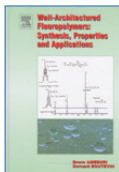


## Livres



### Well-architected fluoropolymers Synthesis, properties and applications

B. Améduri, B. Boutevin

479 p., 189 €

Elsevier, 2004

Le développement des polymères fluorés et celui des silicones se sont faits comme celui des polymères à squelettes hydrocarbonés à partir des années 30. On sait que la chimie des composés siliciés et fluorés pose aux chimistes des problèmes spécifiques liés en particulier aux réactivités et aux propriétés physico-chimiques de ces molécules. En revanche, les polymères qui en dérivent offrent des propriétés de surface, de perméabilité et de stabilité thermique que l'on ne peut trouver dans les autres familles de polymères. Ce sont des matériaux de faibles tonnages mais à très forte valeur, qui ont permis de réaliser des sauts technologiques dans les industries de pointe.

Les auteurs citent dans la préface les ouvrages importants couvrant le domaine des polymères fluorés de la classe des thermoplastiques, des élastomères et des polycondensats. Leur démarche différente et complémentaire est fortement imprégnée de leur culture de chimie radicalaire. Ils vont en effet partir d'oligomères, préparés par télomérisation radicalaire, pour traiter ensuite les oligomères téléchéliques donc  $\alpha-\omega$  disubstitués qui ouvrent la voie à des polycondensats fluorés. Ils décrivent ensuite les systèmes copolymères alternés, puis les copolymères à blocs, avec un dernier chapitre consacré aux polymères greffés.

Le premier chapitre, « Telomerization reaction of fluorinated alkenes » (422 références dont de nombreux brevets), commence par un rappel de ce qu'est un télomère et présente les différents modes d'amorçage et quelques aspects cinétiques ; ces généralités seront reprises pour chaque monomère avec le plus souvent des informations sur les développements industriels. Un télomère est une molécule disymétrique qui va se couper pour réagir avec le monomère ; les réactivités des différents télo-

mères et des monomères font l'objet d'une très intéressante discussion mettant en jeu les aspects thermodynamiques de la rupture du télomère, les questions de régiosélectivité sont clairement expliquées. La question moderne de la télomérisation contrôlée et des espèces vivantes est abordée et donne au lecteur l'état de la question et l'on voit apparaître la réaction de polymérisation par transfert d'iode que l'on retrouvera dans le chapitre suivant.

Le deuxième chapitre (390 références) est peut être le plus intéressant pour l'ensemble des chimistes, car il est consacré aux oligomères fluorés téléchéliques que l'on peut considérer comme des matières premières pour différents types de synthèse. Les auteurs ont bien fait de traiter en deux parties les produits industriels et les résultats de recherche, cela facilite la lecture. Je fais ici malgré tout un reproche : l'introduction est un peu redondante comparée à celle du premier chapitre et l'on y retrouve des citations identiques. Une seule introduction générale bien documentée pour l'ensemble du livre eut été suffisante avec des introductions courtes et spécifiques aux sujets traités, ce qui est fort heureusement le cas pour les chapitres suivants.

Les questions qui se posent pour les oligomères téléchéliques, qu'ils soient ou non fluorés, sont toujours le contrôle des masses molaires et surtout la fonctionnalité, et à cet égard, il est difficile de hiérarchiser l'intérêt des synthèses présentées. En ce qui concerne le contrôle des masses et la polymolarité, la polymérisation par transfert d'iode semble avoir été bien étudiée. Ce chapitre contient trois grandes parties : les oligomères dont le segment fluoré fait partie de la chaîne principale, ceux pour lesquels les chaînes fluorées sont pendant, et enfin les auteurs présentent une revue des polymères que l'on peut obtenir avec ces oligomères. L'ensemble est bien documenté, mais dans ce foisonnement de travail, on ne perçoit pas toujours l'intérêt de tel polymère par rapport à tel autre.

On a certes fait des incursions dans le domaine des polymères dans les chapitres précédents, mais avec le chapitre 3 (162 références), nous abordons les copolymères fluorés alternés. Les concepts de base (rapport de réactivité et mécanisme des réactions, aspect accepteurs d'électrons des monomères fluorés), rapidement rappelés,

permettent au lecteur de comprendre ce qui limite l'obtention de ces copolymères alternés avec différentes oléfines. Les auteurs s'attachent à décrire les copolymères industriels avec leurs avantages dans la première partie et dans une seconde partie, les travaux de recherche. Toutefois, la fin du chapitre qui décrit des copolymères avec des monomères portant une chaîne latérale fluorée est un peu hors du cadre du sujet du chapitre.

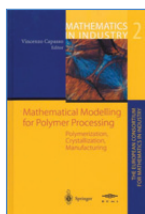
Le 4<sup>e</sup> chapitre (353 références) est dédié aux copolymères séquencés. Pour chaque système (diséquencés, triséquencés et multiséquencés), les auteurs discutent les voies de synthèses étudiées : radicalaires, cationiques, anioniques, condensation. On peut apprécier l'importance prise par la polymérisation radicalaire contrôlée pour l'élaboration de ces structures. A l'occasion de la description des copolymères, les auteurs ne manquent pas de citer les produits industrialisés et leurs applications, ce qui est intéressant pour le lecteur.

Le dernier chapitre (412 références) traite des copolymères greffés. Toutes les méthodes de synthèse y sont discutées : polymères contenant des greffons fluorés sur des chaînes hydrocarbonées obtenus par diverses méthodes, polymères fluorés sur lesquels des chaînes fonctionnalisées sont greffées. Les indications sur les applications illustrent comme dans les autres chapitres l'intérêt de ces macromolécules, en particulier pour des technologies comme les membranes de piles à combustible.

Si j'ai mentionné pour chaque chapitre le nombre de références citées, c'est pour montrer à quelle remarquable recherche bibliographique les auteurs se sont livrés pour écrire cet ouvrage. L'effort de classement auquel ils ont dû se livrer n'a pas été simple pour traiter le sujet d'une manière exhaustive, et en lisant ce livre, on a l'impression que le moindre atome de fluor fixé sur un oligomère ou polymère ne leur a pas échappé.

Ce livre doit figurer dans toutes les bibliothèques scientifiques ; c'est en effet un ouvrage que l'on consulte pour les aspects fondamentaux du thème, mais aussi pour une bonne connaissance de la place de ces polymères dans les applications actuelles et futures, et les enseignants y puiseront matière à d'intéressants exemples dans le domaine de la copolymérisation.

**Bernard Sillion**



**Mathematical modelling  
for polymer processing  
Polymerization, crystallization,  
manufacturing  
Mathematics in industry, vol. 2**

V. Capasso (ed)  
320 p., 69,95 €  
Springer, 2003

Cet ouvrage fait partie d'une série destinée à promouvoir les mathématiques dans l'industrie. En sept chapitres regroupés en quatre parties, il présente des modèles mathématiques de problèmes rencontrés dans l'industrie des polymères : polymérisation, cristallisation, qui constitue l'essentiel du volume, et mise en forme.

La première partie présente une modélisation de la polymérisation en présence d'un catalyseur de type Ziegler-Natta. Les équations sont d'abord écrites à deux échelles (agglomérat de particules catalytiques considéré comme un milieu continu et particule isolée), puis couplées. La fragmentation, c'est-à-dire la formation d'une fine couche de polymère à la surface de chaque particule en début de polymérisation, fait l'objet d'un traitement séparé.

La deuxième partie est consacrée à des extensions et des reformulations de la théorie classique de la germination. En se plaçant dans une situation plus simple que la cristallisation des polymères, le chapitre 2 montre que l'évolution du rayon d'un germe surcritique peut être décrite à l'aide de paramètres macroscopiques déterminables expérimentalement. Au chapitre 3, l'approche multidimensionnelle de Ziabicki permet d'inclure les effets de forme, d'orientation, de position et de structure interne, et de traiter l'influence d'un champ externe, ce qui autorise de nouveaux types de germination. Le chapitre 4 propose une reformulation de la théorie classique de la germination à l'aide de la thermodynamique des processus irréversibles. Le modèle général consiste en une équation de Fokker-Planck couplée à l'équation de la chaleur. Cette approche introduit une

certaine continuité entre les phénomènes de germination et de croissance, et permet de modéliser la cristallisation en écoulement.

La troisième partie, dédiée à la cristallisation dans son ensemble, commence par le très long chapitre 5, qui présente des modèles stochastiques de la cristallisation des polymères : germination, croissance, cinétique globale (généralisation de la théorie de Kolmogoroff-Avrami-Evans), développement de la microstructure, en allant jusqu'à la mise en œuvre pratique (algorithmes de résolution, comparaison à des simulations numériques dans des cas tests, problèmes d'identification des paramètres). Un modèle hybride, en partie stochastique, en partie déterministe, est également proposé. Le chapitre 6 complète ce type d'approche en décrivant un modèle nouveau qui intègre deux niveaux d'analyse : modèle stochastique et local pour les phénomènes de cristallisation et évolution à une plus large échelle pour les températures. Un modèle continu peut également être dérivé comme forme asymptotique du modèle général. Il est important de noter que ce modèle est capable de prendre en compte la cristallisation secondaire.

Enfin la dernière partie, constituée par un seul chapitre, est consacrée à la mise en forme. Compte tenu de l'ampleur du sujet, l'auteur s'est judicieusement limité au traitement mathématique d'instabilités en extrusion et en injection (instabilité du front de matière), en s'appuyant sur des résultats obtenus à l'Université d'Eindhoven.

Ce livre s'adresse à la fois à des mathématiciens et à des physiciens voulant aborder des problèmes concrets, tels qu'ils sont rencontrés dans l'industrie, et à des spécialistes des matériaux, en particulier en physique des polymères, qui sont de plus en plus confrontés à des problèmes de modélisation. Il nécessite de bonnes bases en mathématiques et en physique, la lecture de certains passages, par exemple des chapitres 5 et 6, étant assez ardue. Je recommande cet ouvrage à tous ceux qui sont passionnés par les aspects fondamentaux de la science des matériaux et qui veulent asseoir leurs connaissances sur des formulations mathématiques rigoureuses et générales, susceptibles d'être incluses dans des simulations numériques.

**Jean-Marc Haudin**



**Les mathématiques dans le monde  
scientifique contemporain**

J.-C. Yoccoz (coord.)  
328 p., 65 €  
Éditions Tec & Doc, 2005  
et

**Les indispensables mathématiques  
et physiques pour tous**

A. Moatti  
258 p., 21,90 €  
Éditions Odile Jacob, 2006

*Les mathématiques dans le monde scientifique contemporain*, le vingtième volume du « Rapport sur la science et la technologie » mis en chantier en 1998 par l'Académie des sciences, comporte un excellent chapitre de vingt pages sur « Mathématiques et sciences chimiques ». Il s'agit de mettre en relief les stimulations réciproques des deux disciplines en les illustrant par quelques travaux actuels, et en aucune manière d'un quelconque recensement d'applications.

La modélisation moléculaire bénéficie aujourd'hui de pléthore de logiciels capables de traiter les structures et les propriétés d'édifices atomiques assez gros pour intéresser les laboratoires expérimentateurs, de l'astrochimie aux matériaux et à la biologie. Elle est devenue partenaire obligé de la recherche de nouveaux matériaux, médicaments ou procédés par les laboratoires et l'industrie ; ceci est illustré par la recherche de matériaux organiques pour l'optoélectronique ainsi que par les progrès spectaculaires obtenus dans les applications à la catalyse d'hydrodésulfuration par une collaboration entre le CNRS, l'Institut Français du Pétrole et le groupe Total. Si la mise au point de logiciels reste d'actualité de façon aiguë (les Anglo-saxons dominant le domaine), l'analyse numérique est en première ligne. Elle est constamment sollicitée pour la mise au point d'algorithmes toujours plus puissants, qui permettent d'aborder aujourd'hui des édifices de quelques centaines d'atomes et visent pour demain les très grands systèmes (macromolécules biologiques) ; ses développements butent sur l'exigeante maîtrise (théorique et pratique) des questions de convergence, stabilité et précision.

Le besoin de mieux comprendre la symétrie cristalline s'est manifesté à la découverte des phases incommensurables en 1936, puis des quasi-cristaux en 1984. L'obtention de spectres de diffraction ponctués a dû cesser d'être obligatoirement associée au cristal triplement périodique ; mais elle caractérise aussi d'autres symétries (invariances par nouvelles combinaisons de translations et de rotations) que le chapitre traite pédagogiquement par la présentation des pavages de Penrose : mathématique et chimie rejoignent esthétique et chimie. De nouvelles questions se posent (notions d'indiscernabilité, règles d'incidence) et la théorie devra s'enrichir pour que s'ouvrent de nouvelles possibilités de déchiffrer d'autres édifices atomiques. Le troisième domaine abordé dans ce chapitre, intitulé « Mathématiques, rythmes et formes de la chimie », traite de comportements observés à échelle macroscopique. On revient sur trois concepts essentiels apportés à la théorie des systèmes dynamiques par la deuxième moitié du XX<sup>e</sup> siècle : le chaos (non-prédictibilité) déterministe (système obéissant à des équations mathématiques), les structures de Turing et l'objet fractal. Amplement illustrées par les simulations sur ordinateurs et par des expériences *ad hoc* des laboratoires de physique, ces notions ont été mises concrètement en évidence dans le comportement de systèmes chimiques (la fameuse réaction « oscillante » de Belozov-Zhabotinsky ne peut éviter des évolutions erratiques qui caractérisent le chaos ; des structures chimiques « de Turing » ont été développées et maîtrisées en réacteur gel ; la formation d'un agrégat d'atomes d'argent, « fractal parfait », a été réussie par une croissance en l'absence de champ

électrique). Ces résultats établissent les rapports entre des concepts abstraits et la réalité matérielle du monde – ce que ne peut faire la simulation numérique. En démontrant la réalité expérimentale de ces phénomènes essentiels, la chimie ouvre aussi des spéculations sur le monde vivant.

Le chimiste, à la lecture de ce chapitre, comprendra sa discipline comme pleinement liée aux développements mathématiques et informatiques qui caractérisent notre époque. En regardant d'autres chapitres, il verra qu'il en est de même pour certains de ses partenaires habituels, et non pas seulement la physique, comme la biologie ou les sciences de l'environnement. Sous cet angle, le « Rapport sur la science et la technologie » de l'Académie des sciences joue bien son rôle : le lecteur prend connaissance de façon synthétique d'évolutions scientifiques en cours – pour approfondir par d'autres lectures les questions qu'il souhaite. En plus ludique, mais en conservant la même attitude de curiosité scientifique, on pourra lire *Les indispensables mathématiques et physiques pour tous*. Alexandre Moatti, transposant la curiosité tous azimuts d'un « honnête homme » des cabinets savants de notre XVIII<sup>e</sup> siècle, se saisit de problèmes ou concepts mathématiques ou physiques « qui intriguent » le non-spécialiste. Les probabilités, mais aussi la mécanique quantique et la relativité se retrouvent, on le devine, en bonne place. Le chimiste y trouvera le rappel de quelques notions qui sont toujours utiles mais dont il a pu s'éloigner : l'objet fractal et le chaos déterministe une nouvelle fois, mais aussi quelques bases sur la radioactivité, la relativité, etc. Lecture facile et pédagogique.

Paul Rigny

## A signaler



### Élaboration, propriétés, applications

J.-C. Daniel, C. Pichot (coord.)

1 320 p., 225 €

Éditions Tec & Doc, 2006

« Tous ces aspects – depuis les expériences de laboratoire jusqu'à la mise au point des énormes réactions de production – sont discutés au fond dans le présent ouvrage. Les deux bergers (Jean-Claude Daniel et Christian Pichot) ont mené avec énergie un vaste troupeau d'experts chimistes, physiciens, mécaniciens... A tous, je dis un grand merci : ils ont produit un ouvrage de référence qui sera utilisé par des générations de chercheurs et d'ingénieurs. Je lui prédis un grand succès. »

Extrait de la préface de Pierre-Gilles de Gennes, prix Nobel de physique (1991).

### Manuel de peintures et vernis

Vol. 1 : Constituants des peintures et vernis

Des concepts à l'application

A. Révillon, P.-C. Lacaze (coord.)

460 p., 58,50 €

Hermann Éditeurs, Paris, 2005

### Polymeric foams

Vol. 1 : Mechanism and materials

S.T. Lee, N.S. Ramesh (eds)

328 p., 149,95 \$

CRC Press, 2004

## 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° 886 (1) (juillet/août/septembre 2006).

#### Dossier spécial « Démarche d'investigation », avec entre autres :

- Diversification des démarches pédagogiques en classe de sciences, par C. Larcher et B. Peterfalvi.
- La démarche d'investigation au collège... mission possible ?, par M. Ruffenach.
- L'enseignement des sciences du cycle 3 au collège, par B. Hennoque et V. Devaux.
- Utiliser des images pour déclencher un questionnement en sciences physiques, par D. Courtillot.
- Reconnaître l'eau parmi plusieurs liquides, par S. Eskenazi et D. Launer.
- Quelques pistes pour la rénovation des programmes de sciences physiques au collège, par C. Balpe.

### N° 886 (2) (juillet/août/septembre 2006)

- Énoncés des concours 2006 : agrégation de sciences physiques, CAPES de sciences physiques (concours externes et internes).

En novembre 2006, le Bup consacrera son n° 288 à l'enseignement des polymères.

- Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur <http://www.udppc.asso.fr>

