peut s'affranchir astucieusement de leur effet sur une détermination.

De façon *a priori* paradoxale, les élèves ne trouvent pas systématiquement une valeur n_2 supérieure à n_1. Pour expliquer ceci, un nouvel argument doit intervenir : la variabilité vient essentiellement d'un problème de ***dispersion aléatoire des résultats autour d'une valeur moyenne***, modélisée par une fonction gaussienne. Cette variabilité permet d'identifier l'origine de cette nouvelle difficulté mise en évidence (question 6 du texte en *annexe**) à l'aide d'un schéma tel celui présenté *figure 1*. L'axe des ordonnées $\mathcal{P}$ serait une probabilité qu'un décompte de gouttes issu de 5 mL donne respectivement n_1 en partant d'un bécher sec (courbe bleue), et n_2 (courbe rouge) dans le cas où il serait humide à l'issu d'un premier décompte. On a fait apparaître arbitrairement deux cas équiprobables.

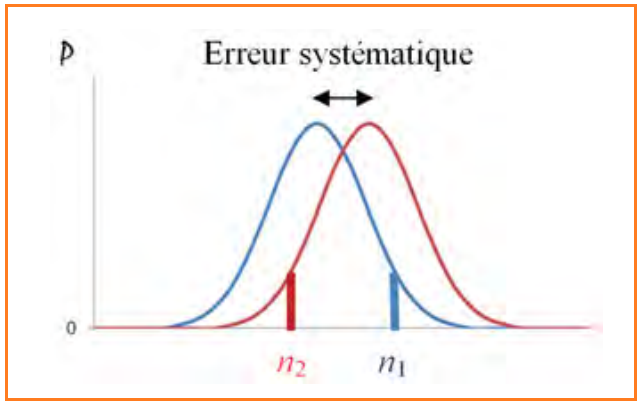


Figure 1 - Décompte avec un bécher sec (courbe en bleu) ou humide (courbe en rouge) ; inversion des résultats.

En réalité, les deux courbes sont très proches car la part restante d'eau dans le bécher ($V_{rés}$) est de l'ordre de 20 µL (valeur obtenue à l'aide d'une balance de précision). L'erreur systématique est donc très faible et il suffit que les deux mesures se trouvent de part et d'autre de leurs valeurs moyennes pour qu'elles puissent se croiser.

Statistique et mesures expérimentales [2]

Cette partie, qui ne sert que de façon qualitative pour le TP, permet d'éclaircir numériquement ce qui est pressenti : comment faire pour évaluer cette variabilité et améliorer la valeur attribuée à la goutte ? Ce problème illustre une réalité très présente quand on est amené à analyser des séries de résultats expérimentaux dispersés : quel degré de confiance peut-on attribuer à la moyenne ?

Au début de notre interprétation, nous sommes partis du principe que si on subdivisait exactement 5 mL d'eau en gouttes, on obtiendrait toujours le même résultat. Il n'en est rien car même avec la plus grande attention, on ne parvient jamais à maîtriser parfaitement la formation des gouttes. Lors du test de ce TP par les élèves, la dispersion des valeurs obtenues lors du décompte s'étalait sur une plage d'une vingtaine de gouttes[(2)]. Construire la fonction gaussienne associée à cette expérience, seule façon d'évaluer la précision, nécessiterait plus d'une centaine de décomptes pour avoir une courbe acceptable, soit un nombre inimaginables de gouttes, impossible à réaliser en TP (on comprend l'aspect fastidieux mentionné à la question 6 de l'*annexe**).

Pour illustrer toutefois cette répartition statistique, j'ai subdivisé dix-huit fois de suite 1 mL d'eau (pipette jaugée de classe A, à ± 0,008 mL) en gouttes (le décompte est noté *x* dans toute la suite) à l'aide d'une même pipette Pasteur en verre, en prenant la précaution de vérifier que la masse résiduelle d'eau dans le bécher était quasi stable (ce qui est effectivement le cas : les variations n'excèdent jamais 10 mg d'une mesure à l'autre). Il est à noter que cette étude statistique peut très bien faire l'objet d'un TP de statistique expérimentale. Il faudra simplement disposer de suffisamment de pipettes de 1 mL (ou 2 mL) pour toute une classe ainsi qu'un lot de pipettes Pasteur bien homogène (ce qui est souvent le cas avec celles en verre). L'aspect fastidieux sera alors gommé par la mise en commun des décomptes de tous les groupes. On pourra ainsi montrer la formation de la gaussienne ainsi que son « affinage » (du regard de l'écart type

puis de l'intervalle de confiance présenté ci-après) au fur et à mesure que l'on multipliera les décomptes.

Lors de mes dix-huit décomptes successifs, les résultats obtenus ont été les suivants :

Nombre de gouttes x	33	34	35	36
Occurrence	2	4	7	5

Ceux-ci sont résumés dans l'histogramme *figure 2*. Ce graphique a été obtenu à l'aide d'une machine à calculer (tous les modèles graphiques conviennent ; il s'agit ici d'une *Voyage 200* de chez Texas Instruments). Par correction, les barres de l'histogramme ont été centrées sur les valeurs correspondantes. Ainsi, la barre associée à « 33 » a été mise entre 32,5 et 33,5. Pour faire cela simplement, on utilise une astuce qui consiste à décaler la courbe $f(x)$ ainsi que X (cf. ci-après) de + 0,5 sur l'axe des abscisses.

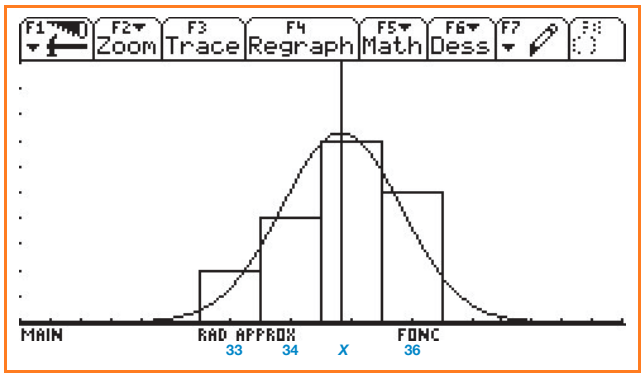


Figure 2 - Histogramme et courbe $f(x)$ associée.

Comment déduire de ces résultats un intervalle de confiance de la mesure ? La réponse passe par une étude statistique. Des données brutes, on peut extraire la valeur moyenne $X = 34{,}83$ et l'écart type[3] $\sigma = 0{,}985$. Pour une distribution d'erreur aléatoire, les résultats peuvent être modélisés par une fonction gaussienne du type $A.\exp[-(x - X)^2/2\sigma]$, où A est un coefficient de normalisation ($A = 1/\sigma\sqrt{2\pi}$ pour avoir une intégrale totale de 1). En considérant que l'on a éliminé les sources d'erreurs systématiques et qu'il ne reste que des erreurs aléatoires, on peut utiliser nos valeurs[4] expérimentales de X et σ pour obtenir la courbe $f(x) = 7{,}29.\exp[-(x - X)^2/2\sigma]$ tracée également sur la *figure 2* (en fait décalée, comme X, de 0,5). Une telle distribution signifie simplement que 95 % des résultats sont dans une fourchette comprise entre $X - 2\sigma$ et $X + 2\sigma$. Comme σ correspond presque à une goutte, on voit que ceci est bien respecté (résultats des x : 35 ± 2). On peut ainsi donner un sens concret à σ aux étudiants.

Pour finir, on peut estimer la fiabilité du volume mesuré. En effet, la statistique peut nous indiquer dans quel intervalle autour de X se trouve la vraie valeur, X^{vrai}, avec une forte probabilité (95 % le plus souvent, soit en introduisant le paramètre α utile plus tard : $\alpha = 0{,}05 = 1 - 0{,}95$) : $X^{vrai} = X \pm t.\sigma/\sqrt{n}$, où n représente le nombre de mesures (ici 18) et t le paramètre de Fisher-Student (l'aire de la gaussienne entre $[-t, +t]$ vaut 0,95, la part négligée sur « les deux bords » représente α). Dans les tables [2-3], on lit que $t = 2{,}110$ pour $\alpha = 0{,}05$ et pour 17 degrés de liberté (nombre de mesures - 1), ce qui donne finalement $X^{vrai} = 34{,}8 \pm 0{,}5$. Ainsi, pour une série d'expériences basées sur la division de 1 mL en gouttes, on sait avec quasi certitude que le *vrai* volume moyen d'une goutte vaut $V^{vrai} = 28{,}7 \pm 0{,}4$ µL, intervalle obtenu à partir de X^{vrai}. Nous avons donc, par une étude statistique inévitable, étalonné une pipette de façon rigoureuse et chiffré sa précision pour la détermination du volume d'une goutte d'eau. Mais un seul décompte reste intrinsèquement imprécis car nous ne savons pas où notre mesure se situe sur la gaussienne, que nous avons vu assez large sur cet exemple. Il existe bien sûr de nombreuses expériences où ce problème n'apparaît pas et où l'estimation de l'incertitude se résume à calculer la contribution de chaque élément (verrerie et solutions pour les dosages par exemple).

Si toutefois nous devions essayer d'estimer la variabilité des résultats obtenus avec 5 mL lors des deux mesures (n_1 et n_2) effectuées par les différents binômes d'étudiants, je peux dire que l'écart entre les deux valeurs n'excédait jamais 10 %, ce qui donne un volume moyen de l'ordre de 30 ± 2 µL, précision largement suffisante pour la suite. Certains groupes ont obtenu exactement le même décompte, ont-ils eu de la chance où ont-ils pris beaucoup de soins dans leurs mesures, la question reste sans réponse !

La conclusion de cette expérience est que par étalonnage simple d'une pipette Pasteur, on parvient à mesurer un volume d'eau avec une très bonne précision à condition de multiplier ce processus. Si l'on ne se base que sur un seul étalonnage, le décompte peut très bien explorer un bord de la gaussienne et amener un volume entaché d'erreur, erreur limitée toutefois par un effet de lissage du fait du nombre important de gouttes mis en jeu.

Deuxième manipulation : détermination des coordonnées du point *H*

La distillation directe du mélange binaire ne marche pas car pendant une phase d'induction assez longue, l'eau qui se liquéfie dans le montage reste accrochée sur la verrerie sous forme de gouttes et ainsi, on n'observe qu'une seule phase au niveau du distillat associée à l'heptane. Il n'est pas aisé de prévoir lors de l'expérience quand le distillat correspondant à l'hétéroazéotrope commence à passer car en tout état de cause, le thermomètre indique lui T_H. Ce problème rappelle celui associé à $V_{rés}$ rencontré lors de la mesure du volume d'une goutte d'eau. Mais autant dans la première partie, son importance est faible, autant ici, le montage stocke plusieurs millilitres d'eau, or on attend au mieux à la fin 5 mL d'eau dans le distillat ; les résultats n'auraient aucun sens.

La solution est assez simple et rappelle aussi l'astuce utilisée pour s'affranchir de $V_{rés}$: on va « saturer » le montage en eau par la distillation initiale de ce composé seul. Une fois le montage bien mouillé, on ajoutera l'heptane et le distillat sera récupéré dans un bécher sec. On aura pris la précaution de mettre dans celui-ci un grain (le plus petit possible) de permanganate de potassium pour colorer la phase aqueuse. Ainsi, sans connaître l'eau résiduelle présente dans le montage, ***on suppose simplement que cette quantité est constante*** et qu'une fois celle-ci mise, toute l'eau évaporée ensuite se retrouve dans le distillat.

Pour tenir compte de cette façon d'opérer, le montage est adapté (*figure 3a*) : la distillation simple se fait en utilisant un tricol contenant l'eau (et de la pierre ponce) muni d'une ampoule à brome contenant l'heptane. On prend la précaution de ne pas allumer les hottes pour être sûr que tous les groupes travaillent à la même pression (celle de la salle). Il ne faut bien sûr pas mettre de colonne de Vigreux

Figure 3 - a) Le montage ; b) Analyse du distillat.

car ici, un seul équilibre liquide/vapeur permet d'obtenir un distillat fidèle à l'hétéroazéotrope, et que toute pièce de verrerie supplémentaire augmenterait le volume d'eau stocké dans le montage, or on essaie de minimiser ce terme qui reste la principale source d'erreur.

L'expérience se déroule alors en deux phases. Dans un premier temps, les élèves distillent de l'eau pure. Une fois le montage parfaitement humidifié, le reflux est arrêté (il n'est pas nécessaire de trop refroidir) puis l'heptane est ajouté. On relance la distillation (avec un bécher sec + $KMnO_4$) jusqu'à ce que la quasi totalité de l'heptane soit distillée. On peut se fier à la température du thermomètre qui reste constante à T_H lors de cette distillation (les élèves la relèvent quand elle est bien stable). Le tricol est alors mis à refroidir et le distillat est analysé. On prélève d'abord la phase aqueuse à l'aide de la pipette Pasteur étalonnée (*figure 3b*), le volume est déterminé par comptage des gouttes. La phase organique restante est transvasée dans une éprouvette graduée de 50 mL en verre (précision de 0,5 mL) et son volume est mesuré. Ce solvant est remis dans une bouteille, il servira l'année suivante pour la même expérience. Les résultats obtenus par les différents binômes lors du test du TP sont intéressants à analyser.

Pour la température du point *H*, on obtient par analyse statistique 78,9 °C (79,2 °C dans les tables [1]) avec un intervalle de confiance de ± 1,2 °C. Les résultats sont bons et cohérents, la dispersion obtenue est principalement liée à l'estimation (dispersion aléatoire) des températures par les thermomètres (non numériques).

Pour la fraction massique, on obtient w_H = 88,8 % (87,1 attendue d'après [1]) avec un intervalle de confiance de ± 1,5 %. La vraie valeur n'appartient donc pas à l'intervalle obtenu, mais c'est normal car l'erreur n'est pas aléatoire. En effet, le principal problème expérimental vient du fait que les élèves saturent mal leur montage avec l'eau lors de la première phase. Lorsqu'ils croient recueillir l'hétéroazéotrope, une partie de l'eau vaporisée est en réalité restée dans le montage et le distillat obtenu est systématiquement trop riche en heptane. Un groupe qui avait obtenu une valeur particulièrement grande pour w_H a même observé que « *par rapport au début de la distillation, il y avait à la fin beaucoup plus d'eau collée à l'intérieur du réfrigérant* ». Il est difficile ici de chiffrer la précision de la mesure car l'approximation qui consiste à considérer que le montage stocke une quantité constante d'eau ne peut être chiffrée.

Partie théorique [4]

Le calcul abordé dans cette partie est une application classique du cours de CPGE 2e année, mais il prend ici un relief tout particulier car il ne s'agit pas de faire « un exercice de plus », mais de comparer la théorie avec un résultat expérimental personnel. Il montre aux élèves que des problèmes concrets peuvent être résolus avec les outils théoriques étudiés parfois avec un peu de peine, comme pour le cours de thermodynamique chimique.

Pour faciliter le calcul, le diagramme isobare (avec P_T = $P°$ = 1 bar) est en fraction molaire en heptane (notée y_2 pour la phase vapeur). Calculons la frontière de rosée de droite associée à la présence d'heptane liquide pur (noté avec une * par convention), représentée en bleue sur la *figure 4* (la rouge associée à l'eau se construit de la même façon).

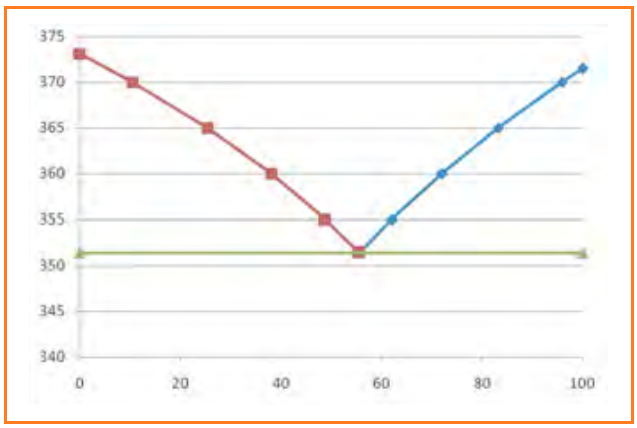


Figure 4 - Diagramme binaire isobare théorique – courbe de rosée associée à l'eau liquide en rouge (en bleu pour l'heptane).

Considérons l'équilibre $C_{2,L}^{*} \leftrightarrows C_{2,V}$, l'intégration entre deux états α et β de la formule de van't Hoff sous l'hypothèse d'Ellingham ($\Delta_{eb}H°$ indépendant de T) donne $\ln(K°(T_\beta)/K°(T_\alpha)) = \Delta_r H°/R\times(1/T_\alpha - 1/T_\beta)$. On choisit pour α l'état particulier de l'équilibre liquide/vapeur de l'heptane pur sous 1 bar, soit pour la pression partielle en C_2 : $P_2 = P°$, $T_\alpha = T_{eb,2}$, et par le biais de la loi d'action des masses : $K°(T_\alpha) = 1$. Pour β, on choisit un état quelconque correspondant à la courbe recherchée à $T_\beta = T_0$ et $P_2 = y_2.P_T$, soit $K°(T_\beta) = y_2$. On déduit l'équation :

$$\ln(y_2) = \Delta_{eb}H_2°/R\times(1/T_{eb,2} - 1/T_0) \qquad (1)$$

qui conduit à la courbe de rosée associée aux points $M(y_2, T_0)$ dont les valeurs sont :

y_2 (%)	62,0	72,0	83,2	95,9	100
T_0 (K)	355	360	365	370	371,5

Pour des valeurs plus basses de y_2, la phase liquide pure présente n'est plus de l'heptane mais de l'eau. En se rappelant qu'alors $y_1 = 1 - y_2$, on en déduit :

$$\ln(1 - y_2) = \Delta_{eb}H_1°/R\times(1/T_{eb,1} - 1/T_0) \qquad (2)$$

d'où les valeurs associées à la courbe de rosée de l'eau :

y_2 (%)	0	10,4	25,3	38,0	48,8
T_0 (K)	373,1	370	365	360	355

Finalement, les deux phases liquides sont présentes à l'hétéroazéotrope, et (1) et (2) sont donc vérifiées simultanément, ce qui donne $y_2(H) = 55,5$ % et $T_H = 351,4$ K, soit les coordonnées du point H à $w_H = 87,4$ % à 78,3 °C pour le diagramme théorique mis en *figure 4*. On voit que ce calcul relativement simple permet d'obtenir un diagramme qui rend compte très convenablement de la réalité (les valeurs réelles sont 87,1 % et 79,2 °C). Ceci n'est pas si étonnant car les hypothèses sont peu nombreuses : nous avons considéré les gaz comme parfaits (ce qui est très bien vérifié à des pressions de l'ordre du bar) et négligé la dépendance en T des enthalpies de réaction standard, ce qui n'amène que des erreurs minimes sur les plages de température considérées.

Conclusion

Ce TP montre que déterminer la précision d'une mesure expérimentale n'a rien d'évident. Même pour la simple quantification du volume d'une goutte d'eau, les difficultés apparaissent, liées aux erreurs aléatoires dont le chiffrage nécessite parfois l'utilisation d'outils statistiques assez lourds à mettre en œuvre. Cette mesure reste pédagogiquement bien adaptée pour aborder ces problématiques et mettre l'accent sur les différents aspects : incertitude associée à la verrerie, erreur systématique, difficulté de reproduire exactement une même expérience et donc, apparition d'une variabilité aléatoire inévitable mais dont il faut parfois estimer l'importance. L'utilisation du résultat pour la détermination d'une caractéristique du diagramme binaire eau/heptane permet d'illustrer en TP ce chapitre délicat et de bien approfondir les méthodes de purification basées sur la distillation.

Notes et références

* *Annexe* téléchargeable librement sur www.lactualitechimique.org, page liée à l'article.

(1) On peut par exemple ne pas préciser que l'on doit utiliser une pipette jaugée et ne donner, en début de TP, qu'un ordre de grandeur du volume de la goutte. L'élève doit alors réfléchir à la problématique, s'orienter vers la verrerie usuelle précise, puis prévoir le volume pour avoir un décompte suffisant. Cette démarche peut être aiguillée par les questions du texte distribué.

(2) En réalité, cette dispersion est due à la répartition aléatoire mais aussi à l'inhomogénéité dans le lot de pipettes Pasteur en verre utilisé. Cette variabilité reste je pense assez faible (ce qui n'est pas le cas pour les pipettes en plastique).

(3) Il s'agit en fait de l'écart type dit « empirique corrigé » associé au traitement d'une série finie de valeurs. Cette distinction ne modifie que très légèrement les applications numériques. Pour plus d'informations : http://fr.wikipedia.org/wiki/Ecart_type#.C3.89cart_type_empirique.

(4) Normalement, cette fonction est représentative exactement de la distribution si une infinité de mesures ont été faites.

[1] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, *54th ed.*, R.C. Weast (ed.), CRC Press, **1973**.

[2] Mendham J., Denney R.C., Barnes J., Thomas M., *Analyse chimique quantitative de Vogel*, De Boeck, **2006**, chapitre 4.

[3] Tonneau J., *Tables de chimie – Un mémento pour le laboratoire*, *2e édition*, De Boeck Université, **2000**, p. 123.

[4] Données issues des références [1] et [3] ainsi que de http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C142825 pour l'enthalpie standard de vaporisation de l'heptane.

Jean-Christophe Hannachi
est professeur en PC* au lycée Pierre de Fermat, Toulouse*.

* Lycée Pierre de Fermat, Parvis des Jacobins, F-31068 Toulouse Cedex.
Courriel : Jean-Christophe.Hannachi@ac-toulouse.fr

Marie Skłodowska Curie métallurgiste

Étude des propriétés magnétiques des aciers trempés (1894-1897)

Olivier Hardouin Duparc

Résumé Le premier travail scientifique de Marie Skłodowska Curie, et ses deux premières publications, concernèrent l'étude des propriétés magnétiques des aciers trempés en fonction de leur composition chimique et des conditions de trempe. Ce travail dura trois ans et fut à l'origine de la rencontre entre Marie et Pierre Curie qui était un spécialiste du magnétisme des solides. Les connaissances sur le fer et les aciers étaient à l'époque encore fort incertaines quoique déjà complexes. Marie apprit à manier beaucoup d'échantillons de compositions chimiques variées fournis par plusieurs industriels. Ce sens de l'étude systématique fut providentiel lorsqu'elle décida ensuite d'examiner l'aptitude de différents matériaux à émettre des rayons uraniques.

Mots-clés **Histoire des sciences, Marie Curie, métallurgie, aciers, magnétisme, radioactivité.**

Abstract **Marie Skłodowska Curie a metallurgist: her study of magnetic properties of quenched steels (1894-1897)**

Marie Skłodowska Curie's first scientific work, and her first two papers, dealt with the study of the magnetic properties of quenched steels as a function of their chemistry and their quenching treatment. It lasted three years and was instrumental in her meeting Pierre Curie, then a specialist in solid state magnetism. Knowledge of iron and steels, although already complicated was still far from perfect. Marie learned to use many samples of different chemistry provided by several manufacturers. This sense of systematic study proved essential when she started to investigate the possible emission of uranic rays by various materials.

Keywords **History of science, Marie Curie, metallurgy, steels, magnetism, radioactivity.**

Marya Skłodowska, née le 7 novembre 1867 à Varsovie, arrive à Paris en septembre 1891, chez sa sœur Bronia qui y avait terminé ses études de médecine[1] grâce à l'argent gagné par Marya comme gouvernante les années précédentes (de 1886 à 1889, chez les Zorawski à Szczuki, à 80 km au nord de Varsovie). Marya/Marie Skłodowska s'inscrit à la Sorbonne. Deux ans plus tard, en juillet 1893, elle est reçue major à 26 ans à la licence ès sciences physiques. Elle aura eu entre autres Paul Appell, Edmond Bouty, Joseph Boussinesq, Henri Poincaré et Gabriel Lippmann comme professeurs. En juillet 1894, elle est reçue seconde à la licence ès sciences mathématiques. Durant cette année, Gabriel Lippmann l'accueille dans le Laboratoire des recherches physiques qu'il a transféré dans les nouveaux bâtiments de la Sorbonne.

Premiers travaux sur les aciers

Sa première expérience dans un laboratoire date de 1890-1891 à Varsovie, grâce à son cousin Józef Boguski qui avait été l'assistant de Dimitri Mendeleïev. La surdouée qu'elle était y avait aussi appris beaucoup de chimie. Pendant sa licence de mathématiques à Paris, elle entreprend un travail de recherche commandité par la Commission des Alliages pilotée par Henry Le Chatelier avec la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale (SEIN)[2]. Ce travail, intitulé « Étude sur les propriétés magnétiques des aciers trempés », avait pour but « *d'étudier l'influence de la composition chimique des aciers sur leurspropriétés magnétiques et la manière dont ces propriétés sont modifiées par les conditions de trempe* » (voir *encadré 1*). L'aspect méthodique très sérieux de ce travail est remarquable. Il permit à Marie de rencontrer Pierre, et réciproquement.

Le couple se rencontra en avril 1894 chez les Kowalski. Józef Wierusz-Kowalski était un physico-chimiste polonais qui devint professeur à l'Université de Fribourg cette année là, après avoir fait ses études en Allemagne et en Suisse. Marie avait connu sa nouvelle épouse quand elle était gouvernante en Pologne. Les Kowalski étaient alors juste mariés et en lune de miel à Paris, et Józef Kowalski, qui en profitait pour assister à des réunions de la Société Française de Physique, connaissait Pierre Curie. Les Kowalski organisèrent la rencontre et ce fut le début d'une grande complicité humaine et scientifique[3]. Le prétexte naturel était certainement que Marie manquait de place pour entreposer ses échantillons d'aciers, aussi bien dans sa chambre que dans le laboratoire déjà très occupé du professeur Lippmann, et que peut-être Pierre, spécialiste de magnétisme et chef de travaux à l'EmPCI (École municipale de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris)[4], pourrait l'aider et lui trouver de la place.

Pierre Curie, né le 15 mai 1859 et donc de huit ans l'aîné de Marie, avait commencé à travailler sur les propriétés magnétiques des corps (y compris le fer) à diverses températures depuis 1891, et c'est d'ailleurs le titre de sa thèse soutenue le 6 mars 1895 où l'on trouve la loi de Curie de la susceptibilité magnétique en 1/T (où T est la température absolue, voir *encadré 2*) et le fameux point de Curie ou température au-dessus de laquelle un aimant perd son aimantation (voir *encadré 3* p. 107).

Encadré 1

Études du magnétisme et applications industrielles vers la fin du XIX^{e} siècle

La deuxième moitié du XIX^{e} siècle vit le développement de l'électricité industrielle. Le courant électrique est alors généré par des machines magnéto-électriques (des galvanomètres) qui impliquent l'utilisation d'aimants permanents. C'est au sein de la société L'Alliance, société d'appareillages électriques qui commercialisait ces machines, que le belge Zénobe Gramme (1826-1901) développa vers 1867-68 sa dynamo qui génère du courant continu et qui utilise également des aimants.

Dans les machines électriques, les aimants et les noyaux de fer s'échauffent sous l'action des courants électriques, et la force magnétique d'un aimant diminuant sous l'action de la chaleur, cet échauffement est susceptible de perturber le fonctionnement de la machine électrique ou du moteur. Il était donc logique d'étudier ces phénomènes comme le fit Pierre Curie (1859-1906), mais il n'était pas le seul : Jules Jamin (1818-1886), titulaire de la chaire de physique expérimentale à la Sorbonne et directeur du nouveau Laboratoire de recherches physiques créé sous l'égide de l'École Pratique des Hautes Études en 1868, orientera la plupart des recherches menées dans son laboratoire en ce sens (voir [12]). James Alfred Ewing publia en 1891 une monographie de 360 pages, *Magnetic Induction in Iron and Other Metals*. De 1889 à 1896, seul ou avec son collègue Benoît, Charles-Édouard Guillaume (1861-1938) fit varier patiemment et par variation infinitésimale la composition d'alliages d'aciers pour en obtenir un qui ne se dilate pas à température ambiante, destiné à la fabrication d'un mètre étalon, et il découvrit l'Invar (puis l'Elinvar en 1920, si utile à la chronométrie de précision à l'époque). Pierre Curie et Charles-Édouard Guillaume étaient devenus excellents amis depuis leurs rencontres *via* les réunions de la Société Française de Physique vers 1890. C.-E. Guillaume obtint le prix Nobel de physique en 1920. Le fait qu'il se soit déterminé comme champion d'une science française opposée à la relativité d'Einstein ne peut qu'être regretté et a beaucoup nui à sa réputation. Le comité Nobel récompensa Albert Einstein en 1921.

Encadré 2

De la mesure des températures élevées en métallurgie

Les mesures de températures élevées se faisaient grâce aux thermocouples développés par Henry Le Chatelier (couple platine et platine-rhodium (~ 10 % de la masse)) à partir de 1885. L'histoire des thermocouples remonte à Thomas Johann Seebeck, Jean-Charles Peltier, et de nombreux autres comme Leopoldo Nobili et Macedonio Melloni. Antoine-César Becquerel, père d'Edmond et grand-père d'Henri, fut le premier, en 1826, à développer un thermocouple pour mesurer des hautes températures, celles de la « zone bleue » d'une flamme (donc quelques centaines de degrés Celsius).

Ce type de thermomètre est basé sur le fait que dans les métaux, les propriétés de conductibilités électriques et thermiques sont contrôlées par les électrons et donc fortement couplées, de manière forcément différente d'un métal à un autre. L'utilisation d'un couple de fils métalliques ayant des propriétés de conductibilité thermo-électrique voisines mais différentes permet de déduire des écarts de température en mesurant des forces électromotrices.

On sait aujourd'hui qu'en principe le thermocouple de Le Chatelier fonctionne de manière stable et précise jusque vers 1 700 °C : le platine fond à 1 768 °C à pression ambiante et l'alliage platine-rhodium (~ 10 % de la masse) à 1 830 °C (température de solidus). En 1889, le métallurgiste et chimiste britannique William-Chandler Roberts-Austen l'utilisait avec bonheur jusque vers 1 000 °C et même au-delà. Le métallurgiste américain Henry Marion Howe saluait à la même époque ce thermocouple de Le Chatelier, qui permettait des avancées considérables pour la recherche et l'industrie sidérurgique (le fer et les aciers) et métallurgique en général. Henry Le Chatelier créera la *Revue de Métallurgie* en 1904.

Rappelons aussi que le point de Curie du fer pur est à 768 °C et que la température de transformation en phase γ (cubique à faces centrées) est 910 °C. Marie Skłodowska Curie précise (en p. 45 de son deuxième article [2]) qu'elle a gradué un couple Le Chatelier entre le point d'ébullition du soufre, 445°, et le point de fusion de l'or, 1 050°, et a supposé qu'entre ces deux températures, la déviation variait linéairement avec la température.

Pierre et Marie se marièrent le 26 juillet 1895. Marie Curie fut reçue major à l'agrégation des jeunes filles en physique le 15 août 1896 ; elle termina son travail sur les aciers à la fin de l'été 1897 et mit au monde sa fille Irène (future prix Nobel de chimie en 1935) le 12 septembre, accouchée par le père de Pierre, médecin de son état. Elle rédigea ensuite deux publications : une communication de trois pages présentée lors de la séance hebdomadaire de l'Académie des sciences du lundi 27 décembre 1897 [1], et une étude plus longue, d'une quarantaine de pages, publiée en janvier 1898 dans le bulletin de la SEIN ([2], reproduite dans [3]) – elle donna une partie de l'argent qu'elle reçut de la SEIN à l'organisme polonais qui lui avait octroyé une bourse quatre ans plus tôt.

Cette étude sera reprise *verbatim* dans un livre, *Contribution à l'étude des alliages*, publié en 1901 et où on trouve aussi des contributions d'Henry Le Chatelier, Georges Charpy, Floris Osmond, Charles Édouard Guillaume, William Chandler Roberts-Austen, Hendrik Willem Bakhuis-Roozeboom et de quelques autres. Lorsque Marie mentionne, vers la toute fin de son rapport pour la SEIN, la nécessité « *d'examiner l'action possible du temps, modifian t len tement le s propriétés de l'aimant à partir du moment où cet aimant a été constitué* », il est émouvant de la voir regretter de n'avoir sur ce sujet « *que quelques expériences incomplètes et de trop courte durée* » en précisant des mesures avec des dates qui vont de la fin juillet jusqu'au 17 septembre 1897, lorsque l'on sait qu'elle accoucha de sa fille Irène le 12 septembre. Fin juillet-début août, Marie était à l'hôtel des Roches Grises à Port-Blanc avec son père Władysław Skłodowski venu passer quelques jours de vacances en France pour voir sa fille et la forcer à se reposer (il est intéressant de noter que Port-Blanc est une station balnéaire bretonne sise sur les Côtes d'Armor, pas très loin de l'Arcouest qu'elle fréquentera plus tard, à partir de 1910 en compagnie de ses deux filles, avec les Perrin et beaucoup d'autres savants).

Pendant ce temps, Pierre était resté à Paris ; il avait sans doute des examens à corriger, sa mère était très malade (atteinte d'un cancer du sein, elle décèdera le 27 septembre) et il menait un travail qui lui tenait à cœur sur la croissance des cristaux[(5)]. C'est certainement lui qui fit quelques mesures de champ magnétique pour son épouse, au moins jusqu'au 2 août d'après les indications de relevés dans l'article. Pierre rejoignit Marie à Port-Blanc début août et ils essayèrent d'aller en bicyclette jusqu'à Brest (voir *photo p. 106*). L'état avancé de grossesse de Marie ne lui permit bien sûr pas cet exploit et ils durent écourter ce voyage et regagner Paris où Marie mit au monde leur première fille. On trouve dans l'article des mesures datées du 8 septembre et d'autres des 16 et 17 septembre.

Dans son introduction, Marie remercie bien sincèrement M. le professeur Le Chatelier, dont l'aide et les conseils ont été précieux. Elle prend également soin de remercier les directeurs des différents établissements industriels qui lui ont procuré des barres d'aciers pour son travail. Elle a étudié deux groupes d'aciers, des aciers relativement purs et des aciers spéciaux, dont elle précise à chaque fois la provenance :

Photo des Archives Curie, Association Curie-Joliot-Curie, DR.

Pierre et Marie Curie dans le jardin de la maison des parents de Pierre à Sceaux en 1895, en départ pour leur voyage de noce avec leurs bicyclettes modernes munies de pneumatiques, de roues de taille égale et à rayons, d'un cadre et d'une transmission par chaîne à rouleaux. Les cadres, les rayons et les chaînes sont en acier.
Les années 1890 sont l'âge d'or de la bicyclette qui a contribué à une évolution sociale importante en permettant des loisirs abordables et en étant à l'origine de la création d'une mode de vêtements comme les jupes-pantalons qui ont aidé les femmes à se libérer du corset et d'autres vêtements contraignants.

« *J'ai étudié des aciers à divers pourcentages de carbone, ne contenant que de faibles quantités d'éléments autres que le fer et le carbone. Ces aciers sont de diverses provenances : aciers de Firminy, aciers d'Unieux, aciers Bœler de Styrie.*

J'ai étudié aussi des aciers spéciaux à divers pourcentages de carbone : au bore, au cuivre, au silicium, au manganèse, au nickel, au tungstène, au molybdène, des usines des Sociétés Châtillon et Commentry, Commentry et Fourchambault ; des aciers au chrome, au tungstène de l'usine d'Assailly ; des aciers au tungstène de l'usine d'Allevard et de la maison Bœler de Styrie.

J'ai déterminé, dans ce travail, le champ extérieur désaimantant pour lequel l'intensité d'aimantation au centre du barreau est nulle, je l'appellerai le champ coercitif du barreau. (…) *Le champ coercitif d'un acier joue un rôle prépondérant lorsqu'il s'agit de définir ses qualités pour la construction des aimants.* (…) *La stabilité des aimants sous l'action des perturbations magnétiques croît avec la grande ur du champ coercitif. Enfin l'expérience montre qu'il en est de même de la stabilité du magnétisme rémanent sous l'influence des secousses et des trépidations.* »

Le principal résultat de son travail est que parmi les barres d'acier qui lui ont été fournies par les industriels, si elle (re)trouve le rôle favorable du tungstène, qui était déjà connu et utilisé (observé et publié par John Hopkinson (1849-1898) en 1886, [4]), elle trouve que le molybdène a un rôle plus favorable encore[6]. Elle conclut d'ailleurs clairement sa communication de 1897 à l'Académie des sciences ainsi : « *Les aciers employés actuellement pour la construction des aimants permanents sont des aciers au tungstène. On voit que les aciers au molybdène pourraient également être utilisés davantage.* » (voir la reproduction de son *tableau* ci-dessous).

Dans son rapport détaillé, Marie mentionne la « température de transformation magnétique » : « *Quand on chauffe le barreau à une certaine température le magnétisme induit tombe rapidement à une valeur très faible. Cette température est celle de la* transformation magnétique. » Dans ce paragraphe, elle ne se réfère pas au travail de son mari paru dans les *Annales de chimie et de physique* en 1895, ni aux travaux de John Hopkinson que son mari cite quant à lui (voir *encadré 3*). Mais rappelons qu'il s'agit plus d'un rapport d'étude que d'un travail de thèse, que le devoir de citations n'était pas aussi systématique à l'époque qu'aujourd'hui, que l'auteure venait d'être mère, et qu'il n'était peut-être pas indispensable de citer Pierre Curie quand on s'appelle Mme Skłodowska Curie.

Dans son rapport, elle parle aussi de la trempe de ces aciers : « *Pour prendre la trempe, l'acier doit être trempé quand il est à l'état faiblement magnétique à haute température*. » Elle pénètre un domaine complexe qui n'est pas sans lien avec une erreur du grand Floris Osmond (avec Jean Werth), erreur qui a persisté pendant longtemps et qui mélangeait deux problèmes très complexes à son

		C pour 100.	T.	H_c.	I_1.	I.	I_m.	Hys.
Aciers au carbone de Firminy		0,06	1000	3,4	30	625	1560	28
		0,20	850	11,0	120	770	1590	68
		0,49	770	23	220	835	1525	108
		0,84	770	53	420	605	1230	170
		1,21	770	60	460	645	1200	182
Aciers au carbone Bœhler, Styrie	doux	0,70	800	49	420	//	//	//
	mi-dur	0,96	800	56	420	//	//	//
	extra-tenace dur	0,99	800	55	410	//	//	//
	extra-mi-dur	1,17	800	63	460	//	//	//
Aciers au carbone d'Unieux		0,75	770	51	410	//	//	//
		0,83	770	56	440	//	//	//
		0,96	770	58	430	640	1175	165
		1,40	750	61	//	//	//	//
		1,61	750	46	//	//	//	//
Acier au cuivre de Châtillon et Commentry, Cu = 3,9 pour 100		0,87	730	66	490	//	//	//
Aciers au tungstène d'Assailly.	W = 2,7 pour 100	0,76	850	66	510	800	1240	260
	W = 2,7 pour 100	1,10	830	68	500	//	//	//
Acier au tungstène de Châtillon et Commentry, W = 2,7 pour 100		1,02	800	69	540	//	//	//
Aciers au tungstène Bœhler, Styrie.	Spécial très dur, W = 2,9 pour 100	1,10	850	74	530	//	//	//
	Boreas non trempé, W = 7,7 pour 100	1,96	//	45	350	//	//	//
	Boreas trempé, W = 7,7 pour 100	1,96	800	85	370	//	//	//
Acier d'Allevard, W = 5,5 pour 100		0,89	770	72	560	850	1240	280
Aciers au molybdène de Châtillon et Commentry.	Mo = 3,5 pour 100.	0,51	850	60	530	//	//	//
	Mo = 4,0 pour 100.	1,24	800	85	530	//	//	//
	Mo = 3,9 pour 100.	1,72	800	78	560	//	//	//

Tableau extrait du premier article de Mme Skłodowska Curie [1].
Marie indique la nature chimique des aciers et leur provenance, le pourcentage de carbone (C pour 100), la température de trempe T, le champ coercitif H_c (champ nécessaire pour désaimanter), diverses intensités d'aimantation I_1, I et I_m, et l'hystérèse Hys (qui mesure l'énergie perdue par cycle aimantation-désaimantation, par unité de volume de matière magnétique). On voit sur ce tableau que les aciers au tungstène et les aciers au molybdène ont un champ coercitif élevé. Mais il faut rester prudent, voir[6].
Ce premier article de Marie Curie est accessible *via* Gallica, la bibliothèque numérique de la Bibliothèque nationale de France (gallica.bnf.fr/ark:/12148/cb343481087/date).

Encadré 3

Sur quelques apports scientifiques de Pierre Curie

John Hopkinson (1849-1898) avait parlé de « critical temperature » en 1889, mais son fer n'était pas pur et ce qu'il avait observé implique des changements de structures cristallographiques. William Gilbert (1540-1603) avait déjà fait des observations similaires dans son *De Mag nete*. Les études systématiques et précises de Pierre Curie justifient l'appelation de température, ou point, de Curie. En 1894, Pierre avait publié *Sur la symétrie dans les ph énomènes ph ysiques, symétrie d'un cham p électrique et d'un ch amp magnét ique*, où l'on trouve les principes de (dis)symétrie de Curie : c'est la dissymétrie qui crée le phénomène. En 1880, il avait découvert l'effet piézoélectrique direct avec son frère aîné Jacques (1855-1941), dans le Laboratoire de minéralogie de Charles Friedel (1832-1899, co-fondateur de la Société Chimique de France) où ils travaillaient alors tous les deux. Jacques Curie avait beaucoup travaillé sur l'effet pyroélectrique, sous la direction de Charles Friedel dont il était doublement lointain cousin. En 1881, Gabriel Lippmann fit remarquer que l'effet piézoélectrique inverse devait également exister, ce que Jacques et Pierre vérifièrent immédiatement. C'est la même année que Wilhelm Gottlieb Hankel suggéra l'utilisation du terme piézoélectricité (du grec *piézein* : comprimer, presser), ce qui n'est pas sans rappeler « l'électricité de pression » de René Just Haüy, qui ne pouvait cependant pas être de la piézoélectricité puisque Haüy l'observa sur de la calcite, le spath d'Islande, qui n'est pas piézoélectrique. Jacques et Pierre Curie utilisèrent la piézoélectricité du quartz pour concevoir, avec l'infatigable constructeur d'instruments J.C. Bourbouze, un électromètre très précis, et Pierre l'améliora encore jusqu'à pouvoir mesurer la conductibilité électrique acquise par l'air sous l'influence d'une substance radioactive de manière quantitative, ce qui permit à Marie d'aller au-delà des résultats de Becquerel (et de Kelvin qui s'y intéressa aussi, mais Marie était plus jeune et était l'épouse du concepteur de l'électromètre avec quartz).

époque : (i) le fer change-t-il de structure, de phase, à la température de transformation magnétique ?, et (ii) quelles sont les conditions de durcissement (mécanique) des aciers par trempe ? C'est ce que l'on appelle la controverse du fer β et la querelle allotropistes/carbonistes au sujet du durcissement des aciers. Ces deux problèmes distincts avaient en outre été malheureusement pensés de manière interdépendante à l'époque (voir [5-6]).

On comprend que Marie ait trouvé le sujet de la métallurgie et du magnétisme très compliqué (voir *encadré 4*), et surtout déjà passablement occupé par de grands savants : les auteurs réunis dans *Contribution à l'étude des alliages* (voir plus haut) auxquels il faut ajouter, sans être exhaustif, John Hopkinson, Alfred Ewing, Emil Warburg, Lord Kelvin, Hantaro Nagaoka, Carl Barus, Vincenc Strouhal et Pierre Weiss.

Des aciers à la radioactivité

Or en cette période, depuis fin 1895-début 1896, on parlait de plus en plus de nouveaux rayons : les rayons X de Wilhelm Röntgen, les rayons de lumière noire de Gustave Le Bon, les rayons uraniques d'Henri Becquerel[7]… Parmi ces rayons, ceux de Becquerel semblaient les moins intéressants. De fait, Becquerel lui-même avait peu écrit sur son propre sujet : après ses sept articles de 1896, il n'en publia que deux en 1897 et aucun l'année suivante. En 1896, hormis les articles de Becquerel, seuls quatre autres furent consacrés au même sujet. En comparaison, les hypothèses du médecin-psychologue-sociologue et scientifique amateur Gustave Le Bon (1841-1931) au sujet de sa « lumière noire » avaient fait l'objet de quatorze articles, et près d'une centaine d'articles parurent dans les *Comptes re ndus de l 'Académie des sci ences* à propos des rayons de Röntgen (voir [7]).

Marie, en accord avec Pierre, décida de s'attaquer à l'étude des rayons de Becquerel dès la fin 1897 : « *L'étude de ce phénomène no us parut tr ès attrayante* » écrira-t-elle plus tard, « *et cela d'autant plus que la question, entièrement nouvelle, ne comportait aucune bibliographie* » ([8], p. 64).

Forte de son expérience sur les aciers, Marie savait qu'elle devait étudier de manière précise et systématique le maximum de matériaux possible obtenus auprès de ses collègues savants : « *J'ai examiné un grand nombre de métaux, sels, oxydes et m inéraux* » [9] et elle précise que si les sels et oxydes proviennent de l'EmPCi, l'uranium a été donné par Henri Moissan (1852-1907, prix Nobel de chimie 1906) et plusieurs minéraux de provenance connue lui ont été procurés à partir de la collection du Muséum d'histoire naturelle de Paris par Alfred Lacroix (1863-1948). C'est bien ce qui permit à Marie d'avoir dans sa collection d'échantillons, des minéraux beaucoup plus actifs que l'uranium lui-même : l'oxyde de thorium et la pechblende de Johanngeorgensdadt (ville allemande à la frontière de l'actuelle République tchèque) ou celles de Sankt Joachimsthal (aujourd'hui Jachymov, en République tchèque, tout près de Johanngeorgensdadt) et Pzibram (Przibram ou Příbam, au sud ouest de Prague). Ces deux dernières villes étaient alors en Autriche-Hongrie. Il fallut donc cesser d'appeler uraniques les rayons de Becquerel émis par l'uranium et le thorium. Marie et Pierre introduisirent le nom « radioactivité » et l'adjectif « radioactif » et découvrirent cette même année 1898 deux éléments chimiques nouveaux : le « polonium » (« *du nom du pays de l'un de nous* », [10]) et le « radium » (publié dans un article co-écrit avec Gustave Bémont, chef des travaux de chimie à l'EmPCi [11]).

Cette découverte qualitative nouvelle d'éléments chimiques encore inconnus, préludant à la chimie nucléaire, est due à un effort quantitatif double[8] : (i) avoir les moyens d'expérimenter de manière précise, ce qu'elle avait grâce à l'électromètre de Pierre, et (ii) expérimenter le maximum possible d'échantillons différents, ce qu'elle avait appris lors de sa première étude (qui lui avait aussi permis de rencontrer Pierre…).

À ces causes, il faut aussi ajouter le facteur chance : si Marie avait choisi d'étudier la lumière noire de Gustave Le Bon, elle n'aurait pas découvert grand chose et, quatrième facteur, il faut aussi tenir compte des qualités de caractère de Marie pour maîtriser les aspects expérimentaux quelles que soient les difficultés dans le petit local qui leur avait été concédé. Les deux derniers facteurs sont relativement accidentels (au sens d'Aristote, *i.e.* non essentiels), alors que les deux premiers sont essentiels.

Ce travail sur les propriétés magnétiques des aciers trempés en fonction de leur composition chimique et des

Encadré 4

Où l'on (ré-)apprend qu'il y a ferrites et ferrites...

Attention au vocabulaire : ne pas confondre les ferrites du genre masculin (en principe) qui sont des oxydes ferriques, comme la magnétite, et les ferrites du genre féminin qui sont des aciers de structure cristallographique α, ferritique (cubique centrée), même si ces deux types de ferrites peuvent être aimantés de façon permanente. De même, on parle d'aimants doux ou durs en fonction de leur force coercitive et cela n'a rien à voir *a priori* avec leurs propriétés mécaniques, sauf qu'il se trouve que les matériaux magnétiques doux (resp. durs) sont en général mécaniquement doux (resp. durs) sous leur point de Curie. Les ferrites masculins sont ferrimagnétiques (Louis Néel, 1948).

conditions de trempe, qui a donné lieu aux deux premières publications de Marie, a donc été pour elle, outre l'opportunité de rencontrer Pierre Curie, une excellente préparation pour ses travaux ultérieurs.

Pour de multiples discussions et relectures attentives, l'auteur tient à remercier Edmond Amouyal, représentant officiel du Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche pour l'Année internationale de la chimie 2011.

Notes et références

(1) Le mouvement dit du positivisme polonais était très en faveur de l'éducation des femmes à l'égal des hommes. Le père de Marya a été professeur de physique, de mathématiques et de sciences naturelles et sa mère fut directrice d'école.

(2) Cette société existe toujours. Henry Le Chatelier (1850-1936), chimiste, métallurgiste, spécialiste des plâtres et des ciments, en fut le président de 1903 à 1905.

(3) Pendant l'été 1886, elle avait vécu une idylle avec l'étudiant mathématicien Kazimierz Zorawski, fils aîné de ses employeurs en Pologne, mais les parents Zorawski s'étaient très fermement opposés à toute idée de tisser des liens avec une domestique. Kazimierz Zorawski (1866-1953) deviendra un grand mathématicien avec des contributions importantes sur les groupes de Lie, la géométrie différentielle et la mécanique des fluides. Cet épisode malheureux joua dans la détermination de Marie à quitter la Pologne.

(4) Pierre Curie avait pris un poste d'assistant à l'École municipale de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris, aujourd'hui ESPCI ParisTech, dès la création de cette dernière en 1882, et il y devint chef de travaux en 1890 et professeur en 1895 (nomination théorique le 7 mars), ce qui lui procurera un meilleur salaire mais pas davantage de place pour travailler malgré la bienveillance du (premier) directeur de l'école à l'époque, Paul Schützenberger, qui autorisa Marie à travailler avec lui (voir Barbo L., *Pierre Curie*, Belin, **1999**). Paul Schützenberger (1829-1897) était d'origine alsacienne, comme le père de Pierre Curie.

(5) Pierre Curie désirait savoir si certaines faces d'un cristal se développent de préférence parce qu'elles ont une vitesse d'accroissement différente ou parce que leur solubilité est différente. Toujours selon Marie Curie ([8], p. 53), « *il obtint assez rapidement des résultats intéressants (non publiés), mais dut interrompre ce travail afin de poursuivre des recherches sur la radioactivité* [initiées par Marie], *et ne put jamais le reprendre, ce qu'il regrettait fréquemment.* » Georges Friedel, fils de Charles Friedel, s'intéressera également vers 1924-26 à ce problème où les aspects cinétiques peuvent prédominer les aspects de stabilité thermodynamique. Ces résultats vont au-delà de ce qu'avait publié Pierre Curie en 1885.

(6) On sait qu'en notation équivalent chrome, le molybdène est deux fois plus alphagène (stabilisateur de la phase ferritique alpha) que le tungstène, mais cela ne suffit pas comme information et il faut rester prudent quand on essaye d'interpréter des observations d'autrefois faisant intervenir des phénomènes multiphasés très dépendants des contenus en impuretés et des traitements. De nos jours, le tungstène reste l'élément d'alliage des aciers pour les aimants permanents.

(7) Déjà pressentis en 1857 dans le cadre de ses recherches photographiques par Abel Niepce de Saint Victor (1805-1870) (voir [13]), cousin issu de germain de Nicéphore Niepce (1765-1833).

(8) Il faut donc parfois du quantitatif pour atteindre du qualitatif. Lord Kelvin, grand admirateur de Pierre Curie et de son électromètre, partageait ce souci : « *lorsqu'on ne peut l'exprimer par des nombres, le savoir reste ingrat et peu satisfaisant* » (William Thomson (pas encore Lord Kelvin of Largs), *Popular Lectures and Adresses*, Londres, **1889-1891**).

[1] M^me^ Skłodowska Curie, « Propriétés magnétiques des aciers trempés », note présentée par Potier A., *C.R. Acad. Sci.*, **1897**, *125*, p. 1165 (séance du 27 déc. 1897). Curieusement, cet article n'est pas donné dans les *Œuvres de Maria Skłodowska Curie* [3].

[2] M^me^ Skłodowska Curie, Propriétés magnétiques des aciers trempés, *Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale*, janvier **1898**, *3*, p. 36, repris dans *Contribution à l'étude des alliages*, Chamerot et Renouard, Paris, **1901**, p. 159.

[3] *Œuvres de Maria Skłodowska Curie*, recueillies par Irène Joliot Curie et publiées par l'Académie polonaise des sciences pour commémorer le 20^e^ anniversaire de la mort de Marie, Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, Varsovie, **1954**.

[4] Hopkinson J., Magnetisation of iron, *Phil. Trans. Roy. Soc. of London*, **1886**, *176*, p. 455.

[5] Cohen M., Harris J.M., The β-iron controversy, *The Sorby Centennial Symposium On The History Of Metallurgy*, C.S. Smith (ed), Gordon and Breach, New York, **1965**, p. 209.

[6] Chézeau N., *De la forge au laboratoire, naissance de la métallurgie physique (1860-1914)*, Presses universitaires de Rennes, **2004**.

[7] Badash L., The radioactivity before the Curies, *American Journal of Physics*, **1965**, *33*, p. 128.

[8] Curie M., *Pierre Curie*, Payot, Paris, **1924**.

[9] M^me^ Skłodowska Curie, « Rayons émis par les composés de l'uranium et du thorium », note présentée par M. Lippmann, *C.R. Acad. Sci.*, **1898**, *126*, p. 1101 (séance du 12 avril 1898).

[10] Curie P., Curie M., « Sur une substance nouvelle radio-active, contenue dans la pechblende », note présentée par M. Becquerel, *C.R. Acad. Sci.*, **1898**, *127*, p. 175 (séance du 18 juillet 1898).

[11] Curie P., Curie M., Bémont G., « Sur une nouvelle substance fortement radio-active, contenue dans la pechblende », note présentée par M. Becquerel, *C.R. Acad. Sci.*, **1898**, *127*, p. 1215 (séance du 26 déc. 1898).

[12] Blondel C., Les physiciens français et l'électricité industrielle à la fin du XIX^ème^ siècle, *Physis. Rivista internazionale di storia della scienza*, **1998**, *35*, p. 245.

[13] Fournier P., Fournier J., Hasard ou mémoire dans la découverte de la radioactivité ?, *Revue d'Histoire des Sciences*, **1999**, *52*, p. 51.

Olivier Hardouin Duparc
est chercheur CNRS* et membre du Comité éditorial de la *Revue de Métallurgie*.

* Laboratoire des solides irradiés, UMR 7642 CNRS/CEA/X, École Polytechnique, F-91128 Palaiseau Cedex.
Courriel : olivier.hardouinduparc@polytechnique.edu

edif
leséditionsd'îledefrance
102 avenue Georges Clemenceau - 94700 MAISONS ALFORT
Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00
edition@edif.fr - www.edif.fr

Les lueurs de la rue Cuvier

L'hommage à Marie Curie par la voie du CinéThéâtre

Lydie Valade

« *Y a-t-il un chimiste sur le plateau ?* »

Août 2010, Tarbes. Les anciens locaux du GIAT[1] sont investis par Théâtre Extensible et Prodigima pour le tournage des séquences vidéo de leur dernière création en CinéThéâtre : « Les lueurs de la rue Cuvier », pièce écrite par Christel Larrouy. Gérard Larrouy (scénographe) termine la reconstitution du laboratoire de Pierre et Marie Curie par l'installation du tuyau d'évacuation du poêle. Romain Gaboriaud (réalisateur) et Yohan Bret (metteur en scène) discutent son positionnement qui marquera la limite entre la vidéo et la scène. Une vingtaine de personnes s'affairent, qui sur l'installation des projecteurs, qui sur celle des décors. Nicolas Baby et Noémie Phillipson (assistants réalisateurs) revoient le plan de tournage. Les comédiens s'imprègnent des lieux, ânonnant encore un peu leur texte, le scénario à la main pour se rassurer. La voix de Nicolas retentit dans le talkie-walkie : où est la chimiste ? Il faut installer la paillasse et le matériel de labo. Tournage demain à 14 h ! Tout doit être en place. Branle-bas de combat ! Juste à côté de l'espace relooké en laboratoire de la fin du XIX^{e} siècle, une magnifique table en bois est utilisée par le service des espaces verts de la ville de Tarbes pour la recharge des sulfateuses et les vidanges des tondeuses. Plus qu'une matinée pour la transformer en paillasse. 8 h du matin : jet d'eau, acétone et paille de fer sont à l'œuvre. Séchage, cirage, polissage. 12 h : on déjeunera plus tard, il faut déballer le matériel. Balance, ballons, béchers, entonnoirs et autres tuyaux trouvent leurs places. 14 h : Romain attend la fin du passage d'une mobylette… ! Silence ! Moteur ! Le tournage des séquences vidéo des lueurs de la rue Cuvier commence. Dix jours de tournage, plus de cent figurants se succèdent au HMC[2] où l'on ajuste les costumes, où l'on attend l'appel sur le plateau. L'hommage à Marie Curie par la voie du CinéThéâtre prend vie. Des jours de tournage s'ajouteront aux journées et nuits tarbaises, notamment au Musée Curie, au Château de Rastignac…

« *Il faut faire de la vie un rêve et d'un rêve une réalité* » (Pierre Curie)

Un an plus tôt, Théâtre Extensible et Prodigima créaient « Galilée 1610, le messager céleste » en CinéThéâtre dans le cadre de l'Année mondiale de l'astronomie. L'interaction vidéo-scène est subjuguante et enrichit magiquement le spectacle. L'Année internationale de la chimie a été annoncée pour 2011 et célébrera le centenaire du prix Nobel de chimie de Marie Curie. Raconter la vie exceptionnelle de Marie Curie, transmettre son enthousiasme et sa détermination par le théâtre, voilà un formidable support pour susciter des vocations scientifiques, faire découvrir le monde de la recherche au grand public. Yohan Bret est très vite convaincu : « *Je vais pouvoir donner corps à deux de mes thèmes favoris, la femme et la similitude chercheur/artiste*. »

© Prodigima Collectif.

Il constitue un comité scientifique[3] et des rencontres et lectures qu'il multiplie, l'écriture d'une œuvre originale s'impose très rapidement, l'ampleur de l'œuvre et de la vie de Marie Curie ne pouvant pas se réduire à son activité au laboratoire. Il présente le projet à Christel Larrouy, auteure de « Galilée ». « *Ce combat d'une femme dans une société pas si loin de celle d'aujourd'hui constituait un excellent point de départ qui, associé à la vidéo, me plaisait énormément* », se souvient Christel. « *L'alliance subtile du spectacle vivant aux techniques cinématographiques et à la science représentait à mes yeux un formidable mélange culturel plutôt inattendu dans cette société cloisonnée. C'était innovant et frais, totalement nouveau*. » Hélène Langevin-Joliot, l'Association Curie Joliot-Curie et Renaud Huynh soutiennent le projet. Christel, Yohan et Romain visitent le Musée Curie, consultent les archives. Christel se met à l'écriture, soumet le texte à Pierre Radvanyi (Association Curie Joliot-Curie) et Hélène Langevin-Joliot et le livre fin mai 2010. « *Paris s'éveille ce 24 février 1898. Le jour se lève aussi dans un petit laboratoire désuet, avec ses gouglous et ses sifflements. L'aube brumeuse voit poindre une Mme Curie à la porte de l'Académie des sciences, forteresse biengardée de la science française. C'est une nouvelle journée qui naît...et une nouvelle lueur. Bienvenue dans le laboratoire de Pierre et Marie Curie! Au fin fond de ce Paris qui vit au rythme des Expositions universelles, chemine le sentier semé d'embûches qui mène à la vérité. Pour une femme scientifique qui vient de Pologne commence le merveilleux processus de la découverte* » (Yohan Bret).

L'œuvre n'a pas encore de titre. Il naît d'une matinée de brainstorming dans les locaux de Théâtre Extensible et Prodigima. Les mots clés fusent : radium, bleu, polonium, radioactivité, lumière, lueur… « *Les lueurs de la rue Cuvier est une métaphore de plusieurs thèmes : les rayons lumineux émis par certains des nouveaux éléments chimiques, la naissance de Pierre Curie rue Cuvier laissant apercevoir une nouvelle voie dans la chimie, les lueurs du laboratoire de la rue Cuvier que Pierre et Marie Curie revenaient admirer le soir*

© Prodigima Collectif.

Photo MV, DR.

© Jacob CHETRIT pour Théâtre Extensible et Prodigima Collectif.

après avoir couché leur fille et celle de l'aube où Marie Curie meurt à Sancellemoz en face du Mont-Blanc sont toutes bouleversantes. »

Le travail de Romain et Yohan commence. Il s'agit d'écrire la partition scène-vidéo. Plus encore que dans « Galilée », dans « Les lueurs », la vidéo est un véritable personnage, le conteur de l'histoire de Marie Curie. Sur la scène, l'écran prend une dimension matérielle et immatérielle. Les comédiens passent de la scène à l'image dans le décor du laboratoire et poursuivent leur aventure hors du temps et des murs du théâtre. Science, technologie et art vivant s'allient pour offrir un spectacle moderne et dynamique du meilleur choix pour promouvoir la science auprès des jeunes et du public.

En décembre 2010, les répétitions se succèdent au cours desquelles se glissent des travaux pratiques où l'on met au point des expériences, où l'on se familiarise avec la verrerie pour précipiter, filtrer… « Les lueurs de la rue Cuvier » sont créées le 31 janvier 2011 à la salle Le Cap de l'Université Paul Sabatier à Toulouse, à l'occasion de l'inauguration de l'Année internationale de la chimie en Midi-Pyrénées. Pierre Curie (Georges Besombes), le directeur de l'École de chimie de Paris Charles Lauth (Gilles Lacoste), Gustave Bémont dit bichro (Dorian Robineau) et le garçon de laboratoire Petit (Jacob Chetrit) font revivre la découverte du polonium et du radium auprès d'une Marie Curie (Christel Larrouy) scientifique, femme et mère qui, arrivée sept ans plus tôt de sa chère Pologne natale où les femmes n'ont pas accès aux études supérieures, est passionnée d'apprendre et déterminée à faire avancer la science et la société. Depuis la régie, Mehdi Jabir, Enzo Giordana (lumières et son) et Noémie Phillipson (vidéo) orchestrent le spectacle en totale symbiose avec les comédiens. Les comédiens impriment le rythme du spectacle. Les transitions scène-vidéo doivent être réglées à la seconde près.

« *Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre* » (Marie Curie)

L'aventure continue. À partir de septembre 2011, une tournée conduit la troupe dans quatorze villes à travers la France. Les 1er et 2 décembre 2011, « les lueurs » sont accueillies par l'Université Pierre et Marie Curie, des représentations lourdes d'émotion pour les comédiens. Chaque date comprend des représentations à destination du public scolaire[4]. Elles réunissent de 300 à 600 élèves tout simplement « scotchés » (comme ils disent) par le spectacle (voir *encadré*) et que les comédiens rejoignent pour un bord de scène. Les enseignants ont reçu un dossier pédagogique qui leur a permis de préparer leurs élèves au spectacle. Les questions foisonnent. Les élèves se renseignent tant sur des points scientifiques que sur la vie de Marie Curie ou sur l'interaction vidéo-scène et la mise en scène. En soirée, le public est tout aussi nombreux et enthousiaste.

« *On peut concevoir encore que dans des mains criminelles le radium puisse devenir très dangereux... Je suis de ceux qui pensent, avec Nobel, que l'humanité tirera plus de bien que de mal des découvertes nouvelles* » (Pierre Curie, discours Nobel, 6 juin 1905).

« Les lueurs de la rue Cuvier » : un vibrant hommage à Marie Curie, un formidable véhicule de la science, une aventure art et science à découvrir ou (re)découvrir en 2012*.

Quelques mots d'élèves…

« *Au début, je ne savais pas si ça allait me plaire, mais au final, j'ai aimé. La coiffure de Marie Curie est très belle* » (J.).
« *…l'innovation sidérante qu'est l'intervention de l'écran. Grâce à cette idée originale, on se sent happé par la vie de Marie Curie* » (T.S.).
« *Personnellement, quand notre professeur de français nous a annoncé que c'était un spectacle fait de vidéos et de théâtre, j'ai eu peur. Peur que cela soit ennuyeux. J'avais peur que les vidéos soient des documentaires sur les Curie. Mais en fait non ! Je n'avais jamais vu une pièce de théâtre comme cela !* » (F.M.).
« *…j'ai adoré le spectacle ! Surtout les moments où il y avait les disputes avec le directeur. Ah oui ! Et aussi le moment où Marie explique à Petit comment marche la machine qui permet de mesurer les rayonnements qu'il y a dans la pierre. Je vous invite à venir au collège à la soirée spéciale Marie Curie que nous organiserons…* » (V.R.).

Notes

* **Contacts**, programmation à suivre, extraits, making of… sur **www.ruecuvier.fr**

(1) GIAT : Groupement Industriel des Armements Terrestres.
(2) HMC : pour habillage, maquillage, coiffure (Fabien Monfreda, Marion Delcamp).
(3) Comité scientifique : Édouard Brezin, Catherine Gadon, Renaud Huynh, Françoise Lafuma, Michel Laguës, Hélène Langevin-Joliot, Armand Lattes, Jean-Louis Pellegatta, Pierre Radvanyi, Isabelle Rico-Lattes, Lydie Valade, Michel Verdaguer.
(4) Diffusion auprès du public scolaire : FEDER (Midi-Pyrénées) et AIC-Fondation de la Maison de la Chimie (national). Création : Fondation CSF, Région Midi-Pyrénées, Programme européen Jeunesse en Action, Programme Envie d'Agir du Ministère de la Jeunesse et des Sports, Association Curie-Joliot-Curie, Département Haute-Garonne, CNRS, Institut Curie, ESPCI et Académie de Toulouse.

Lydie Valade
est directrice de recherche au CNRS au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse*, présidente de la Commission « Chimie et Société » (Fondation de la Maison de la Chimie), initiatrice du spectacle « Les lueurs de la rue Cuvier ».

* Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, BP 44099, 205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex 4.
Courriel : lydie.valade@lcc-toulouse.fr

Distinctions

François Mathey, membre de l'Académie des sciences de Chine

© SCF.

Le 9 décembre dernier, l'Académie des sciences de Chine a annoncé l'élection de 51 nouveaux membres, parmi lesquels quatre Américains, deux Japonais, un Israélien, un Britannique et un Français, François Mathey, directeur de recherche émérite au CNRS. Il rejoint ainsi Jean-Marie Lehn, élu en 2004.

François Mathey a fondé en 1998 le Laboratoire des hétéro-éléments et coordination à l'École polytechnique (Palaiseau) qu'il a dirigé pendant 17 ans. En 2003, il a rejoint l'Université de Californie à Riverside, puis en 2007, il a créé et codirigé le laboratoire international sur les matériaux organophosphorés fonctionnels (LIA-MOF) associant l'Université de Zhengzhou (province du Henan), le CNRS et l'Université de Rennes 1. Il est membre, entre autres, de l'Académie des sciences de France et a reçu de très nombreux prix dont la Médaille d'argent du CNRS, le Prix Langevin de l'Académie des sciences et le China Friendship Award. Il a présidé la Société Chimique de France de 2000 à 2003.

Trophées « Chimie responsable »

Initiée par les fédérations régionales de l'UIC Île-de-France et Centre et avec le soutien du Medef Île-de France, cette première édition, qui s'appuie sur les principes du « Responsible Care » et est destinée à valoriser le « vrai visage » de la chimie engagée pour le développement durable – autour des questions de santé, de sécurité, d'environnement ou encore d'intégration locale –, a rassemblé les industriels de la chimie des deux régions le 17 novembre dernier. Étaient également représentés la Commission européenne, les grandes administrations et organismes en charge des questions de santé, sécurité et environnement.

La société **SARP Industries** à Limay (78), spécialisée dans le traitement des déchets dangereux et spéciaux* (l'usine prend en charge quotidiennement 60 camions et 1 000 tonnes de déchets industriels dangereux) a été récompensée à trois reprises, recevant le Trophée Sécurité, le Trophée Environnement et celui de la Santé.

• Source : UIC, 7/12/11.

Pour en savoir plus : *Le catalyseur*, janvier **2012**, *76*, p. 2, www.uic-idf.fr/catalyseur/fiches/6472.htm.

*Voir Pichat P., Le risque chimique spécifique aux déchets, *L'Act. Chim.*, **2010**, *341*, p. 52 et Les déchets : valorisation-traitement, Fiche « Un point sur » n° 9, *L'Act. Chim.*, **2012**, *359*, p. 51.

Recherche et développement

Des vésicules polymères emboîtées les unes dans les autres miment la structure cellulaire

En nano-médecine, les principaux enjeux sont de maîtriser la synthèse de vecteurs extrêmement petits contenant un ou plusieurs principes actifs, et de les libérer au moment voulu, à l'endroit souhaité, sous une forme et à une dose contrôlées. Les principaux nano-vecteurs de médicaments étudiés à ce jour sont des vésicules lipidiques ou liposomes. Leurs analogues à base de polymères ou « polymersomes » ont été découverts il y a une dizaine d'années. Ils présentent plusieurs avantages : plus stables et plus imperméables que les liposomes, ils s'avèrent plus facilement fonctionnalisables et modulables (il est possible par exemple de synthétiser un polymère thermosensible ou bien capable de reconnaître certaines cellules, notamment tumorales).

L'équipe coordonnée par Sébastien Lecommandoux (Laboratoire de chimie des polymères organiques, CNRS/Université Bordeaux 1/Institut polytechnique de Bordeaux) conçoit depuis dix

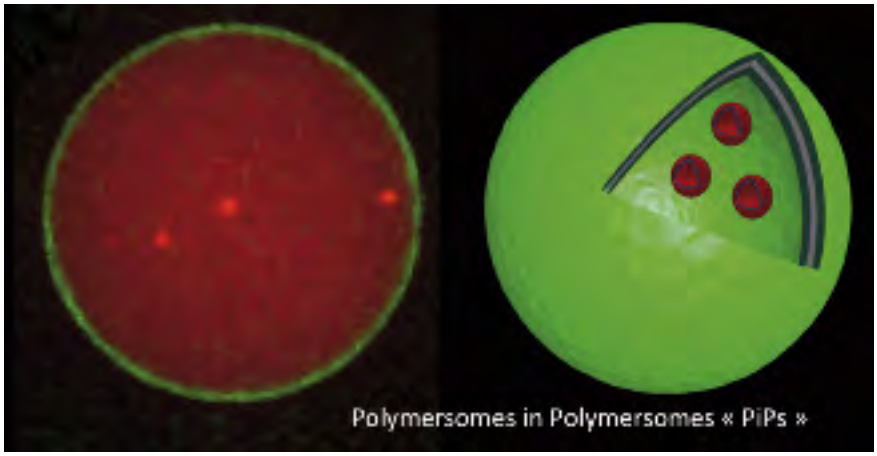


Schéma représentant les polymersomes externes marqués par un fluorophore vert encapsulant les polymersomes internes (rouges), ainsi que leur équivalent imagé en microscopie confocale par disque rotatif.
© Maïté Marguet/Laboratoire de chimie des polymères organiques (CNRS/Université Bordeaux 1/Institut polytechnique de Bordeaux).

Une nouvelle présidente pour Chimie & Société

Lydie Valade

Andrée Marquet

Créée en 2001 au sein de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie par Andrée Marquet, professeur émérite de l'UPMC et correspondante de l'Académie des sciences, la commission Chimie & Société[1] participe à l'effort de promotion de la culture scientifique et technique à partir d'exemples concrets, comme les rencontres « **Chimie & Terroir** » initiées en 2008 par Lydie Valade, dont l'édition 2012, coordonnée par Hassane Bitar (correspondant pour la région PACA), aura lieu à Gardanne du **24 au 26 mai**.

Chimie & Société, acteur de la médiation de la chimie, s'implique dans le débat science-société. Nous rappelons le numéro spécial de *L'Actualité Chimique*[2] publié dans le cadre de l'Année internationale de la chimie (téléchargeable gratuitement sur le site de la revue).

Andrée Marquet a présidé et animé Chimie & Société pendant dix ans en s'entourant de représentants institutionnels et de correspondants régionaux. Depuis le 1er janvier 2012, **Lydie Valade**[3] lui succède dans cette mission.

(1) www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete

(2) « Chimie et société : construire un dialogue », numéro spécial coordonné par Andrée Marquet et Bernard Sillion, *L'Act. Chim.*, **2011**, *355*. www.lactualitechimique.org/larevue_som.php?cle=147&annee=thema

(3) lydie.valade@lcc-toulouse.fr

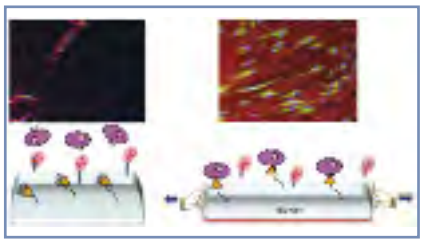
ans des polymersomes « intelligents » à base de polypeptides dont les propriétés et structures sont analogues à celles des virus.
Pour aller plus loin dans le mimétisme et l'inspiration biologique, une étape devait être franchie : encapsuler ces polymersomes les uns dans les autres. Ce cloisonnement permet de mimer la structure d'une cellule, elle-même constituée de compartiments (des petites organelles(1) internes, sièges de milliers d'interactions et de réactions quotidiennes) et d'un cytoplasme viscoélastique, lui conférant entre autres une certaine stabilité mécanique. Mais former de manière contrôlée des polymersomes emboîtés les uns dans les autres s'avère complexe.
Les chercheurs sont parvenus à cette prouesse en utilisant une méthode d'émulsion/centrifugation originale, simple d'utilisation, peu coûteuse en temps et en produits, et surtout très efficace [1]. Par imagerie, ils ont ensuite mis en évidence, à l'aide de marqueurs fluorescents, la formation d'une structure « emboîtée » de polymersomes dans un autre. Maîtriser cette compartimentation permet désormais d'envisager l'encapsulation de multiples composés (dans les multiples polymersomes internes) au sein d'un même vecteur. C'est ce qu'ont démontré les chercheurs dans un second temps : ils ont encapsulé deux populations de polymersomes internes différents dans un polymersome unique plus grand. Au vu de leurs résultats, il est envisageable d'incorporer un nombre de vésicules distinctes beaucoup plus important. Cette capacité s'avère très intéressante pour la vectorisation combinatoire, en oncologie par exemple, où la faculté de pouvoir délivrer des composés actifs (parfois incompatibles) au sein d'un même vecteur est recherchée.
Ces structures originales pourraient par ailleurs être utilisées en tant que réacteurs compartimentés, en catalyse ou dans le domaine biomédical. Les chercheurs sont parvenus à encapsuler trois molécules fluorescentes différentes (utilisées comme « molécules modèles » de principes actifs) dans les trois compartiments différents que recèlent ces structures, à savoir la membrane du polymersome externe, la cavité aqueuse du polymersome externe et la membrane des polymersomes internes(2). On pourrait donc envisager d'encapsuler des réactifs différents dans différents compartiments des polymersomes ou bien de contrôler le déclenchement de réactions différentes, en cascade dans ces polymersomes.
Outre une meilleure protection des principes actifs encapsulés, l'autre intérêt de cette « mise en boîte » réside dans un meilleur contrôle, une modulation plus fine des propriétés de perméabilité des vésicules. Les chercheurs ont modélisé cela *via* une expérience de libération *in vitro* d'un agent anticancéreux, la doxorubicine (DOX), incorporé dans les polymersomes internes. La DOX est effectivement libérée environ deux fois plus vite lorsqu'elle est intégrée dans des nanopolymersomes classiques que lorsque ceux-ci sont eux-mêmes encapsulés dans des polymersomes externes.
À ce jour, les chercheurs sont les premiers à présenter ce type d'encapsulation multiple et contrôlée dans des vésicules compartimentées, en particulier polymères, contenant également un mime du cytosquelette : ainsi, la structure cellulaire complète est reproduite [2]. Prochaine étape : parvenir à utiliser cette « mise en boîte » pour effectuer des réactions chimiques contrôlées sur des volumes de l'ordre de l'attolitre (10^{-18} L) dans un milieu confiné.

- Source : CNRS, 25/01/12.

(1) Petites structures internes différenciées (délimitées par une membrane) de la cellule vivante exerçant une fonction spécialisée dans la cellule.
(2) Les polymersomes internes présentent aussi une cavité, mais leurs tailles sont trop faibles pour distinguer membrane et cavité.

[1] Marguet M., Edembe L., Lecommandoux S., Polymersomes in polymersomes: Multiple loading and permeability tuning, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, p. 1173.
[2] Marguet M., Sandre O., Lecommandoux S., Polymersomes in "gelly" polymersomes: Towards structural cell mimicry, *Langmuir*, **2012**, *28*, p. 2035.

Matériaux bioinspirés : l'adhésion cellulaire sur commande mécanique



Reprinted with permission from Davila J. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 83.
© 2012 American Chemical Society.

Les cellules sondent les propriétés mécaniques de leur environnement par le biais de protéines à sites cryptiques, présentes à la surface de leur membrane. Ces sites se déploient à la surface de la membrane sous l'effet d'une force mécanique et permettent de transformer une information mécanique en un signal chimique. Après avoir développé un premier modèle dont la surface devient enzymatiquement active sous l'effet d'une force mécanique, Pierre Schaaf, Loïc Jierry et leurs collaborateurs de l'équipe « Ingénierie macromoléculaire aux interfaces » de l'Institut Charles Sadron (CNRS), en collaboration avec des chercheurs du laboratoire Biomatériaux et Ingénierie Tissulaire (Inserm/Université de Strasbourg) et du Laboratoire de Biovectorologie - Conception et Application de Molécules Bioactives (CNRS/Université de Strasbourg), ont développé une surface qui permet le contrôle de l'adhésion cellulaire après étirement [1]. La surface est telle qu'au repos, les sites d'adhésion sont cachés dans un film de polymère. Sous étirement, ces sites deviennent accessibles aux récepteurs cellulaires à l'instar des sites cryptiques dans les protéines. Pour l'instant, le système n'est pas réversible, mais des stratégies pour y remédier sont à l'étude en collaboration avec l'Institut des Sciences des Matériaux de Mulhouse.

- Source : CNRS, 12/01/12.

[1] Davila J. *et al.*, Cyto-mechanoresponsive polyelectrolyte multilayer films, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 83.

Un nouveau matériau pour les biopiles

Le principe d'une biopile est de générer un courant électrique grâce à la catalyse enzymatique assurée aux électrodes. De tels dispositifs permettent la génération d'énergie électrique à partir de carburants comme le glucose ou des alcools, en présence d'oxygène.
Christophe Innocent et ses collaborateurs de l'Institut européen des membranes (CNRS/ENSCM/Université de Montpellier 2) viennent de synthétiser un nouveau matériau à base de fibres de carbone [1]. Pour cela, ils ont formé un fil de polymère sous un fort champ électrique, puis l'ont chauffé à haute température pour transformer le polymère en nanofibres de carbone. Ils ont ensuite montré que ce nouveau matériau était très efficace comme catalyseur enzymatique dans les biopiles. En effet, il peut être utilisé comme support d'une enzyme, la laccase, qui catalyse la réaction de réduction de l'oxygène, et qui permet la production du courant électrique par la biopile.
Les puissances actuellement délivrées restent faibles mais grâce aux recherches sur la miniaturisation des dispositifs, des applications pour l'alimentation de micromachines sont déjà envisagées.

- Source : CNRS, 12/01/12.

[1] Che A.-F., Germain V., Cretin M., Cornu D., Innocent C., Tingry S., Fabrication of free-standing electrospun carbon nanofibers as efficient electrode materials for bioelectrocatalysis, *New J. Chem.*, **2011**, *35*, p. 2848.

Industrie

Rhodia et Avantium s'allient pour développer de nouveaux polyamides biosourcés

Rhodia, membre du groupe Solvay, et Avantium annoncent la signature d'un partenariat portant sur le développement de nouveaux polyamides issus de matières premières d'origine renouvelable. Cet accord, qui renforce la collaboration initiée il y a quelques mois entre Solvay et Avantium sur les plastiques techniques biosourcés, offrira l'opportunité aux partenaires d'explorer une large gamme de formulations et d'applications polyamides à partir de la technologie YXY (prononcer icksy) d'Avantium*. Basée sur la technologie catalytique brevetée d'Avantium qui convertit la biomasse en dérivés du furène, YXY peut être facilement déployée dans les actifs de production chimique existants.

Rhodia testera ces nouveaux polyamides sous forme de fibres ou de plastiques techniques dans de nombreux domaines tels que les biens de consommation, l'automobile ou l'électronique.

• Source : Rhodia, 24/01/12.

* En 2011, Avantium a ouvert une usine YXY pilote aux Pays-Bas, une étape importante vers le déploiement commercial de la technologie YXY (www.yxy.com).

Arkema accélère son développement en Asie dans la chimie verte

Poursuivant la stratégie de croissance du groupe menée depuis cinq ans, Arkema vient de finaliser l'acquisition des sociétés chinoises Hipro Polymers, producteur de polyamides de spécialités biosourcés 10.10 (PA10.10) et Casda Biomaterials, leader mondial de l'acide sébacique issu de l'huile de ricin.

En intégrant le PA10.10 d'Hipro Polymers à son portefeuille existant de polymères de haute performance, Arkema renforce sa position de leader mondial dans les polyamides de spécialités biosourcés, en croissance de 15 à 20 % par an. Grâce à sa forte notoriété et à son expertise applicative sur les marchés finaux, le groupe va pouvoir accélérer le développement d'Hipro Polymers, en particulier dans le domaine du transport (automobiles, camions), des énergies renouvelables et de l'électronique. Le site de Hipro Polymers situé près de Shanghai verra ainsi sa production de polyamides tripler dès la mi-2012.

Avec Casda Biomaterials, premier fabricant au monde d'acide sébacique, Arkema bénéficie d'un approvisionnement intégré pour la production du PA10.10 et servira avec cet intermédiaire stratégique des marchés mondiaux diversifiés, comme les lubrifiants, les plastifiants, les additifs anti-corrosion et le marché en forte croissance des polymères biosourcés biodégradables. Casda Biomaterials dispose d'une nouvelle ligne de production démarrée en 2010 avec un procédé fiable et compétitif, sur une zone industrielle récente située au sud de Pékin. Les deux sociétés ont réalisé un chiffre d'affaires estimé à 230 M$ en 2011 et rassemblent 750 collaborateurs en Chine répartis sur les deux sites.

• Source : Arkema, 01/02/12.

Rhodia et la Chine dans le domaine des terres rares

Rhodia Rare Earth Systems et China Rare Metals and Rare Earth Co. Ltd (filiale à 100 % du groupe Chinalco) ont annoncé la signature d'une lettre d'intention qui établit les bases d'une alliance stratégique dans le domaine des terres rares. Cet accord porte non seulement sur l'approvisionnement en terres rares, mais également sur le développement technologique et le marché.

L'activité « terres rares » de Chinalco est totalement intégrée, depuis l'extraction du minerai dans les provinces de Guangdong et de Guangxi jusqu'à la séparation dans ses unités basées dans le Jiangsu. Elle possède également un centre de R & D au sein de GRIREM Advanced Materials Co. Fort de sa culture chinoise, Chinalco a pour ambition de devenir un leader mondial dans l'industrie des terres rares en capitalisant sur son cœur de métier et en se développant sur les technologies avancées.

Rappelons que Rhodia Rare Earth Systems (membre du groupe Solvay), leader mondial de la chimie de spécialités à base de terres rares, accompagne les industriels de l'automobile, de l'éclairage et de l'électronique dans leur recherche de solutions durables. Leader sur le marché de la catalyse automobile pour le contrôle des émissions, cette société produit également des poudres luminophores à base de terres rares destinées aux ampoules à économie d'énergie ou encore des poudres de polissage de haute précision pour le marché électronique. Parmi ses cinq sites de production dans le monde, deux sont situées en Chine où l'entreprise développe des produits finis à haute valeur ajoutée.

• Source : Rhodia, 12/12/11.

Une croissance fulgurante pour l'industrie chimique… quel visage à l'horizon 2030 ?

« A different World - Chemicals 2030 » est une étude réalisée par le cabinet international Roland Berger Strategy Consultants[1], qui a présenté le 24 janvier dernier à Paris ses prévisions à l'horizon 2030 pour l'industrie chimique mondiale[2], un secteur en pleine mutation dont le marché devrait plus que doubler pour atteindre 5 000 milliards d'euros.

Il ressort clairement une redistribution des cartes en termes de compétitivité des régions avec notamment le développement du gaz de schiste, ainsi qu'en termes de demande des consommateurs (public ou industries aval comme l'automobile), que ce soit d'intermédiaires ou de produits finaux. À l'évidence, l'avenir sera dessiné sous le signe de l'innovation et des partenariats avec les pays émergents comme l'Asie (43 % du marché en volume aujourd'hui), qui est amenée à devenir un réservoir de croissance pour l'ensemble des pays du monde qui y exportent leur savoir-faire.

Désormais, c'est la mise en place de nouveaux modèles de business qui devrait permettre à l'industrie, notamment européenne, de gagner en compétitivité. De fortes évolutions et des ruptures sont à prévoir ; plusieurs grandes tendances ont été identifiées, qui devraient profiler l'avenir de l'industrie chimique, de manière différente selon les secteurs :

- l'intégration de **démarches responsabilité sociétale et environnementale** (RSE) dans le cœur des activités de l'entreprise en vue d'un développement soutenable[3] (par exemple en développant des matériaux biosourcés, recyclables, en optimisant l'efficacité énergétique, etc.). Cette tendance touche quasiment tous les secteurs ;
- un **transfert de la demande**, notamment par l'industrie aval dans des régions émergentes (Asie, Amérique latine) ;
- l'**émergence de nouveaux concurrents**, en particulier l'Asie qui acquiert des technologies et des participations dans l'industrie européenne, en particulier en pétrochimie ;
- de **nouveaux modèles business** pour optimiser la production. Face aux contraintes environnementales, des entreprises raccourcissent les cycles de vie des produits, cherchent à valoriser des produits secondaires sur place (site des ressources et/ou des clients), etc. Cette tendance concerne principalement

l'industrie des plastiques et des peintures ;
- de l'**innovation**, observée principalement au niveau des spécialités (formulations), en agrochimie, cosmétiques, peintures… ;
- des **biotechnologies** alternatives aux procédés chimiques : bioplastiques, bioéthanol de première génération au Brésil, recherches sur le bioéthanol de deuxième génération (cellulosique) ;
- le développement des **marchés de commodités** ;
- l'augmentation de la dépendance aux pays détenteurs de **matières premières**, qui concernera la plupart des secteurs de la chimie.

L'horizon 2013 se dessine résolument sous le signe de la créativité pour les chimistes !

Minh-Thu Dinh-Audouin

(1) www.rolandberger.fr
(2) L'étude a été réalisée par un réseau d'experts internationaux en collaboration avec des partenaires universitaires et industriels (BASF, Bayer, DSM, Université d'Harvard…). Le secteur pharmaceutique n'est pas compris dans cette étude.
(3) C'est dans cette optique qu'est paru fin 2012 le cadre de référence ISO 26000 (Social Responsibility) invitant les organisations (entreprises, associations, organismes publics, etc.) à une démarche RSE.
Voir www.afnor.org/profils/centre-d-interet/rse-iso-26000

Nouveau record pour les demandes de brevets

En 2011, en dépit de la crise économique et financière, l'Office européen des brevets (OEB) a reçu 243 000 demandes, soit 3 % de plus qu'en 2010 où un record de 237 500 demandes avait déjà été atteint. L'Office a délivré 62 115 brevets, soit 7 % de plus qu'en 2010.

Les principales tendances observées ces dernières années concernant l'origine géographique des dépôts se confirment. Ils proviennent majoritairement de pays non européens (à hauteur de 62 % en 2011, contre 61 % en 2010). L'essor de l'Asie se poursuit : alors que la part de l'Europe n'a quasiment pas évolué et que celle des États-Unis est tombée à 24 % (26 % en 2010), la part de la Chine et celle du Japon ont progressé pour s'établir respectivement à 7 et 19 % (contre 5 et 18 % en 2010). Parmi les pays européens, l'Allemagne a déposé le plus de demandes (14 %), devant la France (5 %), la Suisse, le Royaume-Uni et les Pays-Bas (3 % chacun). Les principales économies émergentes, partant d'un niveau assez bas, affichent des hausses considérables ; les dépôts provenant de l'Inde, de la Russie et du Brésil ont progressé respectivement de 13,1, 26,2 et 11,3 %. Les chiffres détaillés sur les tendances dans les différents secteurs industriels et dans les États membres de l'Organisation européenne des brevets seront présentés en mars.

« *La nouvelle progression des dépôts et le pourcentage élevé de demandeurs non européens sont la preuve manifeste d'une grande confiance à l'égard de l'Europe en tant qu'espace économique. L'OEB continuera de jouer un rôle crucial dans le système mondial des brevets* », a déclaré Benoît Battistelli, président de l'OEB.

• Source : OEB, 18/01/12.

Scientifiques et médias : ensemble pour mieux communiquer

À l'initiative de la Société Française de Physique, des journalistes scientifiques, des physiciens, biologistes et chimistes se sont rencontrés le 9 janvier dernier pour essayer de mieux se comprendre.

Ainsi Étienne Mercier (IPSOS) a commenté un sondage sur « les Français et la science » réalisé en juin 2011 à la demande de *La Recherche* et du *Monde* : pour une majorité de nos concitoyens, les scientifiques et les chercheurs sont ceux qui leur inspirent la plus grande confiance pour leur expliquer les tenants et les aboutissants de la science ; près de sept Français sur dix pensent que les scientifiques sont sensibles aux conséquences de leurs recherches sur la société*.

Le réalisateur Robert Nardonne a analysé certaines émissions télévisuelles dites scientifiques, dont le contenu relevait plus du voyage exotique que de la science. Et Pierre-Henri Gouyon (Muséum national d'histoire naturelle) a insisté sur l'aspect « controverse en science » qui, pour lui, est plus de l'ordre de la controverse sociétale que scientifique. Trois journalistes ont expliqué leurs difficultés pour informer en science : difficulté d'avoir les bons interlocuteurs dans le milieu scientifique, et difficultés de temps et de place pour écrire leur papier.

L'après-midi était consacrée aux tables rondes, avec les expériences des « communicants » institutionnels ou de chercheurs plongés dans cette occupation par passion, goût du partage du savoir… et celles des journalistes en attente d'info ! Cette journée, riche en échanges, a permis de repréciser les difficultés de chacun, de montrer que la volonté de travailler ensemble existait de part et d'autre, tout en tenant compte des contraintes respectives.

Marie-Claude Vitorge

• Enregistrements audio : www.sfpnet.fr/scienceetmedia
* www.ipsos.fr/sites/default/files/attachments/les_francais_et_la_science.pdf

Les fiches techniques de droit social de l'industrie chimique en CD-Rom

Ce CD-Rom édité par l'UIC Île-de-France est conçu pour permettre un usage rapide et interactif. Il contient l'ensemble des 94 fiches techniques publiées depuis décembre 1995 par le Département Social et Relations Humaines, dont les 28 réalisées ou mises à jour en 2011 portant spécifiquement sur les procédures de licenciement économique, la rémunération des jours fériés, l'indemnisation maladie, la retraite, les élections professionnelles...

Également disponible en CD-Rom, « l'Abrégé de jurisprudence sociale des entreprises de la chimie » compile plus de 1 400 arrêts rendus par nos cours et tribunaux depuis 1993, spécialement sélectionnés pour permettre une meilleure application de la convention collective.

• Contact : p.dealmeida@uic-idf.fr

Nouveaux sites d'Arkema sur ses polymères techniques

Arkema vient de mettre en ligne **www.rilsan.com**, **www.rilsamid.com** et **www.orgalloy.com**, trois plates-formes d'informations très complètes qui présentent les spécificités techniques de ces polyamides longue chaîne ainsi que l'ensemble des grades de chacun des trois produits.

• Source : Arkema, 09/12/11.

Enseignement et formation

Village de la Chimie Quels métiers pour demain ?

Les **vendredi 9 et samedi 10 mars** prochain, l'UIC Île-de-France et l'AFi24 (organisme de formation d'apprentis aux métiers de la chimie et de la biologie) organisent, en partenariat avec les entreprises et les établissements de formation, le 9e Village de la Chimie, des Sciences de la Nature et de la Vie. Lieu d'échanges avec des entreprises, des professionnels et des enseignants, cette manifestation annuelle permet aux jeunes (collégiens, lycées, étudiants professionnels) et aux enseignants de découvrir les métiers de la

chimie et des sciences de la vie, ses formations et ses emplois. De nombreux stands vous y attendent, dont celui de la SCF Île-de-France. Au programme, une table ronde sur l'orientation et de nombreuses conférences, parmi lesquelles : « De la chimie à l'aéronautique : une nouvelle voie pour les matériaux composites », par C. Aymonier et P. Lemaître (INNOVEOX-ICMCB/CNRS) ; « Du blé pour nourrir les hommes », par J.-P. Vors (Bayer) ; « La science derrière les produits cosmétiques », par F. Garreau (L'Oréal) ; et « L'école du vivant : une source d'inspiration pour le chimiste des matériaux », par C. Sanchez (professeur au Collège de France et membre de l'Académie des sciences).

- Parc floral de Paris, **entrée libre**. Renseignements et inscriptions : www.villagedelachimie.org

Cours de gastronomie moléculaire

Les cours de gastronomie moléculaire dispensés à AgroParisTech en 2011 sur le thème « ***Explorer la cuisine. De l'expérience au calcul*** » et en 2012 sur le thème de « ***La cuisine note à note*** » sont en ligne (podcasts vidéos des différentes conférences traitant notamment de nutrition, d'économie, de technologie, de toxicologie et d'art), accessibles à tous[1].
D'autre part, Hervé This nous invite à découvrir ses « causeries de gastronomie moléculaire » à travers les vidéos « vrai-faux » diffusées chaque semaine dans la rubrique « La table » du site du *Nouvel Observateur*[2].

(1) http://podcast.agroparistech.fr/users/gastronomiemoleculaire
(2) http://tempsreel.nouvelobs.com/table

Faites votre thèse avec l'Ademe

Le programme Formation par la recherche de l'Ademe vise à renforcer les capacités de recherche au plan national dans les domaines d'intervention de l'Agence. Parmi ces programmes : Captage, stockage et valorisation du CO_2, Production d'énergie à partir de sources renouvelables, Bioénergie et bioproduits, Stockage de l'énergie, Écotechnologies et procédés sobres et propres, Ressources et matières premières… Depuis 1992, plus de 1 500 étudiants en ont bénéficié.

- **Date limite de réception des dossiers : 31 mars 2012**.
www.thesenet.ademe.fr

Environnement

Un nouveau président pour l'Ademe

François Loos a été nommé président du Conseil d'administration de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (Ademe) lors du Conseil des ministres du 21 décembre 2011. Il succède à Philippe Van de Maele. F. Loos a exercé différentes fonctions dans le monde de l'industrie, et a été aussi ministre délégué à l'Enseignement supérieur et à la Recherche, au Commerce extérieur et enfin à l'Industrie.
Par ailleurs, l'Agence (qui a fêté ses vingt ans en 2011) est dotée depuis le 10 janvier d'un nouveau Conseil scientifique. Présidé par Roger Genet, directeur général du CEMAGREF, ce nouveau conseil (quinze membres nommés pour cinq ans) comprend non seulement des scientifiques experts dans les domaines d'intervention de l'Ademe, mais aussi des spécialistes des sciences humaines et sociales.

• Source : Ademe, 13/01/12.

Chimie et société

Podcasts vidéos du CNRS : une chimie pensée autrement

Le CNRS a lancé en octobre dernier sa 6e collection de podcasts vidéos sur le thème d'une chimie pensée autrement. Un arbre à l'origine d'un anticancéreux, les secrets de la Joconde, la solution photovoltaïque... rendez-vous sur le site* pour découvrir ces 21 petits films (2 min 30). Produite par CNRS Images et conçue par Daniel Fiévet et Marc Edelmann, cette série utilisant l'animation pour illustrer les propos donne la parole à une douzaine de scientifiques et présente les enjeux de la recherche en chimie autour de cinq thématiques : améliorer la santé, préserver l'eau, respecter l'environnement, maîtriser l'énergie, art et culture.

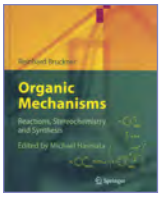
* www.cnrs.fr/fr/multimedia/podcast/chimie2011

« Étonnante chimie ! »

Pour fêter l'Année internationale de la chimie, Arkema a initié en 2011 une série d'opérations et de rencontres sur ses sites industriels (dans le cadre de sa démarche Terrains d'entente®) et au travers de son laboratoire pédagogique « Étonnante chimie ! » au Palais de la découverte. Devant le succès de cette animation originale démarrée en février 2011 (qui a déjà accueilli près de 10 000 visiteurs), le groupe a décidé de prolonger cette exposition **tout au long de l'année 2012**. Ce laboratoire high-tech a pour mission de faire découvrir au public différentes facettes de la chimie et d'expliquer sa contribution dans les applications du quotidien (le plastique, les peintures, le fluor, les batteries, le caoutchouc auto-réparant…).

- Pour tout public
www.palais-decouverte.fr

Livres



Organic mechanisms
Reactions, stereochemistry and synthesis
R. Bruckner, M. Harmata (ed.)
855 p., 84,35 €
Springer, 2010

Il existe de nombreux livres dédiés et spécialisés dont l'objectif est d'offrir une meilleure compréhension du langage de la chimie organique. Cette discipline nécessite de nos jours d'acquérir et d'utiliser un nombre croissant de réactions nouvelles pour aborder, en particulier, le domaine complexe et parfois sophistiqué de la synthèse organique moderne. Ce livre, qui contient 17 chapitres particulièrement bien documentés, est sans aucun doute un excellent ouvrage pour appréhender les outils d'un domaine en progression continue.
Les cinq premiers chapitres sont dédiés aux réactions de substitution, aux additions électrophiles sur des systèmes insaturés (oléfines, aromatiques) et enfin aux réactions d'élimination. Les présentations sont claires et bien documentées, les questions mécanistiques essentielles sont débattues, permettant au lecteur de se familiariser avec les mécanismes ioniques, radicalaires et les théories modernes d'orbitales moléculaires. Le chapitre 3 traite brièvement de l'halogénation bien connue des alcènes ; en revanche sont illustrées avec précision les additions de carbènes, les époxydations (réaction de Sharpless), les hydroborations dans leurs versions diastéréosélectives et énantiosélectives. On peut saisir ainsi tout l'enjeu de ces méthodes pour leurs utilisations lors de l'élaboration de molécules complexes. Ces descriptions sont souvent accompagnées d'exemples choisis qui montrent avec cohérence les avancées de la discipline.
La chimie des hétéroéléments phosphore, soufre est un domaine important de la synthèse organique multi-étapes ; le chapitre 11 fait état des développements les plus modernes pour l'élaboration d'oléfines de géométrie *Z* ou *E* (Wittig, Horner-Wadsworth-Emmons, Still-Gennari, Julia-Lythgoe-Kocienski). Les mécanismes et rationalisations des stéréochimies obtenues sont présentés avec beaucoup de rigueur. Plusieurs chapitres sont consacrés à la réactivité des composés carbonylés : additions nucléophiles de composés hétéroatomiques, d'hydrures, d'organométalliques (Grignards, organolithiens et organozinciques), formation et réactivité des énamines et des énolates, etc. Cet ensemble intègre les données les plus modernes de formation régiosélective d'énolates et de synthèse asymétrique (méthodes d'alkylations diastéréosélectives d'Enders, d'Evans). Les mécanismes et concepts de ces réactions sont présentés avec beaucoup de clarté et de justesse, intégrant théorie et expérience, ce qui contribue à la qualité de ce livre.
Les réactions de cycloadditions 4+2, 2+2 ainsi que les réactions de cycloadditions dipolaires 1,3 sont des réactions bien connues et extrêmement utiles en chimie organique pour le contrôle de la stéréochimie de squelettes organiques complexes. On trouve au chapitre 15 une série d'exemples de ces incontournables réactions, et également l'étude mécanistique de la régiosélectivité dans le cas de diènes dissymétriques de la cycloaddition 4+2 (Diels-Alder) à l'aide de la théorie des orbitales moléculaires consistant à analyser les interactions des orbitales des deux partenaires diène et diénophile.
Les deux derniers chapitres sont dédiés aux réactions catalysées par les métaux. Dans le chapitre 16 consacré principalement aux composés du cuivre et du palladium, le lecteur retrouvera l'essentiel, à l'exception de la réaction de Tsuji-Trost. Les réactions de couplages – Kumada, Negishi, Heck, Suzuki, Sonogashira, Stille –, extrêmement utiles pour l'élaboration de matériaux organiques ou de molécules complexes d'intérêt biologique, sont brièvement décrites. Les éléments mécanistiques essentiels pour la compréhension de ces réactions catalytiques majeures en chimie organique moderne sont également discutés.
Le dernier chapitre traite des réactions d'oxydation et de réduction ; il ne faut pas y chercher une présentation détaillée des diverses recettes d'oxydation, mais plutôt les nouvelles opportunités offertes aux chimistes, comme par exemple les indispensables réactions d'oxydation de Swern, Dess-Martin, et les réactions catalytiques : RuO_4/TEMPO, dihydroxylation et amino hydroxylation énantiosélectives vicinales d'oléfines (Sharpless). Enfin les réductions utilisant les hydrures complexes, les métaux dissous (Na/NH_3, etc.) et les catalyseurs dérivés du rhodium et du ruthénium associé au Binap (Noyori) sont brièvement présentées sous l'aspect mécanistique et synthétique.
Le nombre impressionnant d'informations ainsi que les schémas clairs et explicites proposés au lecteur constituent un ouvrage très didactique. Le texte de cet ouvrage repose également sur des revues et publications choisies généralement récentes, citées à la fin de chaque chapitre et vers lesquelles le lecteur est renvoyé pour plus d'informations.
En conclusion, cet ouvrage moderne et très agréable à lire, avec ses exemples

Textiles techniques et fonctionnels
Matériaux du XXIe siècle
Ouvrage collectif
120 p., 20 €
IAC Éditions, 2009

Les textiles techniques et fonctionnels témoignent de l'esprit d'innovation des textiles dans des domaines divers (sports, loisirs, transports, géotextiles, environnement, santé, bien-être, architecture, vie quotidienne). Matériaux multiformes partenaires de toutes les technologies du futur, ils s'adaptent, innovent, communiquent, protègent, réparent et autorisent la performance. Ce beau livre, édité à l'occasion de l'exposition « Textiles techniques et fonctionnels » au musée d'Art et d'Industrie de Saint-Étienne et au musée de Bourgoin-Jallieu, est un outil de connaissance pratique, largement illustré, comprenant des chapitres thématiques et des fiches techniques sur les applications quotidiennes et des innovations récentes s'inscrivant dans des problématiques contemporaines. Cet ouvrage scientifique spécialisé offre différents niveaux de lecture, avec un glossaire exhaustif des termes et procédés techniques et de nombreux schémas, le rendant accessible à tous.

bien choisis, sera très utile aux étudiants et aux doctorants soucieux d'acquérir ou de perfectionner leurs connaissances. Ce livre devrait être également présent dans la bibliothèque des enseignants-chercheurs qui y trouveront matière à inspiration pour assurer leurs enseignements en chimie organique.

Jean-Pierre Genet

Le fluor
Histoires, applications et paradoxes
A. Tressaud
237 p., 25 €
CNRS Éditions, 2011

L'ouvrage s'ouvre sur le chapitre « Histoire du fluor et grandes étapes du développement des produits fluorés » qui replonge le lecteur dans l'enchantement des meilleures monographies de son âge de jeune chercheur. Mystère de cette murrhine qui fournissait les vases de luxe mordorés au temps de la Rome antique – on comprendra beaucoup plus tard qu'il s'agit de la fluorine (CaF^2) –, pierres précieuses et décoratives dont on trace la présence au Moyen Âge. Puis on fait connaissance avec Georgius Agricola, impressionnant précurseur de la méthode scientifique et auteur du *De re metallica* au temps de la Renaissance, qui notera ces roches (encore la fluorine) qui fondent au feu (« fluores sunt »), observation qui sera à l'origine du mot « fluor ». Par ailleurs, ces roches émettent un bien dangereux gaz (ce sera l'acide fluorhydrique) quand on le mélange avec l'acide sulfurique. Mais l'âge scientifique approche et petit à petit, on traque la nature de ces substances nouvelles. On apprend avec surprise que c'est André-Marie Ampère qui a formé le premier (en 1810) l'hypothèse qu'un élément chimique encore inconnu s'y cachait et qu'on pourrait essayer la décomposition électrolytique de ce fameux gaz pour le débusquer… Les plus grands chimistes se sont attelés à la tâche tout au long du XIX^{e} siècle jusqu'à Edmond Frémy et en point d'orgue, Henri Moissan en 1886 pour clore « *one of the master problems of inorganic chemistry* » (J.R. Partington). Au XX^{e} siècle, c'est une autre histoire, non moins passionnante, non moins importante, qui commence avec l'avènement du fluor comme élément clef de développements industriels majeurs : l'industrie de l'aluminium (la cryolite, Na_3AlF_6, est nécessaire à l'électrolyse industrielle de l'alumine), l'industrie du froid avec les chlorofluorocarbones (CFC), puis leurs produits de substitution, les hydrofluorocarbones (HFC), le téflon et autres polymères fluorés, l'énergie nucléaire par son étape obligatoire de la séparation isotopique de l'hexafluorure d'uranium, puis le développement toujours dynamique de nombreux matériaux fluorés et de molécules fluorées déjà devenues indispensables à l'industrie du médicament ou des biomatériaux.

Le ton change dans les autres chapitres, saga et « success story » ne sont plus de mise, mais des résumés très pertinents de dossiers de « tout ce qu'on peut vouloir savoir sur le fluor » tel qu'il nous entoure, présentés en deux chapitres : « Présence du fluor dans notre environnement » (chap. 2) et « Le fluor, élément essentiel à la santé de l'homme ? » (chap. 3). Un peu de science fondamentale tout de même pour commencer : on trouve du fluor dans les étoiles, dans l'espace interstellaire, dans les météorites et les roches lunaires, et c'est l'occasion de prouesses analytiques, d'hypothèses ingénieuses ; on en trouve dans la lithosphère et c'est l'occasion d'un peu de minéralogie où l'on apprend que les terres rares sont extraites de minéraux fluorés (bastnaésite), la nature (avant l'homme) en introduit dans l'atmosphère et le chapitre 2 fait un historique judicieux des explosions volcaniques et des émissions fluorées associées.

Mais il faut se rapprocher de l'homme à la fois émetteur de gaz fluorés par l'activité industrielle et victime potentielle des pollutions. Même si les émissions de gaz fluorés dans l'atmosphère sont principalement d'origine volcanique, les émissions anthropiques doivent être réduites (effet sur le réchauffement climatique, sur la destruction de la couche d'ozone, pollution directe). L'établissement d'une « carte du cycle global du fluor » dans les différents compartiments de l'atmosphère permet de comprendre et de prévoir les effets à craindre ; c'est ce qui a conduit au bannissement des CFC par les règlements internationaux et soutient les efforts de réduction des émissions industrielles. L'industrie de l'aluminium a ainsi réduit ses émissions de perfluorocarbones (PFC) des deux tiers en quinze ans ; les techniques de combustion de charbon par lit fluidisé ont permis une réduction drastique des émissions de gaz fluorés. Convoquons la chimie organique de synthèse : la présence d'atomes de fluor dans des molécules organiques leur confère des effets sur les organismes vivants qui sont exploités pratiquement ; 2 % des médicaments étaient des molécules fluorées en 1970, et 18 % au début du XXI^{e} siècle. Dans un autre sens, les produits phytosanitaires et insecticides étaient à 4 % des molécules fluorées en 1977 et à 14 % en 2006 (dont le fameux Fipronil accusé par les apiculteurs). Les matériaux fluorés, polymères ou céramiques se sont imposés pour le traitement de nombreuses affections osseuses (ostéoporose) ou dentaires, et pour la réalisation de prothèses osseuses ou vasculaires. L'imagerie par TEP (tomographie par

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° 939 (décembre 2011)
- Allocution prononcée lors du 59^{e} congrès national de l'UdPPC, par M. Izbicki.
- Démarche d'investigation au niveau universitaire : susciter le questionnement chez l'étudiant, par P.D. Raytchev, A.-C. Faure, J. Massin, E. Payet, F. Touti, B. Albela, J.-F. Le Maréchal, C. Monnereau.
- Cinétique de dégradation de la vitamine C, par M. Beaucamp.
- Exemple de TP d'investigation : extraction de l'eugénol du clou de girofle par hydrodistillation, par L. Heinrich, A. Heinrich.
- La classification périodique : un dossier par semaine, par M. Izbicki.

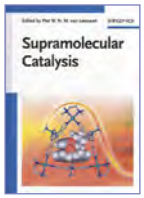
N° 940 (janvier 2012)
- Pétrole et essences commerciales, par J. Rivas-Enterrios, C. Bazot, N.E. Mora.
- Dépolluer une eau avec des carapaces de crevettes ?, par O. Mignotte, P. Herin, A. Bihan, C. Randria, Y. Talneau.

Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur www.udppc.asso.fr

émission de positrons) au fluor 18 (durée de vie de 109,8 minutes) est une application d'imagerie médicale originale très soutenue par la médecine nucléaire. L'importance du fluor en santé bucco-dentaire, très étudiée, est argumentée au chapitre 3 en parallèle avec le risque de fluorose. Le contrôle de la teneur en fluor des eaux de boisson est un problème de santé publique et les techniques de purification (nanofiltration, osmose inverse) sont disponibles.
C'est une prouesse d'avoir réussi à couvrir un tel panorama dans un livre de 237 pages, très bien documenté, agrémenté de tableaux et encarts très pédagogiques, d'un glossaire et de nombreuses références. Tout chimiste qui voudra lire cet ouvrage au style simple et alerte en apprendra beaucoup sur des problèmes actuels de société, pourra réfléchir à nouveau à la richesse de la chimie – de la science, à l'industrie, à la santé – et s'interroger sur un problème de matière première original : il n'y a plus de fluorine sur Terre que pour un siècle ! Un monde sans téflon, sans aluminium en perspective ?*

Paul Rigny

*On a noté une inexactitude p. 79 : le mot « fission » a remplacé le mot « fusion » dans l'explication de la présence de fluor dans les étoiles ; et on a développé un regret nationaliste : aucune mention du brevet de F. Joliot sur la bombe atomique p. 67.



Supramolecular catalysis
P.W.N.M. van Leeuwen (ed.)
303 p., 141,80 €
Wiley-VCH, 2008

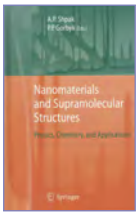
L'élaboration de systèmes catalytiques innovants reste à ce jour une des clés permettant l'émergence d'une nouvelle génération de procédés industriels plus respectueux de l'environnement. C'est dans ce contexte que s'inscrit cet ouvrage, qui présente les résultats collectés durant ces dernières années sur l'élaboration de nouveaux catalyseurs par le biais de la chimie supramoléculaire. Cette approche, qui procède par auto-assemblage des composants du système catalytique, permet de réduire considérablement le nombre d'étapes de synthèse conduisant aux espèces catalytiques. Chacun des chapitres de ce livre met en lumière l'une des stratégies mises en œuvre pour atteindre ces catalyseurs supramoléculaires et les interactions (liaison hydrogène, interactions π–π stacking, hydrophobes, électrostatiques, etc.) permettant l'élaboration de ces systèmes. Chaque chapitre est l'œuvre d'un des spécialistes du domaine, ce qui fait de cet ouvrage une référence dont peuvent s'inspirer sans aucun doute les chercheurs du monde académique ou industriel pour concevoir de nouveaux systèmes catalytiques.

Éric Monflier

Arts et Métiers
L'école de la technologie
O. Vercherand, A. Téqui
128 p., 35 €
Le Cherche Midi, 2011

Ce beau livre sur l'École des Arts et Métiers (Arts et Métiers ParisTech) a été présenté en octobre dernier lors d'un petit déjeuner de presse à la Maison des Arts et Métiers au cours duquel Jean-Paul Hautier, directeur général de l'École, Roland Vardanega, président de la Société des anciens élèves, Fabrice Lacombe, PDG de Michael Page, et Cédric Villani, Médaille Fields 2010 et directeur de l'Institut Henri Poincaré (qui a préfacé le livre) ont présenté la place de cette école dans le monde actuel et ses points forts : triangle de la connaissance (recherche, formation, innovation), valeurs humaines (relations sociales, vie associative, éthique), importance de ses réseaux et rapprochement entre théorie et applications.
Le livre décrit l'historique de l'école depuis sa fondation en 1780 par le duc de La Rochefoucauld-Liancourt, ses huit centres (Châlons-en-Champagne, Angers, Aix-en-Provence, Lille, Cluny, Paris, Bordeaux-Talence et Metz) et ses trois Instituts (Chambéry, Châlons-sur-Saône et Bastia), les grands axes de la formation des ingénieurs et ses valeurs humanistes et associatives. Il se termine par une galerie de portraits d'ingénieurs et dévoile les projets d'avenir d'une école qui se veut l'école de la technologie et qui se positionne dans un environnement international. L'ouvrage présente ainsi les réflexions croisées de chercheurs, de professeurs et de chefs d'entreprises sur le thème « Quelle pédagogie mettre en œuvre et quelle place accorder aux processus d'innovation ».
Au moment où les filières scientifiques souffrent d'une profonde désaffection des jeunes, ce livre, richement illustré, devrait être porté à la connaissance des élèves des collèges et lycées pour les inciter à se diriger vers les métiers de la science et de la technologie.

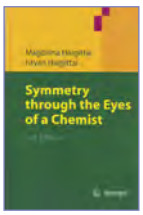
Yves Dubosc



Nanomaterials and supramolecular structures
Physics, chemistry, and applications
A.P. Shpak, P.P. Gorbyk (eds)
420 p., 168,75 €
Springer, 2009

Ce livre est organisé en cinq parties. La première est consacrée à la modélisation de processus physico-chimiques dans lesquels des nanoparticules et des surfaces sont impliquées ; l'un des chapitres porte par exemple sur les mouvements mécaniques unidirectionnels des nano-objets dans des systèmes en état de non-équilibre. La deuxième partie traite de l'interaction des nanomatériaux avec les composants des milieux biologiques et inclut des applications biomédicales des préparations à base de silice et de magnétite. La troisième porte sur la modification des nanomatériaux – à base de silice, d'oxydes de titane, de fer, de zinc, etc. – par voie chimique ou par adsorption. Des nanostructures supramoléculaires – générées avec cyclodextrine, chitosane, vitamines, flavonoïdes, protéines, etc. – sur des surfaces de silice sont présentées dans la quatrième partie. La cinquième partie est consacrée aux nanomatériaux carbonés et aux nanotubes, avec entre autres des chapitres concernant la biocompatibilité de certains de ces matériaux, les matériaux ayant une structure de type diamant, etc.
Ce livre d'excellent niveau s'adresse aux chercheurs spécialistes des nanomatériaux, mais tous ceux qui s'intéressent à ce domaine pourront y trouver des informations utiles.

Adrian-Mihail Stadler



Symmetry through the eyes of a chemist (3rd ed)
M. et I. Hargittai
520 p., 163,47 €
Springer, 2010

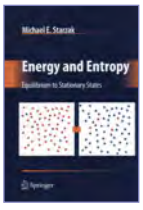
Comme son titre l'indique, ce livre traite de la symétrie selon le point de vue du chimiste. Il comporte neuf chapitres dont une introduction d'une vingtaine de pages auxquels s'ajoutent un épilogue, une liste des autres ouvrages publiés par les auteurs et un index.
Le chapitre 2, qui est un peu un prolongement de l'introduction, présente les diverses facettes de la symétrie dans un ensemble de situations qui dépassent le cadre de la chimie. Des parallèles en termes de symétrie sont avancés pour des objets *a priori* sans point commun. Les auteurs font le recensement des diverses symétries simples et combinées en termes d'opérations géométriques telles que la translation, la rotation, l'inversion et la chiralité. Ce chapitre, tout comme l'introduction, est abondamment illustré. Les aspects historiques ne sont pas négligés, ce qui est très plaisant et très enrichissant pour le lecteur. Cette richesse d'illustrations est d'ailleurs ce qui, entre autres, démarque cette troisième édition des précédentes selon les dires des auteurs dans la préface.
Le chapitre 3 recense de façon large les structures moléculaires du point de vue géométrique. On y trouve notamment les notations de la théorie des groupes, une présentation des structures polyédriques et la théorie VSEPR. Le suivant est un traité d'une cinquantaine de pages sur la théorie des groupes ponctuels de symétrie avec un ensemble d'outils mathématiques compréhensibles pour un non-spécialiste.
Le chapitre 5 évoque spécialement la symétrie des modes normaux de vibration et le sixième concerne la structure électronique des atomes et des molécules au moyen de la mécanique quantique. Il s'agit d'un simple survol des éléments quantiques sous la forme de règles directement utilisables pour appliquer la théorie des groupes au langage orbitalaire. Le chapitre 7 traite de la réactivité chimique et des concepts qui l'accompagnent : surface d'énergie potentielle, état de transition, coordonnées de réaction, conservation de la symétrie orbitalaire, règles de Bader-Pearson et de Woodward-Hoffmann, analogie isolobale. Divers exemples illustrent ces propos. Enfin, les deux derniers chapitres se rapportent aux groupes d'espace et à la structure cristalline. Ils fourmillent d'informations détaillées et de belles illustrations.
En conclusion, le titre de l'ouvrage traduit tout à fait la pensée des auteurs qui, me semble-t-il, sont plutôt des chimistes expérimentateurs que des théoriciens. Ceux-ci fournissent au lecteur un ensemble de règles pratiques pour aborder avec bonheur la symétrie moléculaire. Cet ouvrage constitue donc un premier outil pour le chimiste praticien. On peut regretter parfois un certain manque de rigueur dans les définitions et les concepts, mais cela peut être aisément corrigé par la lecture complémentaire de documents plus avancés sur la théorie des groupes. La présentation de cet ouvrage est tout à fait originale et même artistique, notamment par la richesse des informations historiques et le grand nombre d'illustrations qui dépassent très largement le cadre de la chimie ; donc un ouvrage à recommander pour des étudiants, des doctorants et même des chimistes confirmés.

Jean-Claude Rayez

Les stéroïdes naturels de A à Z
R. Morfin
442 p., 115 €
Tec & Doc, Lavoisier, 2010

Ce véritable compendium est une approche nouvelle et particulièrement utile de la masse de connaissances qui se sont constituées au cours du temps sur une famille qui gouverne, pour une grande part, la vie et le fonctionnement du règne vivant : les stéroïdes naturels. L'originalité de ce livre est tout d'abord son organisation sous forme de dictionnaire, permettant de retrouver les éléments pertinents d'un composé : nom IUPAC et autres noms courants, structure, enzymes du métabolisme et du catabolisme, récepteur(s) et voies métaboliques… Les données présentées sont donc aussi bien chimiques (hors synthèse totale ou partielle) que biochimiques et biologiques et permettent ainsi de trouver, regroupées, des données et informations ordinairement dispersées dans des journaux et ouvrages spécialisés.
Une introduction souligne la complexité de la nomenclature et donne quelques éléments de base, précisant le type d'informations que le lecteur peut rechercher. On aurait pu retrouver certains de ces éléments, non pas introduits dans leur ordre alphabétique, mais sous forme de chapitres indépendants, ou au moins que l'introduction indique les pages décrivant l'ensemble des voies métaboliques, l'ensemble des enzymes, l'ensemble des récepteurs.
Il n'en reste pas moins qu'une fois acquis les réflexes nécessaires, la consultation du livre devient tout à fait aisée, et pour les scientifiques intéressés par les stéroïdes, une mine de renseignements, notamment dans les domaines connexes à ceux de leur activité et pour lesquels la recherche d'informations, malgré les facilités actuelles, relève du parcours du combattant…
Un ouvrage aussi dense, aussi riche, aussi complet, ne peut éviter quelques coquilles. Plus ennuyeuse, l'inexactitude de certaines formules, comme celles du lanostérol et du cycloarténol, les premiers stérols de la voie métabolique du squalène, auxquelles il manque un groupe méthyle… Mais le lecteur averti rectifie de lui-même, et une édition ultérieure remédiera à ces erreurs de jeunesse. Ce dictionnaire reste un instrument de travail et de connaissances, à recommander vivement.

R. Agnès Jacquesy



Energy and entropy
Equilibrium to stationary states
M.E. Starzak
314 p., 63,25 €
Springer, 2010

Les livres de thermodynamique abondent, alternant entre la thermodynamique classique et la thermodynamique statistique. Les écueils de cet enseignement sont bien connus, pour les deux facettes : dans un cas, le cours arrive avant que la notion de

forme différentielle soit maîtrisée, et dans l'autre, les questions d'intégration sont sans doute la pierre d'achoppement. Rares sont pourtant les théories aussi utiles, même si le classique traitement des machines thermiques semble peu enthousiasmant pour des esprits éblouis par les iPhones et autres Google. Surtout, statistique ou non, la thermodynamique a l'inconvénient d'infliger du calcul à ceux que ce dernier rebute. Peut-on faire de la thermodynamique « avec les mains » ? Le livre que donne aujourd'hui M. Starzak veut illustrer les concepts par des exemples simples. Et c'est exact qu'il y a de la simplicité dans le livre... au prix d'*a priori* considérables.

Un exemple, dès la première page : il est dit que l'énergie se conserve (c'est quoi l'énergie, au fait ?), que la matière peut être considérée comme de l'énergie (ça mériterait sans doute plus !), qu'un gaz peut gagner ou perdre de l'énergie (pas faux, mais...), que l'énergie (laquelle ?) est proportionnelle à la température (c'est quoi ?)... Ainsi, l'ensemble du livre semble devoir s'adresser à ceux qui connaissent déjà la thermodynamique, et c'est ce qui justifie d'ailleurs qu'il ne fasse que 300 pages. Est-ce pour autant un livre inutile ? Sans doute pas : ceux qui connaissent et aiment la thermodynamique, à défaut d'y trouver un document d'enseignement qu'ils pourraient utiliser pour améliorer leurs propres cours, y gagneront des exemples variés et souvent modernes, traités de façon très succincte : application de l'équation de Nernst-Planck, expression simple de la théorie de Debye-Hückel, mécanisme de Lindemann, relations de Saxen, modèle proie-prédateur, potentiel d'action neuronal...

Pour chaque cas, aucune référence (ce qui me semble être le principal défaut du livre), aucune discussion des limites théoriques, des notions, aucune discussion stratégique sur les traitements adoptés... Est-ce pourtant un mauvais livre ? L'épistémologiste Jean Largeault disait : « *J'aime les mauvais livres parce qu'ils me révèlent* a contrario *ce que j'aime vraiment.* » Ici, il y a de cela, plus des traitements hâtivement donnés, mais originaux. J'ai changé mon propre cours après avoir lu ce livre : non en adoptant les idées qu'il contient, mais plutôt en confrontant mon approche très française, axiomatique, à celle de notre collègue très peu axiomatique, très anglo-saxon.

Hervé This

Managing CO_2 emissions in the chemical industry
H.-J. Leimkühler (ed.)
457 p., 115 £
Wiley-VCH, 2010

Économies d'énergie, changement climatique et gestion responsable des ressources dans l'industrie chimique et pétrolière sont les thèmes clés développés dans ce livre. Les douze chapitres sont des contributions d'auteurs internationalement reconnus dans leur domaine en provenance des communautés industrielle et académique. Regroupés en trois grandes parties, ces chapitres traitent respectivement des aspects administratifs et socio-culturels, des méthodologies de réduction d'énergie et de CO_2, et des défis posés par une économie durable.

Le lecteur découvrira une grande richesse d'informations techniques et administratives, illustrées par de nombreux graphiques et tableaux : initiatives industrielles et différents programmes nationaux visant à diminuer les émissions de CO_2, caractère subjectif de l'analyse du cycle de vie d'un produit, méthodologies pour l'efficacité énergétique dans les unités de production, pour ne citer que quelques exemples. Des cas concrets sont systématiquement analysés et commentés, ce qui donne un éclairage précis des objectifs, solutions et verrous technologiques, voire des contradictions. La dernière partie envisage le futur en présentant les scénarios d'une part de développement des nouvelles technologies de captage et de séquestration du CO_2 (CCS), et d'autre part d'utilisation de la biomasse comme matière première. Ce dernier chapitre écrit sous l'angle mythe ou réalité d'une production neutre en CO_2 est tout particulièrement intéressant.

De lecture aisée, ce livre d'actualité est sans équivalent, car il intègre concepts, outils et réalité économique. Il s'adresse aussi bien aux chimistes et ingénieurs impliqués dans la démarche qu'à des lecteurs non avertis désirant s'informer des avancées et défis posés par le développement durable.

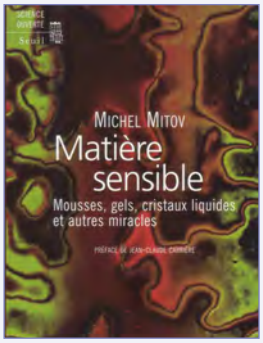
Danielle Ballivet-Tkatchenko

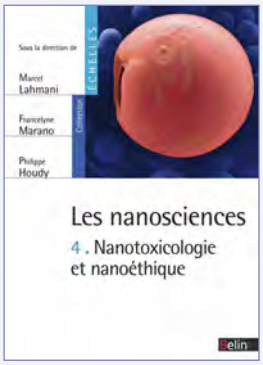
Traité du risque chimique
N. Margossian
500 p., 150 €
Tec & Doc, Lavoisier, 2010

C'est un traité, donc un ouvrage didactique, qui vise à exposer aussi exhaustivement que possible ce qui entre dans la catégorie du risque chimique. Comme tout ouvrage didactique, il convient pour l'évaluer de bien déterminer le public auquel il s'adresse. Il s'agit ici de ceux qui sont concernés de près ou de loin par le risque chimique : industriels, responsables de fabrication et de contrôle, concepteurs d'installation, médecins, agents des services publics, et bien entendu, les étudiants ingénieurs et techniciens. Public dont la nature et la diversité excluent une approche trop chimique. Les aspects réglementaires auront donc la part belle.

Douze chapitres balaient l'ensemble du sujet. Le premier, comme il se doit, expose la notion de risques ; le deuxième, le risque chimique, qu'il faut entendre comme le risque lié aux produits et aux agents de fabrication. Le troisième, peut-être le plus chimique, traite des réactions chimiques dangereuses ; suivent le risque d'intoxication, le risque d'incendie et d'explosion. Le sixième est consacré à la réglementation des risques, risques liés aux produits, avec un exposé du règlement REACH. Au chapitre 7, l'évaluation des risques chimiques doit être également comprise comme s'attachant aux produits. Le suivant sur la prévention technique des risques est certainement des plus utiles pour le chimiste praticien, académique ou industriel, car il amène une réflexion sur la pratique. La prévention des risques chimiques (produits) professionnels porte sur la protection des travailleurs (chap. 9). Le dixième sur les risques chimiques industriels en général concerne principalement les textes et règlements des installations classées. Les deux derniers traitent des risques de pollution environnementale et des risques domestiques.

Avec sa forte composante réglementaire, ce livre doit trouver sa place dans les installations industrielles (non seulement de la chimie), les comités





Les lauréats de la 25e édition du Prix Roberval

Le prix Roberval récompense des œuvres francophones permettant de comprendre la technologie et l'évolution des connaissances. Nous ne mentionnons ci-après que ce que nous pensons intéresser nos lecteurs, mais nous vous invitons à découvrir sur le site[1] les autres œuvres retenues et récompensées dans les diverses catégories.

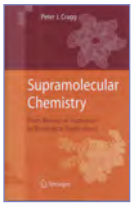
- **Grand public** : Prix à E. Guyon, A. Pédregosa, R. Poss, D. Rojat, B. Salviat, J.-C. Tolédano, B. Valeur et T. Widemann pour *Matière et matériaux : de quoi est fait le monde ?* (Belin). Mention à M. Mitov pour *Matière sensible : mousses, gels, cristaux liquides et autres miracles* (Éditions du Seuil)[2].
  Était nominé : N. Mousseau pour *La révolution des gaz de schiste* (Éditions MultiMondes, Québec).

- **Enseignement supérieur** : Prix à C. Gourdon, M. Poux et P. Cognet pour *Génie des procédés durables : du concept à la concrétisation industrielle* (Dunod).
  Étaient nominés : E. Saatdjian pour *Les bases de la mécanique des fluides et des transferts de chaleur et de masse pour l'ingénieur* (Éditions Sapientia) ; W.J. Bauer, R. Badoud, J. Löliger et A. Etournaud pour *Science et technologie des aliments : principes de chimie des constituants et de technologie des procédés* (Presses Polytechniques et Universitaires Romandes), et M. Lahmani, P. Houdy et F. Marano pour *Les nanosciences. Tome 4 : Nanotoxicologie et nanoéthique* (Belin) – les coordinateurs de ces quatre ouvrages consacrés aux nanosciences et nanotechnologies ont reçu chacun un Trophée (la plus haute récompense du Prix Roberval).

- **Télévision** : Prix à H. de Gerlache pour *Les ailes du Soleil* (Gédéon programmes, diffusé par Arte). Mention à P. Goldberg et T. Schmitz pour *Cuisine solaire* (magazine *Matière grise*, diffusé par RTBF).

- **Multimédia** : Prix à F. Demerliac pour *Des vaisseaux sanguins en polymères*[3] (série « Des idées plein la tech' » pour le magazine *Le Coin de l'innovation*, Universcience).

(1) http://prixroberval.utc.fr
(2) Voir *L'Act. Chim.*, **2010**, *346*, p. 43.
(3) www.universcience.tv/media/2506/des-vaisseaux-sanguins-en-polymeres.html



Supramolecular chemistry
From biologial inspiration
to biomedical applications
P.J. Cragg
260 p., 105,45 €
Springer, 2010

Ce livre a pour objectif de présenter la chimie supramoléculaire en rapport avec la biologie et la médecine.
Après un premier chapitre introductif concernant la chimie supramoléculaire en général, suit un chapitre portant sur la chimie supramoléculaire en relation avec les sciences de la vie, où sont abordées les interactions supramoléculaires dans les systèmes biologiques, l'autoréplication, la question de l'origine de la vie et la biologie synthétique. Le chapitre suivant est consacré aux capsules supramoléculaires et aux « cellules synthétiques », puis l'auteur traite des mimes supramoléculaires d'enzymes et des canaux transmembranaires naturels et synthétiques (architecture, mécanisme, sélectivité, activité). Sont ensuite présentées les applications de la chimie supramoléculaire dans l'établissement des diagnostics en médecine, ainsi que dans les méthodes thérapeutiques. Un dernier chapitre est consacré à la bionanotechnologie et à la nanomédecine.
L'auteur a tenu compte des dernières avancées en la matière et a réussi une belle et très captivante analyse du rôle que joue la chimie supramoléculaire en biologie et médecine. Ce livre sera utile à tous ceux qui s'intéressent à ce domaine.

Adrian-Mihail Stadler

Nous vous invitons à lire deux analyses de Patrick Arpino sur www.lactualitechimique.org (fichier pdf en téléchargement libre *via* le sommaire en ligne de ce numéro) :
- ***Quantification in LC and GC. A practical guide to good chromatographic data*** (H.J. Kuss, S. Kromidas (eds), Wiley-VCH, 2009).
- ***Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications : méthodes chromatographiques, électrophorèses, méthodes spectrales et méthodes thermiques*** (3e ed., G. Burgot, J.-L. Burgot, Tec & Doc, Lavoisier, 2011).

d'hygiène et de sécurité, les organismes publics en charge du risque, ainsi que dans les laboratoires où il peut induire une réflexion sur des mesures de sécurité.
Il manque, mais ce n'était pas l'objectif du livre, un développement et une réflexion sur le risque lié à l'organisation de la production et du travail, à la formation initiale et continue des agents à tous les niveaux hiérarchiques, à leur implication et leur responsabilisation. C'est donc un ouvrage de référence qui couvre le risque individuel, industriel, environnemental, comme ont à en connaître les décideurs, les organismes de contrôle, industriels ou administratifs.

Pierre Vermeulin

6 mars 2012
Journée de la DCO
Paris
Journée commune division Chimie organique SCF/Société de Chimie thérapeutique/Académie nationale de pharmacie
- www.societechimiquedefrance.fr/fr/chimie-organique.html

9-10 mars 2012
Village de la chimie
Paris
Voir p. 115.
- www.villagedelachimie.org

12-14 mars 2012
Techtextil Russia
International trade fair for technical textiles
Moscou (Russie)
- www.techtextil.messefrankfurt.ru/index.php?lang=en

12-15 mars 2012
GFECI 2012
Colloque du Groupement Français d'Étude des Composés d'Insertion
Balaruc-les-Bains
- www.gfeci.univ-montp2.fr

19-20 mars 2012
InMoTher 2012
Industrial use of molecular thermodynamics
Lyon
- www.congres-sfgp.eu/inmother2012

20-21 mars 2012
2nd RSC symposium on chemical biology and drug discovery
Macclesfield (Royaume-Uni)
- www.maggichurchouseevents.co.uk/BMCS/index.htm

21-22 mars 2012
RTS 2012
Rencontres Textile Santé
Saint-Étienne
- www.pole-medical.com/Formation/Rencontres-Textile-Sante

22-23 mars 2012
EWPC-9 2012
European workshop on phosphorus chemistry
Rennes
- http://ewpc-9.univ-rennes1.fr

27-29 mars 2012
JEC composites Europe
Paris
- www.jeccomposites.com

27-30 mars 2012
Intersol'2012
Congrès international sur les sols, les sédiments et l'eau
Paris
- www.intersol.fr

29 mars 2012
Atelier « Électrochimie et corrosion »
Paris
- www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/Annonce_Atelier_Electrochimie_ET_Corrosion.pdf

29-30 mars 2012
SCF Grand Est 7
Reims
- www.societechimiquedefrance.fr/extras/section_champagne/index.html

2-3 avril 2012
Prolines & Co
Montpellier
- http://gfpp.free.fr/wordpress

4 avril 2012
Journée du « GIS Fluor »
Synthèse et réactivité en milieu fluoré
Paris
- www.reseau-fluor.fr

8-10 avril 2012
ICYC
International conference of young chemists
Amman (Jordanie)
- www.eycn.eu/Conferences/Entries/2012/4/8_International_Conference_of_Young_Chemists.html

10 avril 2012
RCO 2012
10e Rencontres de chimie organique
Orsay
- www.rco2012.u-psud.fr

16-17 avril 2012
6e Journées franco-italiennes de chimie
Marseille
- www.journee-chimie-paca.fr/2012/fr/index.html

17-20 avril 2012
2nd European energy conference
Maastricht (Pays-Bas)
- http://energy-conference.eu

6-8 mai 2012
12th International conference on biocomposites
Toronto (Canada)
- www.biocomposites-toronto.com

20-25 mai 2012
ICHAC-10
10th International conference on heteroatom chemistry
Kyoto (Japon)
- http://oec.kuicr.kyoto-u.ac.jp/~ichac10

31 mai-1er juin 2012
Journée de printemps du GFP2P
(Groupe français de photochimie, photophysique et photosciences)
Bordeaux
- edmond.amouyal@polytechnique.edu

4-7 juin 2012
SyCOCAL VIII
8e Symposium de chimie organique en Centre-Auvergne-Limousin
Orléans
- www.univ-orleans.fr/sycocal8

5-7 juin 2012
FFM 2012
Journées de la Fédération Française des Matériaux
Grenoble
- http://vide.org/FFM2012

7-8 juin 2012
JNOEC 2012
Journées nord-ouest européennes des jeunes chercheurs
Lille
- claudine.follet@univ-valenciennes.fr

10-14 juin 2012
FACS XIV
14th French American Chemical Society Symposium
Hull (MA, États-Unis)
- http://facs.chem.upenn.edu/index.html

24-29 juin 2012
IUPAC world polymer congress
Blacksburg (VA, États-Unis)
- www.cpe.vt.edu/macro2012

Vous trouverez **de nombreuses autres manifestations** sur le site de la SCF : **www.societechimiquedefrance.fr**, rubrique **Manifestations**.

udppc

L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants
au service des enseignants

www.udppc.asso.fr

Le Bup
une revue scientifique

Tous les Bup
de 1907 à ce jour
en téléchargement gratuit
pour toute adhésion
et abonnement

NOUVEAUTÉ
2012
L'abonnement en ligne
uniquement

CONSULTEZ
BupDoc

BupDoc
http://udppc.asso.fr/bupdoc

CONGRÈS
Nantes
28-31 oct.
2012

ENVOYEZ
DES
ARTICLES
lebup.secretaire@udppc.asso.fr

Siège social et courrier : 42, rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61
http://www.udppc.asso.fr/

Médailles SCF

La présentation des vœux du Président Olivier Homolle aux personnels et bénévoles de la SCF, réunis le 5 janvier dernier, s'est terminée par la remise de la Médaille du Centenaire de la SCF à :
- ***Edmond Amouyal***, en témoignage de son aide précieuse pour la promotion de l'Année internationale de la chimie 2011 ;
- ***Nadine Colliot***, en témoignage de vingt cinq années de travail dévoué au sein de la SFC/SCF ;
- ***Marie-Claude Vitorge***, en témoignage de sa précieuse contribution à la réussite de l'Année internationale de la chimie 2011.

Remise solennelle des Grands Prix SCF 2011

La remise solennelle des prix se tiendra le **vendredi 8 juin 2012** (9 h 30-17 h) à l'Université Claude Bernard-Lyon 1, sur le Campus de la Doua (Lyon-Villeurbanne), où nous aurons donc le plaisir d'accueillir les lauréats :
- Marc Fontecave (Collège de France), Prix Achille-Joseph Le Bel ;
- Graham J. Hutchings (Université de Cardiff), Prix franco-britannique ;
- Stefen Mann (Université de Bristol), Prix franco-britannique ;
- Maurizio Peruzzini (Université de Florence), Prix franco-italien ;
- Jean-Marie Tarascon (Université de Beauvais), Prix Pierre Süe.

La journée sera introduite par une conférence de Philippe Sautet (ENS Lyon).

2e Colloque « De la recherche à l'enseignement »

Devant le succès remporté par la première édition de ce colloque, la Société Chimique de France, l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie et l'Union des Professeurs de Spéciales vous invitent dès à présent à retenir la date du **samedi 8 septembre 2012** pour cette seconde édition qui se tiendra à l'École Nationale Supérieure de Chimie-ParisTech (9 h 30-17 h 30).
Venez nombreux écouter les conférenciers invités, lauréats d'un prix de l'Académie des sciences ou de la SCF ou d'une médaille du CNRS : Cyril Aymonier, Thierry Buffeteau, Bernadette Charleux, Marc Fontecave, Anne Imberty, Hélène Olivier-Bourbigou et Jean-Marie Tarascon.

EuCheMS : European Sustainable Chemistry Award

Allant de pair avec les Congrès européens de chimie (ECC), l'appel à candidatures* pour le trophée européen de chimie durable, ESCA, est ouvert. Rappelons que l'Association européenne pour les sciences chimiques et moléculaires (EuCheMS), avec l'encouragement de l'Agence européenne pour l'environnement (EEA) et l'appui de SusChem (plate-forme européenne pour la chimie durable) et du CEFIC (Fédération européenne des industries chimiques), a lancé ce prix pour souligner l'importance de la chimie durable et pour être un stimulant de l'innovation et de la compétitivité.
Le premier prix, d'un montant de 10 000 €, a été remis à Matthias Beller, directeur de l'Institut Leibniz pour la catalyse (Rostock, Allemagne), lors de la cérémonie d'ouverture du 3e ECC. Il faut signaler que les trois candidatures françaises présentées furent retenues pour le second tour de sélection, limité à huit dossiers : faisons donc encore mieux pour la seconde édition !

*Pour en savoir plus : www.euchems.eu/awards/european-sustainable-chemistry-award.html

Le Bureau de la SCF

Martial Ducloy, président de la SFP, remet le Prix d'instrumentation SCF/SFP lors du salon MesurExpoVision le 5 octobre dernier.
De gauche à droite : P. Jonnard, K. Le Guen, J.-M. André , R. Benbalagh et M. Ducloy. (© APFOUCHA).

Prix des divisions 2011

Chimie physique

Prix Instrumentation

Ce prix, qui est destiné à mettre en avant les innovations en instrumentation qui apportent de réelles avancées dans le domaine de la chimie-physique, a été attribué à **Jean-Michel André, Karine Le Guen et Philippe Jonnard** (équipe « Interfaces, multimatériaux, sources et optique X », Laboratoire de chimie physique-matière et rayonnement (LCPMR), UMR 7614 CNRS/UPMC), récompensant leur **nouveau monochromateur pour la spectrométrie du rayonnement X**.
La spectrométrie X par dispersion de longueur d'onde utilisant la diffraction de Bragg constitue une méthode non destructive particulièrement puissante pour l'analyse physico-chimique tant qualitative que quantitative des matériaux solides. Elle est largement utilisée dans de nombreux domaines de l'industrie (cimenterie, sidérurgie, industrie du verre, microélectronique, mines…) et de la recherche. Jusqu'aux années 70, elle est cependant restée très délicate à mettre en œuvre pour l'analyse des éléments chimiques légers car il n'existe pas de cristaux naturels diffractant efficacement le rayonnement X émis par ces éléments. La réalisation des miroirs multicouches interférentiels fonctionnant comme réflecteurs de Bragg a ensuite permis d'étendre la spectrométrie X à l'analyse des éléments légers. Cependant dans leur forme primitive, ces miroirs ont une large bande passante qui limite considérablement la résolution spectrale donc les performances de la méthode. Pour pallier ce problème, l'équipe du LCPMR a proposé de graver ces miroirs selon le profil d'un réseau lamellaire ; la gravure permet d'augmenter la pénétration du rayonnement dans la structure diffractante, ce qui conduit à une réduction de la bande passante et à une amélioration du rapport pic/fond. L'équipe a développé un code permettant de déterminer les paramètres optimaux et a réalisé de tels miroirs gravés en collaboration avec différents laboratoires publics. Ces miroirs sont actuellement en phase de développement industriel chez plusieurs équipementiers d'appareils de spectrométrie X.

Prix Jeune chercheur

• Lionel Poisson

Actuellement chargé de recherche au Laboratoire Francis Perrin (CEA/CNRS), Lionel Poisson a soutenu en 2001 une thèse sur la structure et l'énergétique d'ions métalliques solvatés sous la direction de Jean-Michel Mestdagh (CEA/IRAMIS). Il est ensuite parti deux ans en post-doctorat à Berkeley dans le groupe de Daniel Neumark.

Ses activités de recherche principales touchent aux agrégats et à la réactivité, ou plus généralement à la dynamique réactionnelle de systèmes complexes, d'un point de vue expérimental (états structuraux (isomères), électroniques (états excités) ou vibrationnels potentiellement impliqués dans les dynamiques de relaxation énergétiques observées).

L'objectif est d'étudier des systèmes aussi proches que possible des problématiques liées à la chimie organique (molécules à squelette carboné, intermédiaires réactionnels très réactifs comme les radicaux…). Ces réactions ayant lieu le plus souvent dans un solvant, l'intérêt est d'en étudier l'influence de manière quantifiée, ce qui l'a amené à étudier des systèmes déposés sur agrégats afin de bénéficier de la puissance des techniques de la phase gazeuse, tout en utilisant un solvant modèle et modifiable à volonté. Ceci l'a conduit à étudier préalablement un certain nombre de problématiques liées à la structure électronique des agrégats (dynamique des agrégats purs) et à des systèmes modèles (dynamique de molécules choisies pour leurs états électroniques particuliers).

Prix de thèse

• Marie Jeffroy

Marie Jeffroy a soutenu en 2011 sa thèse intitulée « Étude des propriétés des zéolithes cationiques : propriétés thermodynamiques et propriétés structurales », sous la direction d'Anne Boutin (Université Paris-Sud 11), en collaboration avec l'IFPEN. Les zéolithes sont des aluminosilicates poreux cristallins dont la taille de la porosité, de l'ordre de la taille de nombreuses molécules organiques et inorganiques, leur confère des propriétés spécifiques en adsorption et catalyse, à l'origine de leur utilisation dans de nombreuses applications industrielles – « tamis moléculaire » dans de nombreux procédés de séparation (pétrochimie par ex.), ou échangeur ionique pour la purification des eaux par exemple. La modélisation des propriétés des zéolithes est importante de plusieurs points de vue : du point de vue industriel, elle peut favoriser un choix plus judicieux du matériau présentant la propriété d'adsorption critique pour une application ; du point de vue fondamental, la structure ordonnée des zéolithes en fait des matériaux modèles uniques pour tester les méthodes de calculs sur des étalons dont les propriétés peuvent être mesurées par de nombreuses techniques expérimentales. Une zéolithe est constituée d'une charpente formée par des atomes de silicium, d'aluminium et d'oxygène, ainsi que de cations relativement mobiles (dits extracharpentes) qui ont une très grande influence sur les propriétés de ces matériaux. L'objet de cette thèse était d'essayer de comprendre le rôle de ces cations et de mettre au point des méthodes de simulation permettant de reproduire et prédire leur influence sur les propriétés des matériaux. Les propriétés d'adsorption, de séparation, mais aussi d'échange ionique des zéolithes ont ainsi pu être étudiées.

Marie Jeffroy est aujourd'hui ingénieure de recherche chez Saint-Gobain Recherche (service « Élaboration des verres »), où elle travaille sur les procédés de fabrication du verre.

Trente livres de chimie qui ont changé le monde…

Appel du club Histoire de la chimie

Les éditions Ellipses ont publié deux ouvrages intitulés *Trente livres de mathématiques qui ont changé le monde* et *Trente livres de physique qui ont changé le monde*, respectivement en 2006 et 2007, sous la direction de Jean-Jacques Samueli et Jean-Claude Boudenot. Le projet d'ajouter un livre concernant la chimie a donc semblé naturel.

L'ouvrage sera constitué de notices de longueur variable mais de même structure en trois parties (biographie du savant, présentation de l'ouvrage choisi, extraits significatifs du texte). Destiné aux chimistes, aux étudiants, aux professeurs de l'enseignement secondaire, aux historiens de la chimie…, il pourra constituer une référence des plus utiles pour qui voudrait avoir une vue générale sur l'évolution d'une discipline.

Le club lance donc un premier appel aux chimistes pour proposer des titres d'ouvrages significatifs en chimie fondamentale, chimie appliquée, techniques de laboratoires, ou industrielle, de Lavoisier à Pauling. Par ouvrages s'entendent aussi bien les mémoires originaux que les traités ou manuels de diffusion qui ont marqué une génération donnée de chimistes académiques ou industriels.

Lorsque la liste sera constituée, un appel à auteurs sera lancé.

Contact : danielle.fauque@u-psud.fr

• Delphine Schaming

Après ses études à l'Université Paris-Sud 11 (Orsay) et à l'ENS de Cachan, où elle a obtenu l'agrégation de chimie, Delphine Schaming a effectué un doctorat au Laboratoire de Chimie Physique (Paris-Sud 11), sous la direction de Laurent Ruhlmann et Isabelle Lampre. Sa thèse, soutenue en juin 2010, est intitulée « Assemblages hybrides porphyrines-polyoxométallates : étude électrochimique, photochimique et photocatalytique ».

Les polyoxométallates sont des oxydes métalliques anioniques qui apparaissent de nos jours comme des photocatalyseurs prometteurs permettant l'élimination de produits toxiques présents dans les eaux ou l'air. Mais ils ne sont efficaces que sous irradiation lumineuse dans l'UV. Pour de futures applications industrielles ou à portée environnementale, il serait préférable que les procédés photocatalytiques soient actifs sous rayonnements solaires, essentiellement dans le domaine du visible. Il a donc été envisagé d'associer aux polyoxométallates des macrocycles organiques du type porphyrines, qui sont des photosensibilisateurs absorbant dans le visible et servant d'« antennes relais d'électrons ». Plusieurs systèmes du type polyoxométallates-porphyrines ont ainsi été développés, en variant la nature des interactions entre ces deux entités (systèmes électrostatiques, complexes de coordination, composés covalents, copolymères…). Des tests

photocatalytiques portant sur la réduction de cations métalliques ont ensuite été effectués, à la fois en milieux homogènes et hétérogènes. Des études physico-chimiques (électrochimiques, photophysiques…) ont également été entreprises afin de mettre en évidence les transferts électroniques et de déterminer les mécanismes des réactions mises en jeu*.

Après un premier stage post-doctoral à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (équipe du professeur H. Girault), Delphine Schaming est à présent post-doctorante au Laboratoire d'Électrochimie moléculaire (Paris 7, équipe de B. Limoges).

*Voir son article à paraître dans notre prochain numéro : « Assemblages polyoxométallates-porphyrines pour la photocatalyse solaire », co-écrit avec Laurent Ruhlmann.

Division Enseignement-Formation

JIREC 2012
22-25 mai 2012

Toulouse

Les 28e Journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en chimie (JIREC) se dérouleront à Toulouse-Mondonville (Haute Garonne) au domaine d'Ariane. Au cœur d'un établissement de la Ligue de l'Enseignement 31, les participants bénéficieront de salles de séminaire, de salles de TP de chimie pour les démonstrations et/ou ateliers… Cette proximité permettra un regroupement des activités, propice aux échanges entre participants.

Le thème retenu cette année, « **Matériaux et quotidien** », permet de montrer les diverses interactions existant entre différentes disciplines et domaines d'application dans lesquels intervient la chimie – physique, biologie, médecine, habitat, énergie… –, mais aussi d'envisager leur intégration au niveau de l'enseignement. La Faculté des sciences et d'ingénierie de l'Université Paul Sabatier de Toulouse et l'École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques participeront à ces journées qui seront une occasion unique de partager des expériences pédagogiques et professionnelles et de favoriser l'innovation dans l'enseignement des sciences chimiques.

Plusieurs thématiques en relation avec la pédagogie feront l'objet de conférences invitées : les nanomatériaux, les matériaux et l'énergie, les matériaux et l'habitat, l'innovation dans les matériaux, les protocoles expérimentaux et la méthode d'investigation, la formation par apprentissage…

• Informations, inscriptions et appel à contributions : www.lcc-toulouse.fr/jirec2012
Contacts : katia.fajerwerg@lcc-toulouse.fr et benedicte.debonneval@lcc-toulouse.fr

Prix 2012
Appel à candidatures

Le prix 2012 est destiné à couronner un engagement particulier dans l'enseignement de la chimie lié au thème des JIREC, à savoir « Matériaux et quotidien » (publications, enseignement pratique, ouvrage à caractère pédagogique…), mais les candidatures de personnes ayant œuvré hors de ce thème sont également les bienvenues. Bien que ce prix récompense souvent l'activité d'un professeur en fin de carrière, la candidature de jeunes enseignants n'est pas exclue.

Le prix sera remis lors des JIREC où le lauréat sera invité à faire un exposé.

Date limite de dépôt des dossiers : 1er mars 2012.

• Les candidats doivent être parrainés par un membre de la SCF. Envoyez avec la mention « Prix DEF 2012 » un court CV et le nom du parrain par courriel (secretariat@societechimiquedefrance.fr) ou par courrier (SCF, 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris).

Rectificatif

Dans l'annonce des prix 2011 (voir *L'Act. Chim.*, **2011**, *355*, p. 61, fin du 1er paragraphe), il faut lire : « Elles ont, en très peu de temps, préparé un cours magistral et son application en travaux dirigés, mais aussi une série de travaux pratiques qui, eux, n'existaient pas auparavant. »

L'histoire complète des polymères en ligne !

Jean-Marie Michel a réuni une foule impressionnante de données sur l'histoire industrielle des polymères. Chaque brevet déposé est expliqué et commenté. Merci à Anne-Sophie Bressy, Jean-Claude Daniel et Marie-Claude Vitorge qui ont mis en forme ce travail pour qu'il soit accessible en ligne à tous les internautes sur le site de la SCF.

• www.societechimiquedefrance.fr/fr/preambule.html

Vient de paraître !

Procédés et formulations au service de la santé
A. Durand, J.-P. Canselier (coord.)
188 p., 42 €
EDP Sciences/SCF, 2012

Ce 15e volume des Cahiers de Formulation rassemble quatorze des interventions effectuées lors des 13e Journées de formulation organisées à Nancy par le groupe Formulation de la SCF (voir p. 64).

14 mars 2012
Matinée scientifique

Rennes

L'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR) organise une matinée scientifique en support à la **remise des prix** de la **DCI** (division de Chimie industrielle) 2010 et 2011. À cette occasion, outre les exposés présentés par les lauréats – Béatrice Boussand pour 2010 et Pierre Le Cloirec, Albert Subrenat et Benoît Boulinguiez pour 2011 –, des conférences seront aussi données par Jean Sommer (Strasbourg) en catalyse et Daniel Tondeur (Nancy) sur l'adsorption et la thermodynamique.

• jacques.kervennal@arkema.com

N'oubliez pas votre adhésion 2012 à la SCF et votre abonnement à *L'Actualité Chimique* !

Vous pouvez remplir votre formulaire directement en ligne :
www.societechimiquedefrance.fr/fr/adherer-a-la-scf.html

La SCF présente sur les réseaux sociaux

N'oubliez pas que vous pouvez retrouver la SCF sur Facebook (ww.facebook.com/SocieteChimiquedeFrance) et que certains évènements seront « twittés » (@reseauSCF).

Un grand merci à Manel Kechaou (manel.kechaou@lcc-toulouse.fr), Guillaume Poisson (poisson.guillaume@neuf.fr), Marion Tharcis (mariontharcis@gmail.com), qui ont su afficher la SCF dans les réseaux sociaux.

Venez dialoguer et suivre en direct votre association !

La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire

Le rayonnement solaire se situe dans une gamme de longueurs d'onde allant de 0,25 µm dans l'UV à environ 2,5 µm dans l'IR, avec un pic autour de 0,55 µm. Au niveau de la Terre, compte tenu de l'atmosphère, une partie de cette énergie est absorbée ou diffusée mais le rayonnement arrivant au sol est encore de 1 000 W/m^2 (soit ~ 1,3 MWh par m^2 et par an en France). Cette énergie solaire reçue représente près de 8 000 fois la consommation énergétique mondiale.

La conversion photovoltaïque

Par absorption des photons, la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire consiste à convertir directement l'énergie lumineuse en énergie électrique. Dans la gamme spectrale solaire, l'énergie d'un photon est de l'ordre de l'électron-volt (cf. E = hν). Or les énergies séparant les niveaux électroniques impliqués dans les liaisons chimiques dans les solides ou les molécules sont justement dans la même gamme d'énergie. C'est ainsi que dans les semi-conducteurs, l'écart entre le haut de la bande de valence (BV), pleine des électrons de liaison entre les atomes, et le bas de la bande de conduction (BC), pratiquement vide d'électrons à l'équilibre, et appelée bande interdite, est par exemple de 1,12 eV pour le silicium. On retrouve la même situation pour des molécules de colorants avec les niveaux LUMO (vide) et HOMO (occupé), avec par exemple la chlorophylle dont l'écart est de 1,85 eV. L'absorption d'un photon se fera par excitation d'un électron d'un niveau permis occupé (BV ou HOMO) à un niveau permis vide (BC ou LUMO), tandis qu'il laissera derrière lui un « trou » d'électron dans la BV ou l'HOMO. Le transfert de l'énergie du photon se fait alors intégralement sous forme d'énergie potentielle électrique. Si on arrive à récupérer l'électron excité, c'est-à-dire placé dans un potentiel plus négatif (réducteur), dans un circuit extérieur, cela crée un photocourant qui, associé à la tension à l'état excité, correspondant idéalement à la bande interdite entre les niveaux ; on aura alors créé un générateur photovoltaïque.

C'est en 1839 que l'effet photovoltaïque est découvert, grâce aux travaux d'Edmond Becquerel (père d'Henri, découvreur de la radioactivité) sur les effets photo-électrochimiques provoqués par l'illumination de lamelles de métaux recouverts d'oxydes natifs semi-conducteurs au contact d'électrolytes. Aujourd'hui, la conversion photovoltaïque repose sur plusieurs types de cellules [1], dont certains sont apparues très récemment (voir *tableau* ci-dessous).

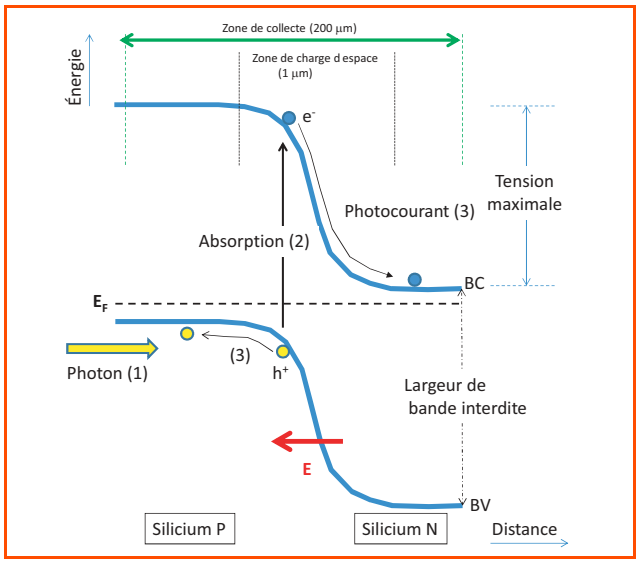


Figure 1 - Schéma de principe de la conversion photovoltaïque par une jonction p-n (exemple du silicium).

L'essor des cellules à semi-conducteurs inorganiques

Le silicium. Il a fallu attendre 1954 pour que des chercheurs de la Bell Telephone, travaillant sur les premiers transistors au silicium, trouvent par hasard un effet photovoltaïque considérable dans les jonctions p-n et l'appliquent en quelques années aux premières cellules solaires utilisées dès 1958 dans l'espace.

Dans ces cellules à semi-conducteurs, la phototension est associée à la différence entre les niveaux de Fermi des zones n et p, tandis que le photocourant est généré dans tout le volume du matériau grâce à la séparation des paires électron-trou sous l'effet du champ électrique créé à l'interface entre les zones n et p (*figure 1*). La qualité électronique du matériau est alors essentielle afin de collecter les porteurs de charges sur de grandes distances (jusqu'à 200 µm pour le silicium).

Grâce à l'amélioration constante des technologies de cellules ainsi que de la pureté du silicium et de son dopage, le rendement en laboratoire a été porté à une valeur record de 25 % en 1999. Cette valeur se rapproche de la valeur théorique du rendement photovoltaïque maximum des systèmes à deux niveaux qui est d'environ 30 %. Aujourd'hui, les cellules commerciales ont presque atteint ce rendement avec 23,7 % (Sanyo 2011), conduisant à des modules de grande surface atteignant des rendements supérieurs à 20 % (21,4 %, Sun Power 2009). La technologie au silicium (monocristallin, polycristallin ou amorphe) est la filière largement majoritaire avec plus de 80 % de la production.

Les composés I II-V (triv alent-pentavalent). Dans cette course aux rendements record, le silicium est surclassé par l'arséniure de gallium GaAs dont les cellules viennent d'atteindre 28,3 % (Alta devices 2011). Ces performances exceptionnelles montrent le niveau atteint par les technologies photovoltaïques à semi-conducteurs en termes de procédés d'élaboration et d'ingénierie des dispositifs.

Les composés II-VI (dvalent-hexavalent). Le tellurure de cadmium CdTe vient de franchir la barre des 17 % (First Solar 2011). Mais le champion des cellules solaires en couches minces polycristallines est le diséléniure de cuivre, gallium et indium Cu(In,Ga)Se$_2$ (composé I, III-VI$_2$, noté CIGS). Depuis son apparition en 1976, les progrès accumulés dans l'élaboration et l'architecture des dispositifs ont débouché récemment sur un rendement

Récapitulatif des caractéristiques et des rendements record obtenus sur les différents types de cellules photovoltaïques. Éclairement obtenu : AM1.5 (100 mW/cm^2), sauf pour GaInP/GaAs/GaInNAs : AM1.5 x 418 sous concentration.
CIGS : cellule utilisant du Cu(In,Ga)Se$_2$, CZTS : cellule utilisant du Cu$_2$ZnSn(S,Se)$_4$, DSSC : cellules hybrides nanostructurées à colorants (« dye sensitized solar cells »), OPV : cellules tout organique à réseaux interpénétrés. CM : couche mince. Sources : [2], sauf *communiqué de presse First Solar 2011 et **[4].

Type de cellule	Rendement record (%)	Obtention	Caractéristiques
Silicium monocristallin	25	03/1999	Plaquette
Silicium polycristallin	20,4	05/2004	Plaquette
Silicium monocristallin, couche transfert	19,1	02/2011	Transfert à partir d'une plaquette
GaAs monocristallin	28,3	11/2011	Transfert à partir d'une plaquette
Si amorphe	**10,1**	**07/2009**	**Couche mince (CM)**
CIGS	**20,3**	**06/2010**	**CM**
CdTe	**17,3***	**07/2011**	**CM**
CZTS	**10,1**	**12/2010**	**CM**
DSSC	12**	11/2011	CM hybrides nanostructurées
OPV	10	10/2011	CM organiques
aSi/ncSi	12,4	07/2011	Double jonction CM
GaInP/GaAs-GaInNAs	**43,5**	**03/2011**	**Triple jonction monocristalline**

record de 20,3 % (ZSW 2010) pour des couches de 2 µm d'épaisseur, le tout sur du verre à vitre ! Cette filière à base de CIGS est prometteuse sur le plan industriel, mais une des limitations potentielles est la rareté de l'indium (300 t/an), alors que le silicium est le 2e élément le plus abondant de la croûte terrestre. Des recherches très intenses sont menées afin d'économiser l'indium, en réduisant en particulier l'épaisseur des couches à 0,1 µm, en compensant les pertes grâce au confinement optique et à la nanophotonique. Une autre voie est de « miniaturiser » la taille des cellules et d'utiliser de la lumière concentrée [3]. Ce nouveau concept a été introduit dans notre laboratoire avec la réalisation de cellules de 5 µm de diamètre seulement, ce qui pourrait entraîner la réduction de consommation d'un facteur 100 à 1 000 ! Enfin, cette stratégie va jusqu'à la découverte de nouveaux matériaux ne contenant plus d'éléments rares, comme le composé $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ (noté CZTS et appelé kestérite en référence au minéral analogue) qui vient de franchir la barre des 10 % de rendement (IBM 2011).

Les multijonctions à très hauts rendements. Une façon de s'affranchir de la limitation à 30 % des cellules simples à deux niveaux est de juxtaposer des jonctions permettant chacune une conversion optimale dans une zone du spectre solaire. Il est ainsi théoriquement possible d'atteindre jusqu'à 80 % de rendement. En pratique, des triples jonctions de type GaInP/GaAs/GaInAs ont atteint un record absolu de 43,5 % (États-Unis 2011). Cette technologie multijonctions commence à se développer industriellement. Au niveau des recherches se développent également des concepts à très hauts rendements n'utilisant pas de multijonctions (très délicates à réaliser) mais basés sur la conversion de photons ou la collecte des porteurs chauds.

La montée en puissance des cellules organiques et nanostructurées

L'utilisation de composants actifs organiques est sans doute le domaine où les évolutions sont les plus spectaculaires (*figure 2a*). La limitation principale venait du fait que dans ces matériaux les paires électron-trou générées dans les niveaux LUMO-HOMO respectivement ne se séparent pas aisément comme c'est le cas dans les semi-conducteurs inorganiques, mais restent liées sous forme d'excitons. Ce phénomène, dû à la faible constante diélectrique des matériaux organiques qui empêche l'écrantage efficace des charges, fait que la durée de vie des excitons est très faible et qu'ils se recombinent en une dizaine de nanomètres avant d'avoir pu parcourir des distances suffisantes pour être séparés par un champ électrique ou une jonction donneur-accepteur. Cette barrière a été levée de façon spectaculaire en utilisant des réseaux interpénétrés à l'échelle de quelques nanomètres, de telle sorte qu'un exciton est toujours situé au voisinage d'une interface de séparation efficace.

Les cellules à colorants. Ce concept a d'abord été introduit en 1991 dans le cas des cellules à colorants, qui reposent sur le même principe que la photosynthèse, mais qui font que l'électron et le trou sont directement collectés au niveau de la molécule, ce qui revient à réaliser des branchements électriques au niveau moléculaire (*figure 2b*). Pour cela, une électrode d'oxyde transparent semi-conducteur poreux à forte surface développée est imprégnée de colorants chimisorbés, de telle façon qu'énergétiquement les électrons excités dans le niveau LUMO soient injectés dans la bande de conduction de l'oxyde. De l'autre côté, le contact est réalisé avec l'HOMO grâce à l'infiltration d'un électrolyte contenant un couple redox capable de capter le trou dans le niveau HOMO. Les rendements ont longtemps plafonné autour de 10 % mais un verrou vient de « sauter » avec d'une part la mise au point de nouvelles molécules de colorant basées sur un assemblage de type donneur-liaison π-accepteur contenant une porphyrine de zinc, et d'autre part le changement du couple redox médiateur, passant du couple iode/iodure à un couple à base de complexe de cobalt plus réducteur, permettant un couplage plus efficace énergétiquement avec le niveau HOMO. Grâce à ces ruptures fondamentales, les performances sont passées d'un seul coup à plus de 12 % [4]. La particularité de ce dernier système est qu'il n'utilise plus de colorants coûteux basés sur des complexes pyridine du ruthénium.

Les cellules tout organique. Contrairement aux cellules à colorants, que l'on appelle parfois hybrides car elles contiennent un réseau d'oxyde, les cellules tout organique sont basées sur un mélange de polymères donneur et accepteur, typiquement à base de molécules de fullerènes fonctionnalisées et de P3HT (*figure 2a*). Depuis les années 90, les progrès dans les performances ont été continus et en accélération, pour atteindre fin 2011 la barre symbolique des 10 % de rendement (Mitsubishi Chemical

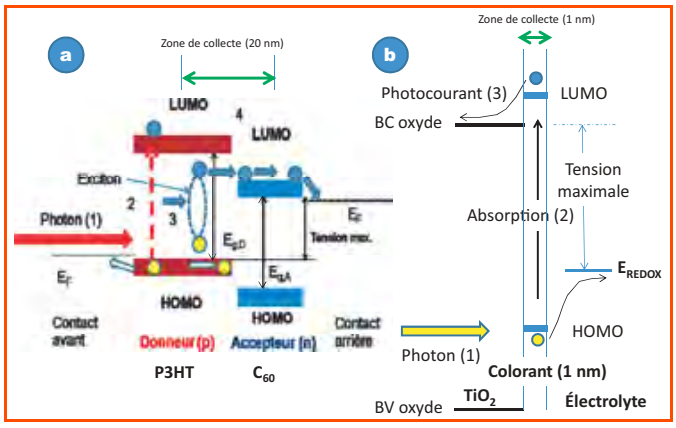


Figure 2 - Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique (a) et à colorant (b).
Afin de compenser des largeurs de zone de collecte des paires électrons-trous très faibles (~ 20 nm et 1 nm resp.), ces cellules sont nanostructurées pour maximiser les zones d'interface.

2011). Ces progrès et le champ très vaste d'améliorations ouvert par la diversité des architectures et des possibilités de synthèse de nouvelles molécules font que le photovoltaïque organique est de plus en plus reconnu. Le rendement record sur les modules est encore faible (4,2 %) en regard des autres filières établies et la durée de vie est encore limitée, ne permettant pas un positionnement immédiat sur le grand marché énergétique, mais celui-ci est envisageable, sous des formes peut-être complémentaires des filières classiques, par exemple des voilages.

Le déploiement du photovoltaïque

Alors que les coûts de l'énergie photovoltaïque étaient prohibitifs il y seulement cinq ans (d'un facteur 5 à 10 vis-à-vis des sources traditionnelles), la progression continue de la production à plus de 40 % par an a complètement changé la donne (40 GW installés, dont 22 GW rien qu'en 2010), entre 0,15 et 0,30 €/kWh. Le chiffre d'affaires de l'industrie photovoltaïque a été d'environ 100 milliards d'euros en 2010. En Allemagne, le photovoltaïque s'approche des 3 % de la production électrique, avec près de 133 000 emplois associés. En France, ce sont 2,5 GW qui ont été installés en quelques années. Le photovoltaïque est ainsi l'industrie présentant la plus grande croissance en Europe dans le domaine de l'énergie après le gaz. Ce changement de situation a été permis grâce à un soutien initial de la puissance publique sous forme de tarifs d'achats avantageux et de diverses autres mesures. Ceci a permis de faire « démarrer » l'industrie, d'où l'augmentation des capacités de production et l'abaissement spectaculaire des coûts de production, atteignant moins d'un euro par watt pour les modules fin 2011. Cette situation ouvre de nouveaux horizons pour le photovoltaïque, ceux du changement d'échelle des multi GW aux TW, boosté par la prévision de la compétitivité du photovoltaïque avec le prix de vente réseau dans de nombreux pays d'Europe et du monde d'ici 2015, permettant enfin un développement autosupporté. Ce débouché industriel va s'accompagner d'une augmentation sans précédent des efforts de recherche dans tous les domaines.

L'explosion des records en 2011, qui saute aux yeux dans le tableau, est peut-être déjà à mettre au bénéfice de cette évolution et ce n'est sans doute qu'un début…

[1] Lincot D., L'énergie photovoltaïque: les responsabilités nouvelles de la chimie !, *L'Act. Chim.*, **2011**, *353-354*, p. 52.
[2] Green M.A. *et al.*, Solar cell efficiency tables (version 39), *Progress in Photovoltaics*, **2012**, *20*, p. 12 et réf. citées.
[3] Paire M. *et al.*, Resistive and thermal scale effects for Cu(In, Ga)Se_2 polycrystalline thin film microcells under concentration, *Energy and Environmental Science*, **2011**, *4*, p. 4972.
[4] Yella A. *et al.*, Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency, *Science*, **2011**, *334*, p. 629.

Cette fiche a été préparée par **Daniel Lincot**, directeur de recherche au CNRS, directeur de l'Institut de recherche et développement sur l'énergie photovoltaïque (IRDEP), UMR 7174 EDF/CNRS/Chimie ParisTech, 6 quai Watier, F-78401 Chatou (daniel-lincot@chimie-paristech.fr). Photo : © Aldo Soares (regards-sur-la-chimie.fr).
Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon, Véronique Nardello-Rataj et Michel Quarton (contact : bleneau@lactualitechimique.org).

Abonnement 2012 (numéros spéciaux inclus)

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

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique seul*	Abonnement multiple**
	France	Étranger	France / Étranger	France / Étranger
Particuliers	☐ 95 €	☐ 100 €	☐ 55 €	(pour les lycées et les institutions)
Lycées	☐ 110 €	☐ 130 €	☐ 70 €	☐ 400 €
Institutions	☐ 195 €	☐ 205 €	☐ 155 €	☐ 400 €

* Courriel obligatoire ** Adresse IP obligatoire (cet abonnement correspond à un abonnement papier + dix abonnements électroniques + l'accès aux archives de la revue)

Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site www.lactualitechimique.org

Numéros spéciaux également disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

- ☐ Fibres et textiles chimiques : matériaux du XXIe siècle (fév.-mars 2012) : 32 €
- ☐ Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie (oct.-nov. 2011) : 32 €
- ☐ Chimie et société : construire un dialogue (sept. 2011) : 24 €
- ☐ La chimie prépare notre avenir, vol. 2 (juin-juil.-août 2011) : 32 €
- ☐ La chimie prépare notre avenir, vol. 1 (janv.-fév. 2011) : 32 €
- ☐ La chimie mène l'enquête (juin-juil.-août 2010) : 32 €
- ☐ Chimie et développement durable. L'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac (fév.-mars 2010) : 32 €
- ☐ Adolphe Pacault, un acteur majeur dans la renaissance de la chimie physique en France (déc. 2009) : 15 €
- ☐ Électrochimie & Art, Environnement, Santé, Nanosciences… (fév.-mars 2009) : 15 €
- ☐ Les cosmétiques. La science au service de la beauté (oct.-nov. 2008) : 15 €
- ☐ Chimie organique physique. Hommage à Jacques-Émile Dubois (juin-juil. 2008) : 15 €
- ☐ Chimie et patrimoine culturel, vol. II (avril 2008) : 15 €
- ☐ La photochimie pour transformer la matière (mars 2008) : 15 €
- ☐ Chimie et patrimoine culturel, vol. I (oct.-nov. 2007) : 15 €
- ☐ La photochimie pour mieux vivre (mai-juin 2007) : 15 €
- ☐ Fluor et produits fluorés à l'aube du XXIe siècle (oct.-nov. 2006) : 15 €
- ☐ Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 15 €
- ☐ Chimie moléculaire et nanosciences (oct.-nov. 2005) : 15 €
- ☐ Sciences chimiques et déchets radioactifs (avril-mai 2005) : 15 €

Liste complète des numéros thématiques sur www.lactualitechimique.org/tarifs.php#numero

Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2011 ; 20 € à partir de 2011
(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

☐ Numéro(s) souhaité(s) :

Hors-séries "L'Actualité Chimique - Livres", co-édités et diffusés par EDP Sciences

- La chimie et l'habitat (oct. 2011) : 24 €
- La chimie et le sport (janv. 2011) : 24 €
- La chimie et l'alimentation (oct. 2010) : 24 €
- La chimie et l'art (juin 2010) : 24 €
- La chimie et la santé (janv. 2010) : 19 €
- La chimie et la mer (sept. 2009) : 24 €
- Radiation chemistry (mai 2008) : 59 €

À commander chez votre libraire ou directement sur www.edition-sciences.com

Bon de commande

Nom ..... Prénom .....

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

.....

Code Postal ..... Ville ..... Pays .....

Tél ..... Fax ..... Courriel .....

Adresse IP (pour l'abonnement multiple) .....

Montant total de la commande (frais de port inclus) **:**

Mode de règlement

- ☐ sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- ☐ par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF ☐ 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
SCF, Service Abonnement, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.
adhesion@societechimiquedefrance.fr - www.lactualitechimique.org

4th EuCheMS Chemistry Congress

August 26–30, 2012, PRAGUE, Czech Republic

With great pleasure and pride, we would like to officially invite you to attend the 4th EuCheMS Congress, taking place on 26–30 August 2012 in Prague, Czech Republic. The biannual congress will offer you a possibility to learn from experts in the field of chemistry, share experiences with companies, scientists, academics and debate about challenging topics.

Registering for The Congress means:

- attending almost 2000 scientific and professional practice paper presentations
- learning from international leading key note speakers
- joining an event, where both scientific and real business experts are brought together
- enjoying our social networking events
- explore the exhibition of companies and entrepreneurs from the filed

Don't miss this opportunity! It's NOW time for Prague! Go to **www.euchems-prague2012.cz** for more information, to register and to submit your papers.

Kind regards,
We are looking forward to seeing you in Prague
Congress Organisers

IMPORTANT DATES

Registration opening	Open
Online abstract submission opening	Open
Early registration deadline	May 5, 2012
Abstract submission deadline	May 5, 2012
Exhibition space booking deadline	May 31, 2012

NÜRNBERG 2010 RESULTS:

Total number of registrants	2'465
Countries represented	63
Oral lectures	532
Posters	1401

4th EUROPEAN CHEMISTRY CONGRESS PRELIMINARY LIST OF PLENARY AND KEYNOTE SPEAKERS

Plenary 45' lectures

Michl Josef, US, Convener

Bonačić-Koutecký Vlasta, Humboldt Universität zu Berlin, GE, Metal--Cluster Enhanced Photochemistry and Photophysics

Ciechanover Aaron, Tumor and Vascular Biology Research Center, Haifa, IL, Why our proteins have to die so we shall live OR The ubiquitin proteolytic system – from basic mechanisms thru human diseases and onto drug targeting

Ertl Gerhard, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, GE, Catalysis at surfaces: From atoms to complexity

Grubbs Robert H., California Institute of Technology, Pasadena, USA, Design and applications of selective reactions of olefins

Lehn J. M., ISIS, Université de Strasbourg, France, From Supramolecular Chemistry towards Adaptive Chemistry

Tsien Roger Y., Howard Hughes Medical Institute La Jolla, USA, Breeding and building molecules to image cells, electric fields, and disease processes

Wüthrich Kurt, The Scripps Research Institute, La Jolla, USA, NMR– Where Physical Chemistry Meets Biology and Medicine

Yonath Ada, Weizmann Institute of Science, Rehovot, IL, The amazing ribosome

Preliminary program available at the website www.euchems-prague2012.cz

CONGRESS VENUE

Prague Congress Centre is one of the dominant points of the City of Prague. It is located on one of Prague's hills, which provides visitors with a beautiful view of the world famous Prague panorama where the silhouette of Prague Castle, together with a myriad of towers belonging to churches, cathedrals, palaces and ancient buildings from the historical centre, rise over the Vltava River and extensive parks.

MAIN CONGRESS TOPICS:

- Analytical Chemistry, Electrochemistry
- Education and History, Professional Chemists
- Food Chemistry
- Environment, Energy and Green Chemistry
- Inorganic Chemistry
- Life Sciences
- Nanochemistry, Nanotechnology
- Organic Chemistry, Polymers
- Physical, Theoretical and Computational Chemistry
- Solid State Chemistry