



**HAL**  
open science

## Institut Charles Sadron : rapport d'activité (mai 1990 - mai 1992)

– Institut Charles Sadron

► **To cite this version:**

– Institut Charles Sadron. Institut Charles Sadron : rapport d'activité (mai 1990 - mai 1992). 1992. hal-02380625

**HAL Id: hal-02380625**

**<https://hal-lara.archives-ouvertes.fr/hal-02380625>**

Submitted on 26 Nov 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

# **Institut Charles Sadron**

**STRASBOURG**

## **rapport d'activité**

**(mai 1990 - mai 1992)**

*présenté au Comité Scientifique du 9 juillet 1992*

- **C.R.M.:**  
6, rue Boussingault - 67083 STRASBOURG CEDEX - Tél. 88 41 40 00 - Fax 88 41 40 99
- **E.A.H.P.:**  
4, rue Boussingault - 67000 STRASBOURG - Tél. 88 41 65 00 - Fax 88 61 04 62

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION  
ORGANIGRAMME

RAPPORTS SCIENTIFIQUES DES GROUPES :	
CHIMIE	1
PHYSICO-CHIMIE	45
COLLOIDES ET INTERFACES	83
STRUCTURE ET DYNAMIQUE	117
ELABORATION, PROPRIETES ET MISE EN OEUVRE DES MATERIAUX	139
PERSPECTIVES	169
ACTIVITES DES SERVICES COMMUNS	173
ACTIONS DE FORMATION	179
RELATIONS INDUSTRIELLES ET VALORISATION	185
RELATIONS ET COLLABORATIONS SCIENTIFIQUES	193
Liste des publications	209
INDEX DU PERSONNEL	231
Liste des personnes ayant obtenu une these ou un diplome au laboratoire	235

Rassembler, sous un volume restant accessible au lecteur, l'activité sur 4 ans de 70 chercheurs permanents, des ITA qui les secondent et des doctorants qu'ils encadrent, est un exercice difficile qui rend mal compte de la manière dont naissent les initiatives, dont elles se coordonnent et s'organisent autour de projets plus collectifs.

Le rapport d'activité ne peut se réduire à un catalogue de résultats. C'est lui qui légitime auprès de nos autorités de tutelle l'intérêt de réunir en un même lieu un ensemble de compétences et de moyens importants et diversifiés. C'est lui qui doit organiser les facettes souvent trop éclatées de l'activité des équipes en un reflet global qui permette à chacun de mieux prendre conscience du rôle de sa contribution à l'activité d'ensemble et le pousse à renforcer les problématiques collectives du laboratoire. Un rapport par grands projets pluridisciplinaires plutôt que par groupes centrés sur un domaine de compétence conceptuelle et technique pourrait apparaître à cet égard plus parlant. Il nous a cependant paru nécessaire de garder, dans un rapport exhaustif à 4 ans, l'organisation en groupes qui a structuré l'activité des dernières années. En précisant dans chaque domaine la situation du sujet et les objectifs poursuivis, avant l'exposé des résultats et la liste des publications correspondantes, les rapports présentés par les différents responsables de groupe visent à permettre de saisir l'articulation entre les différentes activités ainsi que leur évolution. Il demeure une certaine hétérogénéité, en particulier dans la concision, les textes étant généralement d'autant plus courts que les chercheurs ont su placer leur activité dans une problématique générale à laquelle se rattache un nombre élevé d'opérations de recherches et de publications.

Un certain nombre de thèmes communs à plusieurs groupes peuvent dès à présent être répertoriés :

**\* Les polymères hydrosolubles :**

L'étude du rôle des interactions hydrophiles-hydrophobes et de faibles interactions électrostatiques répulsives dans les propriétés thermodynamiques de solutions de composés modèles fait l'objet d'une collaboration Chimie-Physicochimie. Elle s'étend à la synthèse, à l'étude des associations et des propriétés rhéologiques de copolymères associatifs contenant des séquences hydrophiles et hydrophobes.

### **\* Les mélanges de polymères et les systèmes finement hétérophasés**

constituent un fil directeur pour de nombreuses activités : synthèse de copolymères séquencés pouvant jouer le rôle d'agents interfaciaux, mesure de la tension interfaciale entre polymères fondus, rôle de cette tension dans la rhéologie des mélanges, mélanges modèles polymères-latex, stabilisation de la morphologie des mélanges par réactions superficielles, réalisation de systèmes microhétérophasés par séparation et redissolution spinodale, limitations de la séparation de phase dans les réseaux interpénétrés, caractérisation de la dispersion dans des systèmes finement hétérophasés, propriétés mécaniques et fracture des mélanges de polymères.

### **\* Les surfaces de polymères :**

films épitaxiés sur des surfaces cristallines, films de PTFE orientés déposés par simple frottement, polymérisation de couches de monomères déposés par épitaxie, caractérisation de la surface de films obtenus par coalescence de latex, modifications de surface par plasmas. Le développement des programmes dans ce domaine s'est concrétisé par l'achat d'un microscope à force atomique.

### **\* Les applications des polymères aux problèmes biomédicaux :**

adsorption de polymères aux interfaces solide liquide comme moyen de diminuer les interactions avec le substrat dans le domaine de la dialyse rénale et de la biochromatographie, comme barrière à la surface de l'apatite dans le mécanisme d'attaque de l'émail dentaire ; mécanismes de l'électrophorèse sur gel en champ pulsé ; possibilités liées à l'adsorption de latex porteurs d'anticorps dans la détection de réactions immunologiques.

### **\* Propriétés "électroniques" des polymères conducteurs et de systèmes moléculaires semi conducteurs :**

porteurs de spin et porteurs de charge, effets de dimensionnalité.

Les recouvrements d'intérêt et les collaborations sont particulièrement fortes avec deux autres formations strasbourgeoises :

- l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux (UMR 046), dont le Groupe des Matériaux Organiques issu en partie de l'ICS, y reste encore localisé en raison des retards pris par la construction de son bâtiment d'accueil à Cronembourg (polymères cristaux liquides, réalisation de couches monoorientées par épitaxie, modification de surfaces par plasmas froids)

- le Laboratoire d'Ultrasons et de Dynamique des Fluides Complexes (URA 851) (relations entre la structure et la rhéologie des systèmes surfactant-eau, des microémulsions, des polymères associatifs).

Les collaborations extérieures du laboratoire sont concrétisées :

- à l'échelle nationale par la participation à 6 Groupes de Recherches
- à l'échelle internationale par un nombre croissant de conventions, en particulier dans le cadre des grands programmes de la Communauté Européenne (2 contrats BRITE EURAM en cours, 3 contrats STIMULATION, 2 contrats bilatéraux).

Les conventions de recherche avec l'industrie constituent un pourcentage croissant de nos ressources. Ce sont elles qui assurent la rémunération de la majorité des thésards. Elles participent cependant de manière insuffisante aux recherches en amont de l'application et au cofinancement d'équipements, ce qui limite simultanément les aides que nous pouvons obtenir de la région Alsace.

La compilation des communications orales ou par voie d'affiches à des congrès ou des conférences effectuées par les chercheurs du laboratoire dans les laboratoires publics ou privés, en France ou à l'étranger suffirait à doubler la taille de ce rapport, sans fournir beaucoup d'informations. Nous nous sommes donc limités aux congrès et colloques à l'étranger au cours des deux dernières années. Nous avons par contre fait figurer la liste des séminaires donnés par nos visiteurs, qui témoigne d'une autre manière du rayonnement du laboratoire.

G. WEILL

Juin 1992

CADRES A

CADRES B

ING. & TECHN.

THESARDS & STAGIAIRES

CHIMIE : Responsable J.C. GALIN

J. BROSSAS(Pr)	J.M. CATALA	H. BELLISSENT	IE2
G. CLOUET	Ph. CHAUMONT	C. BLANCK	T3
B. FRANCOIS	Y. FRERE	C. DURAND <sup>0.80</sup>	IE2
E. FRANTA	G. FRIEDMANN	S. GODARD	IR2
J.C. GALIN	M. GALIN	Y. GUILBERT	IR1
P. GRAMAIN	Z. GALLOT	M. JACOB	T2
J. MARCHAL	G. HILD	Ph. LAMPS <sup>1/2</sup>	AI
C. MATHIS	R. KNOESEL	S. RUPPEL	AI s/ct
K. MATYJA-SZEWSKI(Pr)	R. NUFFER	S. ZEHNACKER	IR2
P. REMPP	L. REIBEL		

P. BECCAT (MRES)  
 A. BENKHIRA (BI)<sup>1/2</sup>  
 C. CHOVIINO (MRES)  
 A. DJEBAR (BGE)  
 V. DUFLOS (DRET/ETCA)  
 U. FRANZ (BIetr stag.)  
 D. KAYSER (BI)  
 C. NAVARRO (BI)  
 T. OLINGA (BGE)  
 M. PROBST (CIFRE)  
 D. REIBEL (MRES)  
 L. ROGER (BI)  
 Ph. SCHAAD (BI)  
 G. WIDAWSKI (MRES)

D.E.A.

B. AKRIM  
 S. BAYOUDH  
 B. GRASSL  
 B. SCHMITT

S. AECHTNER (Ct CEE postdoc)  
 H. FREY (BE postdoc)  
 H.J. JUHL (BI postdoc)  
 P. Mc NEILLIS (BI postdoc)  
 Ph. PASCAL (BI postdoc)  
 R. POPIELARZ (ch.ass CBRS)  
 D.H. REIN (B Chateaubr. postdoc)  
 J. SEDLACEK (MRT postdoc)  
 J. TOCHACEK (MRT postdoc)  
 M. ZIGON (CEE postdoc)

PHYSICOCHIMIE : Responsable C. PICOT

J. BASTIDE	G. BEINERT		
H. BENOIT (Pr)	M. DUVAL	L. HERMANN	IE
J. FRANCOIS	P. LUTZ	F. ISEL	AI
Y. GALLOT	P. MARIE	J.P. LINGELSER	IE2
J. HERZ	C. MARQUES	M. MOTTIN	T1
J.F. JOANNY(Pr)	A. MATHIS	A. RAMEAU	IR2
C. PICOT	(J.F. PALIERNE)		
C. STRAZIELLE	M. RAWISO		
	D. SARAZIN		
	F. SCHOSSELER		
	J.G. ZILLIOX		

D.E.A.

S. DEBBAR  
 Y. ROUAULT  
 A. TORK

A. BENKHIRA (BI)<sup>1/2</sup>  
 N. BOUDENNE (BGE)  
 H. HAIDA (MRES)  
 F. KEMPES (MRES)  
 N. LEHSAINI (BGE)  
 S. OULAD-HAMMOUCH (BGE)

F. ROBY (BI)  
 J. WITTMER (STAG.ETR)

W. BINANA-LIMBELE (BIpostdoc)<sup>1/2</sup>  
 M. TURNER (CEE postdoc)  
 S. VALIC (ch ass dét labo Paris)  
 T. VILGIS (Pr Ass)

CADRES ACADRES BING. & TECHN.THESARDS & STAGIAIRESCOLLOIDES-INTERFACES : Responsable R. VAROQUI

F. CANDAU J. DAYANTIS H. LEVY<sub>0,80</sub> IE1  
 Ph. DEJARDIN A. JOHNER J. WIDMAIER AI  
 J. LANG J. SELB A. BAUDOUIN AI  
 E. PEFFERKORN J. STURM  
 P. SCHAAF (Pr)  
 A. SCHMITT (Pr)  
 R. VAROQUI  
 (R. ZANA)I

D.E.A.

O. ANTHONY  
 M. ELJEBARI 1.92  
 V. GRAYER  
 C. HEITZ  
 L. OUALI

E. ALAMI (BE)  
 C. HUGUENARD (MRES)  
 D. JUHUE (BI)  
 N. LALEM (BGE)  
 S. NEYRET (BI)  
 D. RENOUX (CIFRE-PPG)  
 E. RINGENBACH (BI)  
 S. STOLL (MRES)  
 M.J. SUAREZ-FILLOY  
 F. WENDLING (BI)  
 P. WOJTASZCZYK (B.CEE)  
 G. CHAUVETEAU (DR Ass)  
 A. JAECKEL (Pr Ens)<sub>0,20</sub>  
 V. VASKOVA (Ht Niv.CiES)

STRUCTURE ET DYNAMIQUE DES SOLIDES : Responsable B. LOTZ

A. BIEBER(Pr) B. MEURER M. BERNARD IE2  
 J.J. ANDRE N. PARIZEL(MdC) J.P. BEYL IR2  
 E. MARCHAL P. PETIT S. GRAFF IE2  
 B. LOTZ A. THIERRY M. SCHEER IE1  
 P. SPEGT(Pr) P. TUREK(MdC) C. STRAUPE IE2  
 J.C. WITTMANN R. GRAFF IR1  
 G. WEILL(Pr) (Serv.Comm.RMN)

L. HAJJI (BGE)  
 C. HAUBTMANN (MRES)  
 S. KOPP (MRES)  
 L. LOOS (MRES)  
 D. MARING (MRES)  
 S. MEYER (MRES)  
 M. SCHWEYER (MRES)  
 J.L. STANGER (CL<sup>1/2</sup>)  
 S. KEMPF (postd/CEE)  
 Y. SHEN (ch.ass CNRS)  
 H. WACHTEL (B/DRED postdoc)

D.E.A.

M. HENRION



CADRES ACADRES BING. & TECHN.THESARDS & STAGIAIRESELABORATION ET MISE EN OEUVRE DES MATERIAUX : Responsable J. BROSSAS

D. FROELICH (Pr)	L. DANICHER (Mdc)	J. DRUZ	IE2	M. BOUSMINA	(MRES)
J. LADEVEZE "	Y. HOLL "	C. GOETT "		J.Y. CHARMEAU	(BI)
M. LAMBLA "	D. HUILIER (Mdc)	C. LENFANT "		S. DERROUGH	(BI)
R. MULLER "	G. MEYER	R. LUHAHE "		S. ENSENAT (vac. Ct/GR)	
R. SCHIRRER	R. PIXA (Mdc)	T. PITH "		C. GINGREAU	(BI)
J. TERRISSE "T.	STERZYNSKI (Mdc)	F. VADEBOIN "		A. GODART	(BI)
C. WIPPLER "	J.M. WIDMAIER			C. MAIER	(BI)
				R. MESTANZA	(BI)
				T. RIMLINGER	(BI)
				M. SEADAN	(BGE)
				E. SALMON	(BI)

D.E.A.  
inscrits ICS

C. LUAP (op Syst. Macromol.)

SERVICES COMMUNSATELIER DE MECANIQUEATELIER ELECTRONIQUEANALYSE - FRACTION. -MAGASIN

<u>F. FINCK</u> (Resp)	T1	<u>F. WOEHL</u> (Resp)	IR2	<u>M. KEYSER</u> (Resp)	IE1
R. BERSINGER	T1	D. BERGZOLL	T1)	N. HEYBECK	AJT2
(G. EICHLER) 1/2	T1	(J.M. DINCKEL	T1)	(E. KRAEMINGER)	T1
J.G. FAULLUMEL 1/2	T3	A. HALBWACHS	IE2	M.F. PEGUET	T2
A. FAUTH	1/2 IE2	J. ISS	AI	R. ROTH	T3
P. FRIEDMANN	T3	<u>INFORMATIQUE</u>			
J.P. GABEL	1/2 T1				
R. HECHT	T1	A. HELLEBOID	IR2		
G. MAENNEL, ULP,	T1				
P. MARTIN	1/2 T1				

DIRECTIONS/DIRECTION & SERV. FINANCIERSADMINISTRATION & SERV. GENERAUX

G. WEILL Pr.	J.P. ROTH	DR2	<u>R. ERB</u> (Resp)	IE2
D. GASS AAR1	V. JACOB	SAR1	N. PERCHERON	SAR1
	Ph. CHOFFEL	AJA2	R. BERTRAND	T3
	M.M. NOPPER	SAR2	M. FINCK <sub>80x</sub>	AJT2

SECRETARIATS SCIENTIFIQUES

A. BOUET	SAR3
C. NAUD	AJA2
S. ROESSER	SAR1

I. HEYBECK	T1
T. HEYBECK	AJT1
P. ROLLET	AJT2
M. ROTH	AJT2
S. STOETZEL	AJT2

BIBLIOTHEQUE

B. GIRARD	IE2
L. HINSCHBERGER	T1

## TALBE DES MATIERES DES THEMES SCIENTIFIQUES

<b>CHIMIE. Responsable : J.C. Galin</b>	<b>1</b>
I) Ingénierie macromoléculaire. Macromolécules Modèles	4
II) Polymères fonctionnels et fonctionnalisés	18
III) Stabilisation des polymères	41
<b>PHYSICO-CHIMIE. Responsable : Cl. Picot</b>	<b>45</b>
I) Thermodynamique des polymères	48
II) Gels et réseaux	62
III) Diffusion de rayonnement (RX, neutrons, lumière) déformation à l'échelle moléculaire et systèmes finement hétérophasés	72
IV) Théorie	75
<b>COLLOIDES ET INTERFACES. Responsable : R. Varoqui</b>	<b>83</b>
I) Colloïdes d'association	86
II) Particules colloïdales	101
III) Adsorption des polymères synthétiques et biologiques aux interfaces solides/liquides	107
IV) Matériaux biocompatibles. Processus de séparation de biopolymères	112
<b>STRUCTURE ET DYNAMIQUE. Responsable : B. Lotz</b>	<b>117</b>
I) Structure, morphologie et interactions moléculaires des polymères	119
II) Dynamique des polymères à l'état solide	126
III) Semi-conducteurs et conducteurs moléculaires	131
<b>ELABORATION, PROPRIETES ET MISE EN OEUVRE DES MATERIAUX. Responsable : J. Brossas</b>	<b>139</b>
I) Synthèse et modification chimique des matériaux polymères	141
II) Rhéologie	152
III) Propriétés mécaniques à l'état solide	157
IV) Mise en oeuvre	164

**CHIMIE**

# CHIMIE

## Chercheurs permanents

G. CLOUET  
B. FRANCOIS  
E. FRANTA  
J.C. GALIN  
Ph. GRAMAIN  
J. MARCHAL  
C. MATHIS  
P. REMPP

J.M. CATALA  
Ph. CHAUMONT  
F. CLOUET (dép.31.12.91)  
C. CROUZET (dép.31.12.91)  
Y. FRERE  
G. FRIEDMANN  
M. GALIN  
Z. GALLOT  
Y. GNANOU (dép. 31.8.91)  
G. HILD  
R. KNOESEL  
R. NUFFER  
L. REIBEL

## Professeurs invités, stagiaires postdoctoraux et thésards

Prof. C. MATYJASZEWSKI  
Prof. C. TSITISLIANIS

S. AECHTNER  
E. ANDRE  
P. BECCAT  
M. BELBACHIR  
A. BIEGLE  
C. CHOVINO  
P. CORPART-MONTI  
A. DJEBAR  
V. DUFLOT  
M. EHRMANN  
R. FAVIER  
M.L. FORTIN-PUJOL  
U. FRANZ  
H. FREY  
D. GESBERT  
D. GRESZTA  
S.A. HAQUE  
C. HUG  
H.J. JÜHL  
D. KAYSER

F. LAGARDE  
O.MANNIVANAN  
N. MOUGIN  
C. NAVARRO  
D. NAVARRO  
P.Mc.NEILLIS  
T. OLINGA  
P. PASCAL  
R. POPIELARD  
L. PORRET  
R. PRAT  
M. PROBST  
D. REIBEL  
D. REIN  
M. C. RICHOU-LEGROS  
L. ROGER  
J. SEDLACEK  
M.K. SHI  
U. STALMACH  
G. WIDAWSKI

Au cours des deux dernières années le Groupe "CHIMIE" de l'Institut Charles Sadron a rassemblé de dix neuf à vingt deux chercheurs permanents dont les activités s'organisent essentiellement autour de trois thèmes majeurs :

### **I - Ingénierie macromoléculaire, Macromolécules-modèles**

### **II - Polymères fonctionnels et fonctionnalisés**

### **III - Stabilisation des polymères**

Cette classification, nécessairement quelque peu arbitraire, n'implique aucune frontière imperméable entre ces thèmes : de nombreux chercheurs contribuent à plusieurs d'entre eux, et une opération de recherche peut évoluer naturellement de l'un à l'autre en fonction de son état d'avancement (cf. II.1 : Polymères conducteurs électroniques par exemple). Les travaux se caractérisent essentiellement :

#### **a) Par une forte multidisciplinarité**

Les opérations de recherche vont de l'étude fondamentale des mécanismes réactionnels de polymérisation, de modification chimique ou de dégradation des polymères à la caractérisation physicochimique et structurale puis à l'étude des propriétés spécifiques des matériaux synthétisés (cf. II, en particulier). La chimie "moléculaire" - corrélations structure-propriétés à l'échelle moléculaire - conserve une grande importance, mais les aspects "chimie des matériaux", qui prennent nécessairement en compte des paramètres plus complexes, comme les caractéristiques morphologiques, ne sont pas négligés pour autant (cf. II.9 -Modification des surfaces des polymères par plasmas froids, par exemple).

#### **b) Par une large ouverture vers des problèmes fortement finalisés**

A ce titre, la majorité des opérations de recherche bénéficie d'un support financier extérieur (contrats industriels, européens, etc. ...) d'ailleurs indispensable au bon fonctionnement du Groupe. Jusqu'à présent les collaborations multiples avec le secteur industriel se sont réalisées dans des conditions globalement satisfaisantes.

Au sein de l'Institut Charles Sadron, le Groupe "CHIMIE" dispose d'une large autonomie quant à sa thématique propre. Il joue parfois le rôle moteur dans des opérations transverses inter-groupes "institutionnalisées" (Action "Polymères Hydrosolubles") ou non (cf. II.3-Matériaux macromoléculaires zwitterioniques, par exemple), et s'avère également un partenaire recherché lors de multiples collaborations extérieures (cf. II.7 - Hydroxyapatite : mécanismes de dissolution et polymères inhibiteurs, par exemple).

Les travaux résumés ci-dessous offrent un panorama complet de l'activité scientifique du Groupe "CHIMIE".

## I. INGENIERIE MACROMOLECULAIRE MACROMOLECULES-MODELES

Cette thématique recouvre tout un ensemble d'opérations de recherche essentiellement chimiques partageant comme dénominateur commun le concept de "polymères-modèles" : contrôle aussi poussé que possible de l'ensemble des paramètres moléculaires (forme, taille, composition, etc. ...) caractéristiques des macromolécules synthétisées. Dans la plupart des cas, c'est la maîtrise de l'architecture à grande échelle (copolymères séquencées et greffés, topologie des réseaux) ou d'une forme particulière (polymères en étoile) qui est essentiellement recherchée; les monomères usuels (styrène, diènes, acrylates et méthacrylates d'alkyle, oxyde d'éthylène, etc. ...) constituent donc les matières premières de base, l'utilisation d'autres monomères demeurant l'exception ( $S_8$ , par exemple, cf. I.2).

Les études visent trois objectifs complémentaires :

- a) l'approfondissement des connaissances des mécanismes réactionnels de polymérisation et de polycondensation.
- b) la synthèse de "polymères modèles" supports de tests expérimentaux des théories du comportement des polymères en solution ou en phase condensée (propriétés morphologiques et hydrodynamiques des étoiles-copolymères en solution diluée, séparation de phase en masse, etc. ...),
- c) la synthèse de nouveaux matériaux à fonction bien finalisée et l'étude de leurs propriétés spécifiques, en particulier dans le domaine des copolymères séquencés (copolymères amphiphiles comme tension actifs macromoléculaires, élastomères thermoplastiques, etc. ...),

Les études mécanistiques relevant du premier volet a) se révèlent le plus souvent indispensables au développement des techniques de synthèse efficaces et ne peuvent être menées à bon terme que par une combinaison étroite d'approches chimiques classiques (cinétique, spectrométries ...), de caractérisation structurale détaillée des produits obtenus, voire d'évolution physique du milieu réactionnel (cf. transition sol-gel).

Les opérations de recherche brièvement décrites ci-dessous illustrent le degré de maîtrise et de souplesse atteint par l'"ingénierie macromoléculaire" dans la synthèse de polymères-modèles au moyen des trois grandes méthodes de la chimie macromoléculaire : *polymérisation radicalaire, polymérisation ionique et polycondensation.*

## **I.1. POLYMERISATION ANIONIQUE : COPOLYMERES SEQUENCES ET EN ETOILES**

**P. Rempp, G. Hild, Y. Gnanou (jusqu'au 1.8.1991)**

**Situation générale du sujet :** Depuis les travaux de M. Szwarc, la polymérisation anionique dite "vivante" s'est fermement établie comme la méthode de choix pour la synthèse de polymères-modèles les plus variés, tout au moins pour un certain nombre de monomères. Malgré son ancienneté, ses possibilités sont loin d'être épuisées et elle garde tout son intérêt à un double titre de : réaction modèle pour l'étude fondamentale et plus générale de la réactivité des espèces anioniques, et outil de synthèse aux performances rarement dépassées.

**Objectifs :** Ils concernent essentiellement l'étude mécanistique de la polymérisation anionique a) des lactames, b) de l'acrylate de t.butyle; et la synthèse de polymères-modèles : copolymères séquencés et en étoile, en particulier à séquences poly(anionique).

**Résultats :**

### **I 1.1. Homopolymérisation anionique de l'acrylate de t.butyle (tBA)**

**Y. Gnanou, P. Rempp**

**Collaboration avec J. Klein et C. Tsitsilianis**

La polymérisation anionique "vivante" de l'acrylate de t.butyle (tBA) (Teyssié : THF,  $t \leq -30^\circ\text{C}$ ,  $\varphi_2\text{CHLi}$ ), a été optimisée ( $[\text{LiCl}]/[\varphi_2\text{CHLi}] = 10$ ) pour conduire à des chaînes linaires de masse moléculaire élevée et de faible polydispersité <sup>1)</sup> :  $M_w \leq 5.10^5$ ,  $M_w/M_n \approx 1.15$ . Cette polymérisation constitue l'étape clé dans la stratégie de synthèse de copolymères séquencés amphiphiles à séquence poly(électrolyte) anionique : acide poly(acrylique) obtenu par hydrolyse acide sélective et quantitative des séquences PtBA du copolymère précurseur : cf. I.1.2.2. La même technique anionique suivie de fonctionnalisation des chaînes vivantes conduit à l'obtention de macromonomères tBA de structure parfaitement contrôlée <sup>2)</sup>.



## I 1.2. Copolymères séquencés

### I.1.2.1. Séquencés poly(caprolactame)-poly(diméthylsiloxane) (PC - PDMS)

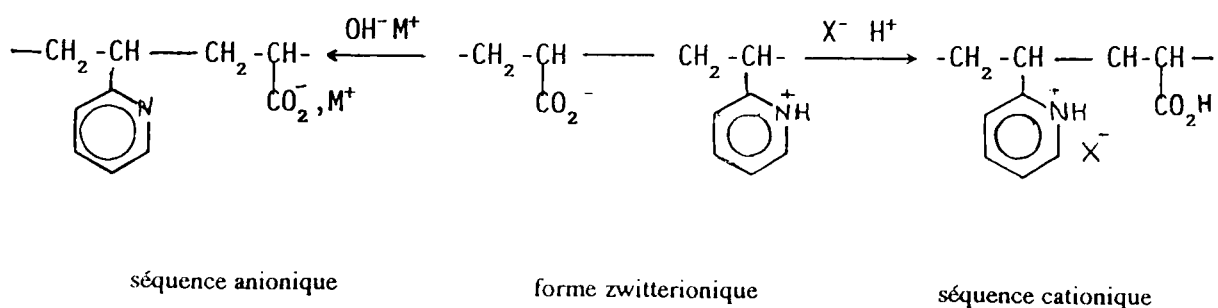
Y. Gnanou, P. Rempp

Ces matériaux associant une séquence cristalline rigide ( $T_f = 210^\circ\text{C}$ ) à une séquence amorphe très souple ( $T_g = -120^\circ\text{C}$ ) présentent un double intérêt en tant qu'élastomères thermoplastiques et additifs pour polyamides (obtention de "polyamides-choc"). Les procédés classiques de polymérisation anionique des lactames ne peuvent être directement transposés au système étudié par suite de la dégradation simultanée de la chaîne PDMS. Ont été menées à bon terme (thèse N. Mouglin, contrat Rhône-Poulenc) : a) la mise au point de nouveaux amorceurs du type  $\text{NaAlH}_2(\text{OR})_2$  opérant simultanément la déprotonation et la réduction du lactame, et inertes vis-à-vis de la chaîne PDMS <sup>3)</sup>; b) l'étude mécanistique complète de cette polymérisation du caprolactame en présence d'acyllactame; c) la préparation des copolymères séquencés recherchés.

### I.1.2.2. Copolymères séquencés amphiphiles

Y. Gnanou, P. Rempp

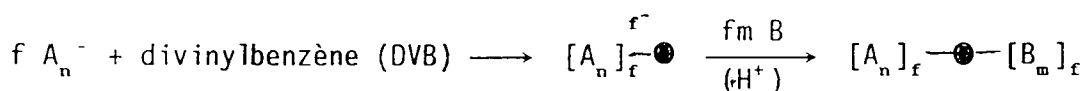
Leur intérêt réside dans leurs caractéristiques de tensio-actifs macromoléculaires. Ces travaux ont porté sur la synthèse et caractérisation de trois types de copolymères : a) non-ioniques : triséquencés PDMS-poly(oxyéthylène)-PDMS téléchéliques <sup>4)</sup>; b) à séquence potentielle anionique poly(acrylate) (cf I.1.1) : séquencés poly(styrène) ou poly(méthacrylate de méthyle)-poly(acrylate de t.butyle) <sup>5)</sup>; c) ampholytes dérivant de copolymères séquencés poly(2-vinylpyridine)-poly(acrylate de t.butyle) .



### I.1.3. Polymères et copolymères en étoile

**P. Rempp**      **Collaboration avec P. Lutz, C. Tsitsilianis, D. Rein**

Les méthodes anioniques classiques de synthèse de polymères en étoile, méthodes dites "arm-first" (a) et "core-first" (b) ne sont applicables qu'à un nombre limité de systèmes (a), ne permettent pas la fonctionnalisation terminale des branches (a) et peuvent conduire à des polymères fortement polydispersés (b). Un procédé anionique original à trois étapes successives a été mis au point pour la synthèse de "doubles étoiles" comportant sensiblement le même nombre de branches de polymères de deux types différents dont on peut moduler la longueur relative<sup>6-8</sup>). Le schéma réactionnel peut être illustré comme suit :



où      ● est le nodule réticulé DVB de l'étoile;  
 $M_n(A_n \text{ ou } B_m)$  de  $10^3$  à  $2 \cdot 10^4$ ;  $f \approx 5-30$ .

Cette méthode a été appliquée à la préparation de toute une série de copolymères amphiphiles (ou potentiellement amphiphiles) ioniques ou non-ioniques : systèmes styrène/DVB/oxyde d'éthylène ou vinyl-2 pyridine (2VP) (précurseur de branches cationiques) ou acrylate de t.butyle (tBA) (précurseur de branches anioniques); système styrène/DVB/2VP puis tBA (précurseur de branches séquencées ampholytes ou zwitterioniques, cf. I.1.2.2). Ces étoiles amphiphiles pourraient constituer des supports originaux pour des études de chimie-physique colloïdale (micellisation, adsorption); dans le cas de branches POE elles font l'objet d'une collaboration avec le Professeur E.W. Merrill (MIT, Cambridge, USA) dans le domaine biomédical.

1) J.W. Klein, Y. Gnanou, P. Rempp. *Polymer Bull.* 24, 39 (1990)

"Synthesis of high molecular weight poly(tert-butyl acrylate)"

2) K. Antolin, J.Ph. Lamps, Y. Gnanou, P. Rempp. *Polymer*, 31, 967 (1990)

"Synthesis of poly(tert-butyl acrylate) macromonomers"

3) N. Mougín, C. Veith, R.E. Cohen, Y. Gnanou,

*Macromolecules*, 25, 2004 (1992)

"Anionic polymerization of lactams in the presence of metaldialkoxyaluminium hydrides : presentation of a new mechanism"

4) E. Gérard, Y. Gnanou, P. Rempp. *Polymer. Commun.* 31, 77 (1990)

"Synthesis of telechelic dimethylsiloxane-ethylene oxide-dimethylsiloxane triblock copolymers"

- 5) J. Klein, J.Ph. Lamps, Y. Gnanou, P. Rempp. *Polymer*, 32, 2279 (1991)  
 "Synthesis and characterization of block copolymers containing poly(t.butyl acrylate) blocks"
- 6) C. Tsitsilianis, Ph. Chaumont, P. Rempp. *Makromol.Chem.*, 191, 2309 (1990)  
 "Synthesis and characterization of hetero-arm star copolymers"
- 7) C. Tsitsilianis, S. Graff, P. Rempp. *Europ.Polym.J.* 27, 243 (1991)  
 "Hetero-arm star copolymers with potentially ionogenic branches"
- 8) C. Tsitsilianis, P. Lutz, S. Graff, J.Ph. Lamps, P. Rempp  
*Macromolecules*, 24, 5897 (1991)  
 "Core-first synthesis of star polymers with potentially ionogenic branches"

## I.2. SYNTHÈSE ANIONIQUE EN UNE ÉTAPE D'OLIGOMÈRES DIFONCTIONNELS OU DE POLYCONDENSATS CONTENANT DES HÉTÉROATOMES

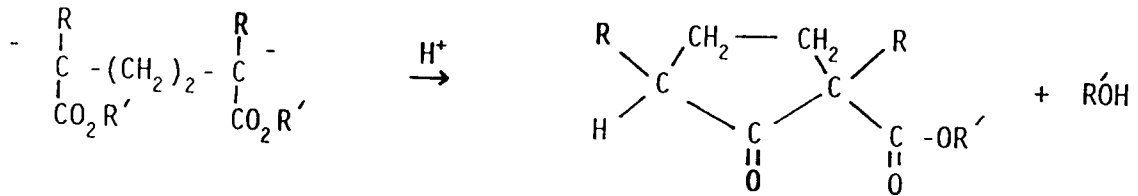
**J.M. Catala**

**Situation générale :** L'obtention d'oligomères  $\alpha,\omega$ -difonctionnels ou de polycondensats contenant des hétéroatomes tels que le soufre par voie anionique classique implique une étape de fonctionnalisation distincte et présente deux inconvénients majeurs : présence en fin de réaction d'une quantité importante du composé issu de l'amorceur organométallique agissant par transfert électronique et limitation stricte des monomères utilisables à ceux conduisant à un carbanion stable dans le temps. D'où l'intérêt d'un nouveau procédé mettant en jeu simultanément dans le même milieu réactionnel monomère, amorceur (un métal alcalin) et agent de fonctionnalisation.

**Objectifs :** Etude de la synthèse de polymères poly(sulfure) à partir de soufre, d'un métal alcalin (sodium ou lithium) et de monomères réputés "instables" en polymérisation anionique : les acrylates et les méthacrylates d'alkyle. Mise en évidence et élucidation des réactions secondaires. Test des polymères comme précurseurs de matériaux barrière à la vapeur d'eau.

**Résultats :** Les études cinétiques effectuées dans le cadre de la thèse de M. Clauss, ont mis en évidence l'influence de la structure du groupement ester R' et de la nature des espèces actives (paire d'ions, ions libres) sur les réactions d'amorçage, de propagation et de désactivation. Les différentes équations cinétiques établies permettent de contrôler le degré de polymérisation moyen de la séquence organique <sup>1)</sup>. La formation d'alcool, due à l'attaque nucléophile des groupements esters par les carbanions formés, a été quantifiée et reliée à la structure du monomère ainsi qu'à la nature des espèces actives : elle est fonction décroissante de l'encombrement stérique des groupements alkyle R et R' du monomère. En outre la formation systématique dès l'étape d'amorçage d'une cyclopentanone portant en  $\beta$  une fonction ester quelque soit le monomère utilisé <sup>2)</sup> implique

que tout amorçage de monomères acryliques par transfert électronique s'accompagne d'une perte en centre actif.



1) J.M. Catala, M. Clauss. *Macromolecules*, 24, 2663 (1991)

"Anionic synthesis of poly(sulfide) oligomers from elemental sulphur and methacrylic esters"

2) J.M. Catala, M. Clauss. *Makromol.Chem.* (sous presse)

Side reactions during initiation step of methacrylic esters by electron transfer"

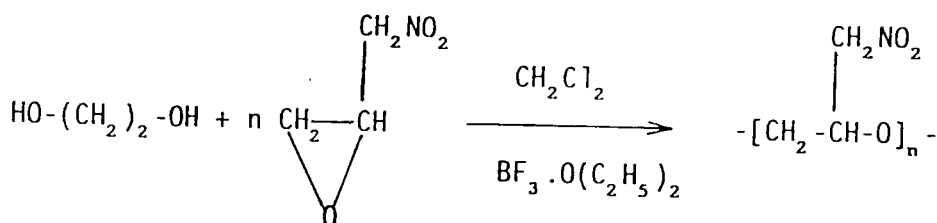
### I.3. POLYMERISATION CATIONIQUE PAR OUVERTURE DE CYCLES

E. Franta, L. Reibel

**Situation générale du sujet :** Intervenue immédiatement après les succès obtenus en polymérisation anionique (M.Szwarc), la polymérisation cationique "vivante" par ouverture de cycles occupe une place particulière dans le développement des molécules modèles : ainsi certains monomères cycliques oxygénés (THF ...) ou aminés (aziridines N-substituées) ont-ils pu être polymérisés en macromolécules "sur mesure". Cependant beaucoup de monomères, en particulier du type oxirane substitué ou acétal, donnent lieu à des réactions parasites source de grandes quantités de cycles (quelquefois 100%) et restent donc inutilisables à des fins d'ingénierie macromoléculaire. La polymérisation "par monomère activé" utilisant un amorceur du type diol et un catalyseur du type acide de Lewis a déjà permis l'obtention de polymères téléchéliques  $\alpha,\omega$ -dihydroxylés de masse moléculaire contrôlée, en absence de cycles, ouvrant ainsi de nouvelles possibilités de synthèse : cas du dioxolanne-1,3, largement étudié au laboratoire (hydrogels-modèles<sup>2753</sup>), copolymères séquencés<sup>2754</sup>). Son extension à d'autres hétérocycles oxygénés constitue une thématique d'intérêt certain à la fois sur les plans des mécanismes réactionnels et de la synthèse macromoléculaire.

**Objectif :** Le but poursuivi est l'étude approfondie de la polymérisation cationique de l'époxy-1,2-nitro-3-propane (ENP), représentatif des oxiranes substitués et d'intérêt technologique reconnu.

## Résultats :



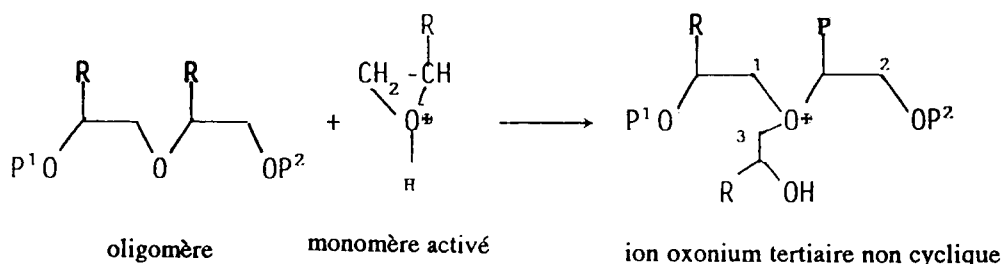
La polymérisation cationique de l'ENP, étudiée dans le cadre de la thèse de F. Lagarde (contrat DRET), est particulièrement complexe et présente trois caractéristiques essentielles :

a) les deux premières étapes se produisent en l'absence complète de cycles, strictement selon le mécanisme par monomère activé dont l'attaque régiosélective conduit exclusivement à la formation d'hydroxyles secondaires <sup>1)</sup>.

b) les étapes ultérieures font apparaître <sup>2)</sup> : des oligomères ne contenant par l'amorceur, une concentration en hydroxyle supérieure (250%) à la concentration initiale en éthylène glycol, la formation d'hydroxyles primaires et secondaires.

c) les masses moléculaires obtenues ne dépassent jamais 500 quelles que soient les conditions expérimentales.

L'analyse mécanistique du système <sup>3)</sup> (cinétique, désactivation par des agents chromophores, analyses structurales des polymères) a montré qu'au delà d'une masse moléculaire critique des oligomères de 350, la propagation par monomère activé entre en compétition avec un deuxième mécanisme amenant la formation d'ions oxonium tertiaires non cycliques :



Ces derniers sont détruits au moment de la désactivation nucléophile par réaction en position 1, 2 ou 3 provoquant, d'une part, la chute de la masse moléculaire des oligomères présents et, d'autre part, la formation d'hydroxyles supplémentaires, de type primaire en particulier.

Ce type de comportement n'est sans doute pas limité à l'ENP et devrait permettre d'expliquer les résultats obtenus par d'autres auteurs avec l'épichlorhydrine et l'oxyde de propylène (limitation de la masse moléculaire des polymères téléchéliques à des valeurs < 2500).

**Perspectives** : Elles concernent essentiellement le dioxolane-1,3 (DXL) dont la polymérisation cationique est parfaitement maîtrisée au laboratoire (cf. synthèse récente de poly(1,3-dioxolane fonctionnalisé <sup>4)</sup>). Les travaux devraient se développer selon deux axes distincts dans le cadre d'une thématique "Polymères amphiphiles" (groupe de recherches transverses HYDROPOL) :

- a) synthèse en une seule étape de détergents non ioniques associant une séquence hydrophile poly(DXL) à des chaînes perfluorées,
- b) copolymères éther-acétal à HLB variable : influence des facteurs composition et distribution des unités hydrophiles et hydrophobes sur les propriétés spécifiques.

---

1) F. Lagarde, L. Reibel, E. Franta. Makromol.Chem. 193 , 1087 (1992)

"Cationic polymerization of epoxy-1,2-nitro-3-propane in the presence of ethylene glycol. I. Lower oligodiols obtained according to the activated monomer mechanism"

2) F. Lagarde, L. Reibel, E. Franta. Makromol.Chem. 193, 1099 (1992)

"Cationic polymerization ... II - Higher oligodiols, discrepancies with the activated monomer mechanism"

3) F. Lagarde, L. Reibel, E. Franta. Makromol.Chem. 193, 1109 (1992)

"Cationic polymerization ... III - Determination of the mechanism"

4) E. Franta, P. Kubisa, S. Ould Kada, L. Reibel. Makromol.Chem. (Macromol.Symp.) (1992) (sous presse)

"Synthesis of functionalized poly(1,3-dioxolane)"

#### I.4. COPOLYMERES SEQUENCES PAR VOIE RADICALAIRE

**G. Clouet, Ph. Chaumont**

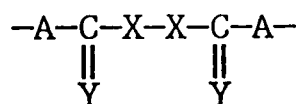
**Situation générale du sujet** : Bien que les disulfures de thiurame aient été utilisés pour introduire des fonctions dithiocarbamates aux extrémités des chaînes, leur potentiel pour la synthèse de copolymères n'avait pas été perçu.

A l'ICS, nous avons utilisé l'aptitude des disulfures de thiurame à se comporter comme des Iniferters thermiques, dans le but de préparer des polymères  $\alpha,\omega$  difonctionnels <sup>(1)</sup> et des copolymères à blocs <sup>(2,3)</sup>. Récemment, nous avons démontré son aptitude à la préparation de copolymères de type condensation-addition tri- et multiblocs <sup>(4)</sup>.

A notre connaissance, nous n'avons pas encore relevé de publications provenant d'un autre laboratoire sur ce sujet.

**Objectifs :** Nos objectifs sont les suivants :

1) Etudier et développer de nouveaux groupes susceptibles de présenter un comportement analogue sinon voisin des disulfures de thiurame. Leur formule générale peut s'écrire :



Dans le cas des disulfures de thiurame A=N et X=Y=S il est possible d'envisager toute une multitude de combinaisons.

Réactifs A	CS <sub>2</sub>	COS	CO <sub>2</sub>
$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{---NH} \end{array}$	$\begin{array}{c} >\text{N---C---S---S---C---N< } \\ \quad \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \quad \text{S} \qquad \qquad \text{S} \\ \qquad \qquad \qquad 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} >\text{N---C---S---S---C---N< } \\ \quad \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \quad \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \qquad 2 \end{array}$	$\begin{array}{c} >\text{N---C---O---O---C---N< } \\ \quad \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \quad \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \qquad 3 \end{array}$
---OH	$\begin{array}{c} \text{---O---C---S---S---C---O---} \\ \quad \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \quad \text{S} \qquad \qquad \text{S} \\ \qquad \qquad \qquad 4 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---O---C---S---S---C---O---} \\ \quad \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \quad \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \qquad 5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---O---C---O---O---C---O---} \\ \quad \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \quad \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \qquad 6 \end{array}$

Certains de ces composés sont déjà connus comme les peroxy dicarbonates (6), les xanthates (4) ; d'autres comme les disulfures de bis(carbamyles di N-substitués) (2) ne font l'objet que de quelques publications de la part de chimistes organiciens. Ils n'ont jamais été étudiés en polymérisation.

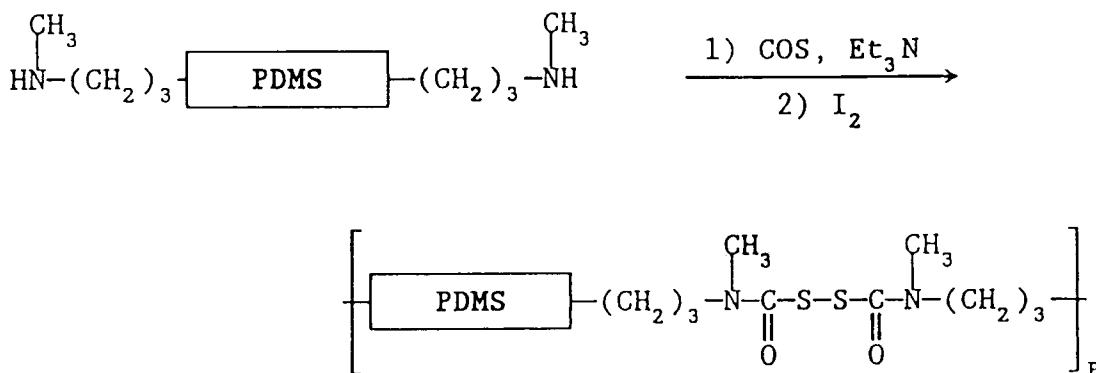
2) Trouver une technique permettant par l'intermédiaire des iniferters de réaliser des copolymères triséquencés possédant une séquence centrale acrylique. En effet, les radicaux thiuryl provenant de la décomposition thermique des disulfures de thiurame n'amorcent pas les monomères tels que les acrylates d'alkyle. Il nous est donc impossible de préparer directement un copolymère triséquencé de type "dur-mou-dur" ou "hydrophile-hydrophobe-hydrophile" avec une séquence centrale polyacrylique.

Résultats :

#### I.4.1. Préparation et utilisation de nouveaux macro- et polyinifères pour la synthèse de copolymères séquencés

(Ces travaux font l'objet de la thèse de Mr Dominique Kayser : Rhône-Poulenc)

Concernant le premier des objectifs, nous avons commencé à étudier les disulfures de bis(carbamide di-N-substitués). Dans ce but, nous avons préparé des poly(diméthylsiloxanes) (PDMS) mono- et diaminés que nous avons fait réagir avec de l'oxysulfure de carbone (COS)<sup>(5)</sup> à la place du disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>)<sup>(6,7)</sup> utilisé dans la synthèse des inifères.



Nous avons étudié la cinétique de polymérisation de monomères vinyliques en présence de ces PDMS renfermant 1 ou p groupes disulfures de bis(carbamide di-N-substitués) et les avons comparés à celle obtenue pour les mêmes polymères contenant 1 ou p groupes de disulfures de thiurame.

Alors que dans le cas des thiurames les températures classiques de polymérisation étaient comprises entre 70 et 90°C, dans le cas des bis(carbamide) elles se situent entre 100 et 140°C. Entre 100 et 120°C les bis(carbamide) ne donnent pas lieu à des réactions de terminaison et ont un comportement d'inifère. Bien que des réactions de terminaison par les radicaux primaires issus de la décomposition thermique des bis(carbamide) apparaissent aux températures supérieures, elles restent relativement faibles et n'affectent pratiquement pas la cinétique de polymérisation.

L'énergie d'activation de la réaction de transfert des deux groupes (thiurame et biscarbamide) a été mesurée égale à 67 KJ/mole avec le MMA et 82KJ/mole avec le styrène. Ils ont donc un comportement identique vis-à-vis de la réaction de transfert.

En conclusion, la différence essentielle qui caractérise ces deux familles de composés



réside en la quasi-absence des réactions de terminaison. Dans le cas des disulfures de thiurame le radical est localisé sur un atome de soufre (RC(S)S.) sa réactivité est faible et il participera aussi bien à des réactions de terminaison qu'à des réactions d'amorçage. Dans le cas des disulfures de bis(carbamyle) le radical est localisé de préférence sur l'atome d'oxygène plus électronégatif que le soufre. Le radical (RC(S)O.) a une réactivité très grande et aura tendance à s'ajouter rapidement sur la double liaison d'un monomère plutôt que donner lieu à des réactions de terminaison. Il faut que la concentration en radicaux (RC(S)O.) devienne très importante pour mettre en évidence des réactions de terminaison.

Ces nouveaux **macroinifères** et **polyinifères** sont donc des composés très intéressants pour la préparation de copolymères tri- et multiséquencés par voie radicalaire.

#### **I.4.2. Synthèses et caractérisation de copolymères triséquencés de type "dur-mou-dur" et de copolymères amphiphiles "hydrophile-hydrophobe-hydrophile", étude de leur comportement autoassociatif.**

(Ces travaux font l'objet de la thèse de Mlle M. C. Richou-Legros, Cray-Valley)

La littérature, comme notre propre expérience, nous a montré que les radicaux thiurils (RC(S)S.) n'avait pas une réactivité suffisante pour amorcer les monomères acryliques. Nous n'avons pas encore vérifié s'il en était de même pour les radicaux bis(carbamyles). Depuis que nous travaillons avec les Iniferters, nous avons été confrontés au problème de l'impossibilité de polymériser en leur présence certains monomères tels que les acrylates, l'acétate de vinyle ....(monomères ayant une constante de polymérisation:  $k_p$  élevée aux températures de polymérisation considérées). Nous avons développé une "nouvelle" méthode de polymérisation pour résoudre ce problème. La technique repose sur l'utilisation d'un comonomère de type méthacrylique ( $M_2$ ) dont le rôle principal est de participer à la réaction d'amorçage, ce qui ne peut être le cas des monomères acryliques ( $M_1$ ). Cette étape étant réalisée, le mécanisme pourra être décrit en termes de copolymérisation statistique. La microstructure du polymère dépendra des rapports de réactivité,  $r_1$  et  $r_2$ , et de la concentration des deux monomères  $M_1$  et  $M_2$ .

L'un des objectifs étant de copolymériser un monomère donnant lieu à une séquence "molle" (acrylate) en présence d'un macroinifertère à séquences "dures" (PMMA ou PS) de manière à obtenir un copolymère triséquencé de type dur-mou-dur. Afin de conserver le caractère mou de la séquence centrale, il est nécessaire de favoriser le taux d'incorporation du monomère  $M_1$  ( $F_1$ ) par rapport à celui du monomère  $M_2$  ( $F_2$ ) dans le copolymère.

Une étude théorique, basée sur l'équation de Meyer et Lowry, a été réalisée pour modéliser la microstructure du copolymère statistique de la séquence centrale. Elle nous a révélé que le taux du monomère  $M_2$  par rapport au monomère  $M_1$  incorporé dans le copolymère croît rapidement avec la fraction molaire initiale  $f_2$  du monomère dans le mélange réactionnel. Il est donc nécessaire que cette fraction  $f_2$  soit la plus faible possible. Or, les acrylates ont une probabilité, de donner lieu à des réactions de terminaison avec des radicaux thiurys, d'autant plus grande que la concentration en monomère  $M_2$  est faible. Comme cette dernière est choisie la plus faible possible et qu'elle diminue rapidement aussi avec le degré d'avancement de la réaction, il est nécessaire d'alimenter le milieu réactionnel en monomère  $M_2$  au cours de la polymérisation.

A partir d'un macroiniferté à séquences PMMA, nous avons polymérisé de l'acrylate de butyle (ABu) en présence de différents comonomères  $M_2$  : MMA, styrène et éthyl-2 hexylméthacrylate ( $E_2$ HMA). Quel que soit le comonomère  $M_2$ , nous avons obtenu des copolymères PMMA-P(ABu-s- $M_2$ )-PMMA dont les teneurs en ABu recouvrent un large domaine: de 10 à 85 % en moles du copolymère total. Les masses moléculaires en nombre de ces copolymères varient de 60 000 à 200 000 .

L'analyse de ces copolymères (exempts d'homopolymère) par DSC montre la présence de deux  $T_g$ , un caractéristique de la séquence "molle", l'autre d'une séquence "dure". Pour une même fraction initiale  $f_2=0.1$  de comonomère  $M_2$  les températures de transition vitreuse de la séquence "molle" sont :

$T_g = -14^\circ\text{C}$  avec le styrène (qui représente 30% de la séquence centrale)

$T_g = -22^\circ\text{C}$  avec le MMA (qui représente 25% de la séquence centrale)

$T_g = -43^\circ\text{C}$  avec l' $E_2$ HMA (qui représente 10% de la séquence centrale).

Nous avons donc mis au point une technique permettant de polymériser des acrylates d'alkyle en présence de groupements disulfures de thiurame, précurseurs réputés inactifs pour de telles réactions. Cette méthode, reposant sur l'introduction d'un comonomère dont le rôle principal est d'amorcer la polymérisation, peut également être appliqué à la polymérisation d'acide acrylique par les même précurseurs afin d'obtenir des copolymères à séquences "hydrophile-hydrophobe-hydrophile"<sup>(8)</sup>.

En collaboration avec l'équipe de Jeanne François, nous avons étudié le caractère auto-associatif de ces copolymères amphiphiles. Deux copolymères ont été examinés: les deux avait une séquence hydrophobe constitué par un polystyrène de masse  $M_n=500$ . La séquence hydrophile avait une masse égale à 14 000 ou à 24 000. Pour ces deux

copolymères nous avons observé que la viscosité des solutions de ces copolymères amphiphiles en milieu latex était nettement plus élevée que celle obtenue, sans latex, en milieu aqueux tamponné à  $\text{pH}=9$ . Ces copolymères sont donc bien des épaississants. Si ces résultats sont encourageants, ils n'ont pas été optimisés. Aussi, nous envisageons, entre autres, d'examiner l'influence relative des longueurs des séquences hydrophiles sur les interactions entre les séquences hydrophobes, en faisant varier la nature de la séquence hydrophile (ionique ou non).....

**Perspectives :** Poursuite de l'étude de nouveaux groupes susceptibles d'avoir un comportement similaire aux disulfures de thiurame (Etude Post-Doctorale de Roman Popielarz: poste rose CNRS, et de l'étude Post-Doctorale de Hans-Jurgen Julh : Atochem)

Réalisation de copolymères thermoplastiques résistants aux chocs, étude de la microscopie des mélanges (Travaux de la thèse de Mlle Laurence Roger aidée par Sylvie Ruppel : technicienne Atochem).

Mise au point de nouveaux copolymères amphiphiles<sup>(9)</sup> (Etudes Post-Doctorales de Corpart P. et de Pascal P.), étude de leur comportement autoassociatif.

- 
- 1) C.P. Reghunadhan Nair, M.C. Richou, P. Chaumont et G. Clouet. Eur.Polym.J. 26,(7),811 (1990)  
"Anomalous chain transfer behaviour of  $\beta$ -aminomercaptans in the radical polymerizations of acrylates"
  - 2) C.P. Reghunadhan Nair, P. Chaumont et G. Clouet. J.Macromol.Sci-Chem A27(6), 791 (1990)  
"A-B-A triblock and (A-B)<sub>n</sub> segmented block copolymers of styrene and ethylene oxide via thermal iniferters"
  - 3) C.P. Reghunadhan Nair, M.C. Richou et G. Clouet. Makromol.Chem., 192, 579 (1991)  
"Triblock copolymers via thermal "macroiniferters" : Block copolymers of ethyl acrylate with methylmethacrylate or styrene"
  - 4) C.P. Reghunadhan Nair et G. Clouet. JMS.Rev.Macromol.Chem.Phys., C31 (2 & 3) 311 (1991)  
"Thermal iniferters : their concept and application in free radical polymerization"

La prise de brevets diffère la publication des autres travaux :

- 5) G. Clouet, D. Kayser et F. Liesing. Brevet Français : 91 09965 (30 juillet 1991)  
"Copolymère séquencé polydiorganosiloxane/disulfure de bis(carbamyle di-N-substitué), sa préparation et son utilisation dans la polymérisation de monomères vinyliques"
- 6) G. Clouet. Brevet Français : Fr 2,645,868 (13 avril 1989) ; Brevet Européen : EP. 039.2947 (17 octobre 1990) ; 14 pays : AT-BE-CH-DE-DK-ES-FR-GB-GR-IT-LI-LU-NL-SE ; Brevet USA 508.601 ; Japon 89/296.831  
"Copolymère séquencé polyorganosiloxane/disulfure de thiurame, sa préparation dans la préparation de monomères vinyliques"
- 7) G. Clouet. Brevet Français : Fr 2,652,582 (2 octobre 1989) ; Brevet Européen : EP 0421-894 (avril 1990) ; Brevet étendu : USA : US 5,089,581. Japon : 91/126.727  
"Disulfure de thiurame greffé polydiorganosiloxane et son utilisation lors de la polymérisation radicalaire de monomères vinyliques"
- 8) Brevet en cours de dépôt. Cray-Valley (TOTAL)  
"Polymérisation de monomères acryliques à l'aide de disulfure de thiurame"
- 9) G. Clouet, P. Corpart et D. Charmot. Brevet Français : 92 04776 (17 avril 1992)  
"Polymères vinyliques obtenus par réaction d'un polymère diisocyanate avec un diépoxy, diacide, anhydride-acide ou une diamine"

## I.5. RETICULATION PAR POLYCONDENSATION, TRANSITION SOL-GEL

P. Rempp, Z. Gallot, Y. Gnanou

**Situation générale du sujet** : Parmi les divers procédés d'obtention des réseaux tri-dimensionnels, la réticulation par polycondensation entre réactifs plurifonctionnels occupe une place de choix car elle permet en principe la maîtrise de paramètres critiques de la topologie du réseau final : longueur des chaînes élastiques et fonctionnalité des noeuds du réseau. L'étude de la transition sol-gel, et en particulier l'analyse quantitative du développement des agrégats et des corrélations rhéologie du milieu-degré d'avancement de la réaction avant et tout près du point de gel, ne peuvent être considérées comme pleinement achevées.

**Objectifs** : Ils visent essentiellement à la confrontation des données expérimentales avec les modèles théoriques de la transition sol-gel sur deux systèmes complémentaires de réseaux compacts et lâches (hydrogel) qui mettent en jeu, en cours de synthèse, des réactifs présentant ou non une équiréactivité de leurs groupements fonctionnels.

**Résultats** :

### I.5.1. Transition sol-gel dans le cas de la polycondensation d'un monomère inorganique tétrafonctionnel non équiréactif tétra-éthoxyde de silicium

Z. Gallot

L'étude effectuée en collaboration avec F. Schosseler et B. Cabane (CEN, Saclay) porte sur la réticulation par hydrolyse du système  $\text{Si}(\text{OEt})_4 + \text{H}_2\text{O}$  en solvant THF. Les mesures *in situ* par GPC couplée à un photomètre à laser aux petits angles a permis l'analyse de l'évolution des masses moléculaires et de leur distribution  $F(M)$  en fonction du degré d'avancement de la polycondensation avant le point de gel. Les variations  $M = f(\text{temps})$  et la loi d'échelle  $F(M) \propto M^{-\tau}$  avec  $\tau = 2,0$  montrent que le système répond mieux aux prédictions du modèle "Reaction Limited Agregation Cluster" ( $\tau = 2,0$ ) qu'à un modèle de percolation ( $\tau = 2,2$ )<sup>1)</sup>.

### I.5.2. Réticulation par "end-linking" entre polymères téléchéliques et réactifs plurifonctionnels équiréactifs

P. Rempp, Y. Gnanou

Ces travaux effectués dans le cadre de la thèse de E. Gérard en collaboration avec P. Dugand, E. Franta, R. Muller et L. Reibel ont porté sur les synthèses d'hydrogels du type poly(uréthane) d'intérêt technologique reconnu : polycondensation entre poly(éthylène glycol) ( $M_n \approx 10^3 - 10^4$ ) ou poly(dioxolane) téléchéliques  $\alpha, \omega$ - di-OH et tri (ou pluri)isocyanates dans des conditions stoechiométriques ou non<sup>2-4</sup>). Les mesures simultanées du taux de conversion (FTIR) et du comportement rhéologique du milieu réactionnel de part et d'autre du point de gel ont montré que les lois de puissance module ( $G', G''$ ) - fréquence ( $\omega$ ) dépendent très fortement de la concentration en chaîne pendantes au point de gel. Pour un système stoechiométrique :  $G'$  et  $G''$  sont congruents sur tout le spectre de fréquence et proportionnels à  $\omega^{0.5}$ , en bon accord avec l'approche théorique de Winter et Chambon.

1) Z. Grubisic-Gallot, F. Schosseler, P. Lixon, B. Cabane. *Macromolecules*, (1992) (sous presse)  
"Size distribution of polymers in sol-gel condensation"

2) E. Gérard, Y. Gnanou, P. Rempp. *Macromolecules*, 23, 4299 (1990)

"Elastic behaviour of hydrophilic polyurethane networks prepared from poly(dioxolane)"

3) E. Franta, E. Gérard, Y. Gnanou, L. Reibel, P. Rempp. *Makromol. Chem.* 191, 1689 (1990)  
"Model networks based on poly(dioxolane)"

4) R. Muller, E. Gérard, P. Dugand, P. Rempp, Y. Gnanou. *Macromolecules*, 24, 1321 (1991)  
"Rheological characterization of the gel point : A new interpretation"

## II. POLYMERES FONCTIONNELS ET FONCTIONNALISES

Les technologies modernes font de plus en plus appel à des "matériaux polymères fonctionnels" qui présentent soit des propriétés spécifiques originales, soit des possibilités remarquables d'optimisation de l'ensemble poids-mise en oeuvre-performance vis-à-vis d'une fonction bien définie par rapport aux matériaux traditionnels dans des domaines très variés : conduction électronique et ionique (cf. II.1.1 et II.2.2), perméation sélective aux gaz (cf. II-8), séparation de protéines par GPC (cf. II.6). Les propriétés recherchées sont souvent liées à une structure à courte échelle définie par un ou plusieurs groupements fonctionnels donnés : l'élaboration des matériaux implique alors une étape de chimie organique originale ou de synthèse de nouveaux monomères (cf. II.3 poly(zwitterions), cf. II.3 et II.4 polymère cristaux liquides, cf. II.8 "arboroles" siliciés, etc .....). Cependant, la nécessité de maîtriser l'architecture macromoléculaire à plus grande échelle, comme discuté précédemment, n'est jamais tout à fait absente (cf. II-1 polymères séquencés conducteurs, cf. II.6 macromonomères, etc. ...). Dans tous les cas, l'analyse des mécanismes réactionnels et la définition de stratégies de synthèse bien contrôlée représentent un volet important dans ces travaux fortement finalisés. Enfin, parmi les multiples thèmes de recherche concernant ces polymères "de spécialité," certains constituent de véritables domaines multidisciplinaires bien définis et identifiés en tant que tel : polymères conducteurs (cf. II.1 et II.2), polymères cristaux liquides (cf. II.4 et II.5) par exemple.

### II.1. LES POLYMERES CONDUCTEURS ELECTRONIQUES

**B. François, C. Mathis, R. Nuffer**

**Situation générale du sujet :** Les polymères conducteurs font l'objet depuis plus d'une décennie d'un très grand effort de recherche et développement.. Ils résultent d'une réaction d'oxydoréduction effectuée sur un polymère formé d'un système de doubles liaisons conjuguées.

Le poly(acétylène) (PA), le plus simple et le plus ancien, mais le moins stable de ces systèmes a déjà été largement étudié <sup>(2768,2769,2747,2936,2887)</sup>, mais a retrouvé récemment un regain d'intérêt du fait des fortes conductivités ( $\geq 10^5$  S/cm) mesurées sur certains

échantillons (PA Naarman et autres...): l'étude du PA, effectuée dans le cadre d'un programme Européen BRITE-EURAM (P.McNeillis) ne sera pas exposée ici.

D'autres polymères plus stables, tels que le polypyrrole, le polyparaphénylène (PPP), le polythiophène (PT) etc... ont progressivement apparus. Dans tous les cas, une limitation majeure à l'étude des polymères conducteurs et à leur utilisation résulte de l'insolubilité et de l'infusibilité de la plupart de ces systèmes, ce qui rend difficile leur caractérisation et leur mise en oeuvre. L'addition de substituants sur les motifs monomères ou la synthèse de copolymères séquencés et greffés permet dans une certaine mesure de résoudre ce problème. Si la première méthode fait l'objet de nombreux travaux, peu de copolymères bien caractérisés et comportant des séquences de polymères conducteurs ont été étudiés.

Les travaux en cours sont spécialement consacrés à ces derniers systèmes.

**Objectifs :** Les travaux entrepris visent à un triple objectif :

a) synthèse de copolymères séquencés et greffés à séquences conductrices et de structure aussi bien définie que possible;

b) analyse des propriétés physicochimiques de ces systèmes en solution et en masse;

c) analyse des propriétés électriques à l'état dopé ou non.

Essentiellement interdisciplinaires, ces études relèvent de trois thématiques : aspects mécanistiques des polymérisations, organisation en phase mésomorphe des copolymères à séquences souples et rigides, et enfin processus de conduction dans les milieux biphasiques plus ou moins organisés, phénomène de percolation en particulier.

**Résultats :** Trois types de copolymères ont été préparés et caractérisés en solution (GPC, diffusion de la lumière).

### II.1.1. Copolymères séquencés polystyrène (PS)-polyacétyle (PA)

**C. Mathis, R. Nuffer**

Le poly(phénylvinylsulfoxyde) (PPVS), préparé par polymérisation anionique (THF,  $-78^{\circ}\text{C}$ ,  $\Phi_2\text{CHLi}$ ), peut être transformé en PA par une simple élimination thermique ( $50-80^{\circ}\text{C}$ ) d'acide phénylsulfénique. Effectuée dans le cadre de la thèse de D.Reibel, l'optimisation de cette nouvelle voie de synthèse du PA via un précurseur soluble par un abaissement de la température de transformation a permis de diminuer le nombre de défauts  $\text{sp}^3$  sur le polyacétyle formé. La faible évolution des longueurs de conjugaison ( $n \approx 15-20$ ) en fonction du taux de conversion du PPVS en PA montre que le mécanisme est de type "zip".

Des copolymères séquencés PS-PA, préparés par traitement thermique de copolymères précurseurs PS-PPVS, présentent une "solubilité" fonction de la longueur relative des séquences: fortement agrégés en solution, certains d'entre eux se caractérisent par une démixtion partielle à 80°C dans le DMF, analogue à une LCST.<sup>(1)</sup>

### II.1.2. Copolymères polystyrène (PS)- polyparaphénylène (PPP)

#### B. François

Ces copolymères, étudiés dans le cadre de la thèse de G.Widawski et en collaboration avec M.Rawiso, sont obtenus par aromatisation en présence de chloranil de la séquence poly(cyclohexadiène) (PCHD) d'un copolymère séquencé précurseur PS-PCHD préparé par voie anionique.

Compte tenu de l'existence de transferts au monomère, le contrôle de la synthèse de la séquence de PCHD a nécessité une étude complète du mécanisme et de la cinétique de polymérisation<sup>(2,3)</sup>. Par ailleurs, au cours de l'aromatisation du PCHD, la formation de défauts limite la longueur des séquences conjuguées de PPP ( $n \leq 12$ ). Ces copolymères sont agrégés en solution (THF,  $\text{CHCl}_3$ )<sup>(4)</sup>: présence d'une concentration micellaire critique à de très faibles concentrations pour des séquences conjuguées PPP courtes, agrégats irréversibles pour des séquences plus longues. La structure de ces deux types d'agrégats est étudiée par diffusion de la lumière et des neutrons<sup>(5)</sup>.

La pyrolyse partielle de films de ces copolymères (dépolymérisation sélective de la séquence de PS) conduit à des couches de structure homogène formées de PPP pur. Une étude du dopage par implantation ionique de tels films a été effectuée dans le but de tester l'application de cette méthode à la réalisation de dispositifs électroniques<sup>(6)</sup>.

### II.1.3. Copolymères comportant des séquences de polythiophène (PT)

#### B. François

Etudiée dans le cadre de la thèse de T.Olinga, la polymérisation oxydante du thiophène par  $\text{FeCl}_3$  en présence de copolymères statistiques PS-poly(2 ou 3 -vinylthiophène) obtenus par voie radicalaire conduit aux copolymères greffés recherchés. Dans le cas d'un squelette PS-2VT, les greffons PT sont courts ( $\lambda_{\text{max}} \approx 410-430\text{nm}$ ) et les copolymères peu agrégés en solution (GPC). Dans le cas d'un squelette PS-3VT, ils sont longs ( $\lambda_{\text{max}} \approx 480-500\text{nm}$ ) et fortement agrégés<sup>(7)</sup>.



Des copolymères séquencés sont préparés d'une manière analogue, à partir d'un précurseur PS porteur en bout de chaîne d'un groupement thiophène ou bromothiophène. Leurs longues séquences conjuguées (spectroscopies UV/Vis et Raman) induit une forte agrégation en solution (diffusion de la lumière et GPC).

Comme pour les copolymères PS-PPP, ces copolymères PS-PT déposés sous forme de films laissent un film de PT pur par traitement à 400°C . Leur étude par microscopie à balayage montre que leur morphologie granulaire ou fibrillaire peut être contrôlée par la composition du copolymère utilisé.

**Perspectives :** La synthèse de copolymères comportant des séquences conjuguées de longueur contrôlable présente encore des difficultés qui nécessitent une étude détaillée des mécanismes réactionnels, en particulier dans le cas des polymérisations du thiophène et de ses dérivés.

Nos études montrent par ailleurs qu'il est difficile d'organiser des copolymères possédant de longues séquences insolubles. On axera donc les futures synthèses vers des copolymères dont les séquences conductrices sont solubles ou du moins dont le précurseur est soluble.

L'étude des propriétés électriques de ces systèmes est prévue dans le cadre d'un G.S.

- 
- 1) J. Allgaier, R. Nuffer, C. Mathis. Synth. Met. 41-43, 965-968 (1991)  
"Synthesis of polyacetylene and styrene-PA block copolymers by chemical modification of phenylvinylsulfoxide"
  - 2) X.F.Zhong, B.François. Makromol.Chem. 191, 2735-2741 (1990)  
"Kinetics of 1,3 cyclohexadiene polymerization initiated by organolithium compounds in a non-polar medium I- pure propagation step"
  - 3) B.François, X.F.Zhong. Makromol.Chem. 191, 2743-2753 (1990)  
"Kinetics of 1,3 cyclohexadiene polymerization initiated by organolithium compounds in a non-polar medium II-secondary reaction in the propagation step"
  - 4) Z.F.Zhong, B.François. Makromol.Chem. 192, 2277-2291 (1991)  
"Soluble polystyrene- polyparaphenylene block copolymers prepared from polystyrene-poly 1,3 cyclohexadiene precursors. Study of the aromatization process"
  - 5) B.François, X.F.Zhong. Synth.Met. 41-43, 955-958 (1991)  
"Synthesis, characterization and doping of soluble diblock and triblock copolymers including polyparaphenylenes sequences"
  - 6) B.Lucas, A.Moliton, B.François. Europ.Pol.J 27-9 911-914 (1991)  
"Etude de la conductivité alternative superficielle de films implantés de polyparaphenylènes obtenus par un copolymère séquencé"
  - 7) T.Olinga, B.François. Makromol.Chem., Rapid.Comm. 12, 575-582 (1991)  
"Synthesis of soluble polystyrene-graft-polythiophene comblike copolymers : a new precursor for polythiophene film preparation"

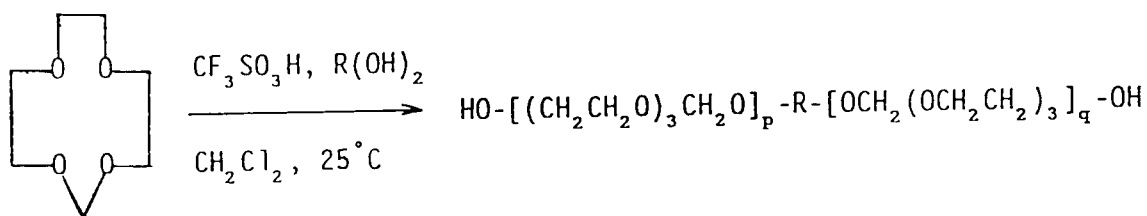
## II.2. NOUVEAUX POLYMERES CONDUCTEURS IONIQUES

L. Reibel

**Situation générale du sujet :** Les systèmes "électrolytes solides" à base de mélanges polymères + sels suscitent un intérêt soutenu lié essentiellement à leur utilisation potentielle comme composants de grande facilité de mise en oeuvre dans les batteries "tout solide" rechargeables et à haute densité d'énergie. L'obtention d'une conductivité ionique importante implique l'utilisation de polymères présentant simultanément de bonnes propriétés de solvation des cations de l'électrolyte ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ), une grande mobilité de chaîne et l'absence de toute cristallinité à la température d'utilisation, voisine de l'ambiante. Les matrices organiques à base de poly(oxyéthylène) (POE),  $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n$ , très largement étudiées (poly(macromonomères), copolymères greffés, etc. ...) ne satisfont que partiellement à l'ensemble des critères requis et le passage à des chaînes autres que le POE (poly(estères) ...) s'est révélé le plus souvent décevant. L'optimisation structurale du polymère "solvant solide" de l'électrolyte demeure largement ouverte.

**Objectif :** La stratégie consiste à mettre en oeuvre un homopolymère téléchélique liquide à température ambiante présentant une très faible variation de structure par rapport à celle du POE afin d'en conserver les propriétés complexantes : alternance de courtes séquences poly(éthers) et de charnières acétal par exemple. Sa réticulation ultérieure doit conduire au système recherché de tenue mécanique bien adaptée.

**Résultats :** Le poly(acétal) choisi, le poly(tétraoxa-1,3,6,9-cycloundécane) (poly(TGF) :  $[(\text{OCH}_2\text{-CH}_2)_3\text{OCH}_2]_n$ ) peut être préparé sous forme de polymère  $\alpha,\omega$ -dihydroxylé par polymérisation cationique de l'acétal cyclique correspondant.



$$T_g = -66^\circ\text{C}; T_m = +5^\circ\text{C}$$

Ont été menées à bon terme :

a) L'analyse mécanistique de la polymérisation de l'acétal cyclique en présence de triéthylèneglycol<sup>1)</sup>. Dans les conditions de synthèse sélectionnées le mécanisme par "monomère activé" n'intervient que pour une faible part, et la fonctionnalisation résulte

essentiellement d'une réaction de transfert sur l'oxonium tertiaire cyclique <sup>1)</sup>, site actif de la polymérisation : d'où la présence, à côté des polymères téléchéliques poly(TGF)  $\alpha,\omega$ -dihydroxylés, de macrocycles qu'il faut éliminer.

b) Dans le cadre d'un stage de M. Boukechem, la préparation de polymères téléchéliques de structure bien définie <sup>2)</sup>, précurseurs de réseaux à densité de réticulation et par conséquent à Tg variables :

$$1\ 500 \leq M_n \leq 14\ 000 \quad ; \quad 1,5 < M_w/M_n < 2,0 \quad ; \quad F(\text{OH}) = 2,0$$

c) Les mesures préliminaires de conductivité ionique sur des membranes présentant une bonne stabilité dimensionnelle (réticulation du précurseur par un triisocyanate aliphatique) et chargées à différents taux d'électrolyte ( $3,5 \leq [\text{O}_{\text{ether}}]/[\text{LiClO}_4] \leq 38$ ), entre 20 et 110°C : elles montrent un comportement de type volume libre. A 25°C et à teneur en LiClO<sub>4</sub> identique, les valeurs de conductivités mesurées sont au moins d'un ordre de grandeur supérieure à celles observées dans le POE pur :

$$\sigma = 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1} \text{ pour } [\text{O}_{\text{ether}}]/[\text{LiClO}_4] = 38 \text{ par exemple.}$$

**Perspectives :** Les travaux devraient être développés sur deux points distincts :

a) Etude approfondie du système poly(TGF) + électrolyte (nature et concentration du sel, densité de réticulation du réseau) pour optimiser ses propriétés de conduction.

b) Mise au point de nouveaux réseaux autoionisables porteurs de groupements ionogènes du type  $-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_3^-, \text{Li}^+$  : recherche d'une conduction strictement cationique.

1) L. Reibel. Communication au 33ème Symp. sur les Macromolécules, Montréal (1990)

"Ionically conducting polymers made from telechelic poly(1,3,6,9-tetraoxacycloundecane)"

2) L. Reibel, M.S. Boukechem. soumis au J. Macromol.Sci.Chem.

"Synthesis of a telechelic water soluble polyacetal :  $\alpha$ -hydro- $\nu$ -hydroxy-poly(1,3,6,9-tetraoxa-cycloundecane)"

### II.3. MATERIAUX MACROMOLECULAIRES ZWITTERIONIQUES

J.C. Galin, M. Galin, R. Knoesel

**Situation générale du sujet** L'émergence des premières structures zwitterioniques en chimie macromoléculaire remonte à quelques trente cinq ans, mais ce n'est qu'au cours de cette dernière décennie que les matériaux polymères zwitterioniques ont connu un développement croissant pour constituer désormais une nouvelle classe bien identifiée. Son intérêt tient aux caractéristiques intrinsèques de la structure zwitterionique : sites

chargés liés par covalence, différence essentielle avec les électrolytes. Les bétaines d'ammonium quaternaire du type  $R_3N^+-R'-X^-$ , avec  $X^-$  très faiblement basique ( $SO_3^-$  par exemple), offrent une bonne stabilité dans un large domaine de température et de pH, et les matériaux décrits ci-dessous résultent des polymérisations et copolymérisations radicalaires de monomères porteurs de groupements latéraux de ce type.

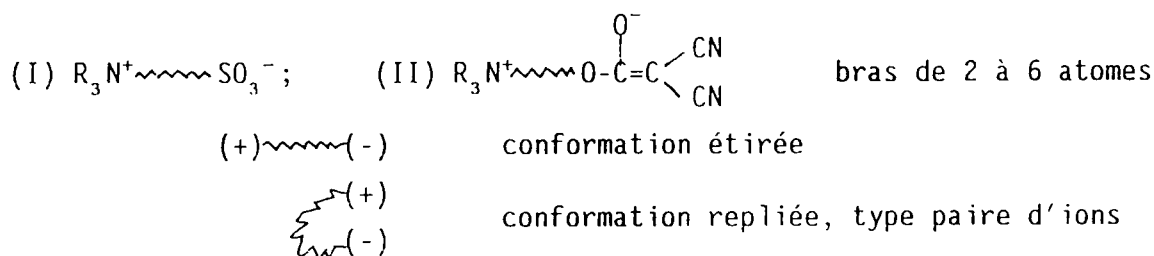
**Objectifs** : L'objectif général est l'établissement de corrélations structure-propriétés spécifiques liées au moment dipolaire local très élevé des unités zwitterioniques ( $\mu > 10$  D) et à la multiplicité des interactions fortes auxquelles elles peuvent donner naissance. Trois aspects complémentaires sont abordés ci-dessous : a) synthèse et caractérisation moléculaire de zwitterions et poly(zwitterions) hydrophobes; b) propriétés des poly(zwitterions) en solution aqueuse et analyse des interactions spécifiques poly(zwitterion)-poly(électrolyte); c) microséparation de phase dans les "zwitterionomères".

**Résultats** :

### II.3.1 - Chimie-physique de base des structures zwitterioniques

J.C. Galin et M. Galin

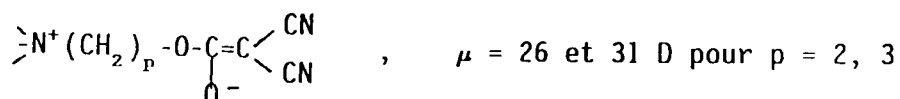
Les études de conformation, menées en collaboration avec le Professeur A. Chapoton (Université de Lille), ont porté sur neuf zwitterions de structure variée hydrophiles (I) ou hydrophobes (II) :



La confrontation des mesures de moment dipolaire (mesures diélectriques entre 1 MHz et 1 GHz dans  $H_2O$  et TFE pour (I) et dans TFE pour (II) :  $16 < \mu$  (D)  $< 31$ ) et des mesures de basicité des sites anioniques (potentiométrie : solvant  $AC_2O-ACOH$ /titrant  $CF_3SO_3H$ ) aux résultats de modélisation moléculaire montre que ces zwitterions adoptent en solution une conformation toujours proche de la conformation étirée, le repliement du bras interchange croissant très légèrement avec sa longueur.

### II.3.2. Poly(ammonium alcoxydicyanoéthénolates) hydrophobes

J.C. Galin et M. Galin



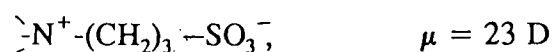
Ont été menées à bon terme dans le cadre de la thèse de M.L. Fortin-Pujol :

a) la synthèse de seize monomères en série aliphatique (acrylates et méthacrylates) et hétérocyclique (vinylpyridine, N-vinylimidazole), leur polymérisation radicalaire en solution homogène (DMF, 60°C,  $10^5 < M_w < 5 \cdot 10^6$  en série méthacrylique), l'étude UV de leur équilibre de protonation en milieu très acide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HClO<sub>4</sub>, 40-60% en poids) : pka = - 3.7 dans l'échelle de Boyd établie pour les "cyano-carbonacids" <sup>1)</sup>.

b) l'étude cinétique (DSC) de la polymérisation du zwitterion (p = 2) dérivé de CH<sub>2</sub> = C(CH<sub>3</sub>)-CO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> choisi comme monomère représentatif : absence de tout effet "matrice" en solution homogène dans le DMF, malgré la possibilité de fortes interactions dipolaires entre monomère et macroradical en croissance <sup>2)</sup>.

c) l'étude <sup>1</sup>H-RMN de la tacticité du polymère correspondant : stéréo-propagation selon un modèle type Bernoulli pour les chaînes radicalaires, sans effet important de température entre - 20 et + 140°C. (Pm = 0.33 ± 0.03) et chaînes anioniques (DMF, - 40°C, fluorényllithium) fortement hétérotactiques <sup>2)</sup> : mm = 0.21 et mr = 0.59, rr = 0.20.

### II.3.3. Poly(ammonium sulfopropylbétaines) hydrophiles



Les études sur ces polymères, engagées depuis plusieurs années, ont porté sur deux thèmes complémentaires :

**a) Thermodynamique des interactions poly(zwitterion)-H<sub>2</sub>O dans les systèmes faiblement hydratés<sup>3,4)</sup>**

**J.C. Galin et M. Galin**

Leur analyse quantitative par DSC et par isothermes d'absorption conduite sur quatre poly(acrylates et méthacrylates) a mis en évidence deux caractéristiques essentielles : le nombre de molécules d'eau liée, mais non strictement immobilisée ( $\Delta C_p$ ), par unité monomère, cristallisable ( $n \approx 6.7$ ) ou non ( $n \approx 7.7$ ) est plus élevé que dans la plupart des polymères hydrophiles neutres ou chargés; le processus de diffusion est Fickien, et la différence d'énergie entre fixation sur site (1,5 - 2,0 sites par monomère) et fixation indirecte demeure faible : ces deux types d'eau appartiennent à l'eau liée non cristallisable qui est un plastifiant efficace des poly(zwitterions).

**b) Interactions poly(zwitterion)-poly(électrolyte) en solution aqueuse diluée<sup>5)</sup>**

**J.C. Galin et R. Knoesel.**

Dans le domaine des faibles concentrations ( $< 0,04$  M) où les sels  $(CH_3)_4N^+, X^-$  sont sans effet sur l'expansion de chaîne d'un poly(zwitterion) ( $DP_w = 12\ 000$ ), les polymères correspondants du type halogénure de poly(méthacryloyloxyéthyl-triméthylammonium) ( $DP_w = 3\ 500$ ) interagissent fortement avec la chaîne dipolaire : obtention de "complexes inter-polymères" solubles, de stoechiométrie non définie et de très grandes dimensions (mesures de  $[\eta]$ ,  $Br^-$  plus efficace que  $Cl^-$ ). L'absence de toute modification des caractéristiques de fluorescence du poly (électrolyte) marqué d'une sonde de type "dansyl" montre que le couplage des deux chaînes antagonistes sur des séquences relativement longues est peu probable.

**II.3.4. Copolymères statistiques zwitterioniques : "zwitterionomères"**

Les copolymères statistiques zwitterioniques renfermant un monomère majoritaire peu polaire A sont des matériaux hétérogènes : auto-association des unités zwitterioniques B par interaction dipolaire au sein de la matrice A, cette ségrégation conduisant à d'intéressantes propriétés d'élastomère thermoplastique<sup>2457)</sup>. L'analyse morphologique de ces nouveaux matériaux que l'on peut considérer comme des "pseudo-ionomères", déjà largement engagée, s'est poursuivie sur deux systèmes complémentaires.

### II.3.4.1. Copolymères à base d'acrylate d'éthyle : influence de la structure zwitterionique B <sup>6)</sup>

**J.C. Galin                    Collaboration avec A. Mathis**

Les copolymères renfermant une faible fraction molaire d'unités dipolaire (0,07 - 0,30) présentent une seule transition vitreuse mais apparaissent systématiquement hétérogènes en diffusion des RX aux petits angles (SAXS, "pic ionique", distance de corrélation 30 - 50Å) pour des structures bétaine d'ammonium alipathiques ou aromatiques variées présentant des différences sensibles de distance au squelette, de délocalisation du site anionique (cf. II.3.1, sulfonate et dicyanoéthénolate) et de moment dipolaire (9 - 31 D, 9 D pour une structure du type pyridinium-dicyanométhylure).

### II.3.4.2. Copolymères acrylate de n-butyle-ammonium sulfopropylbétaine <sup>7)</sup>

**J.C. Galin                    Collaboration avec A. Mathis et B. Meurer, dans le cadre de la thèse de M. Ehrmann**

La très grande mobilité de la matrice apolaire ( $T_g = -46$  contre  $-11^\circ\text{C}$  dans le cas précédent) permet le développement d'une structure biphasique (deux  $T_g$ ) qui a pu être caractérisée en termes de fractions volumiques et compositions de la phase zwitterionique dispersée et de la matrice (DSC,  $^1\text{H}$ -RMN large bande) et de dimensions et de distribution des domaines rigides diffusants (SAXS,  $^{13}\text{C}$ -RMN Haute Résolution Solide, CP-DD-MAS) <sup>8,9)</sup>.

**Perspectives :** Elles concernent essentiellement :

- a) le développement de nouveaux poly(zwitterions) à squelette rigide ou à très forte densité en groupements fonctionnels ( $> 0,5$  par atome C de la chaîne) : organisation en masse et en solution
- b) la poursuite de l'analyse de la microséparation de phase dans les zwitterionomères : rôle du contraste de polarité entre matrice et unités dipolaires, de la distribution des zwitterions le long de la chaîne (zwitterionomères segmentés); plastification sélective de la matrice et des "clusters".
- c) des essais prospectifs d'étude des poly(zwitterions) orientés après polarisation sous champ électrique : électrets, matériaux piezo-électriques, etc. ...

1) M.L. Pujol-Fortin, J.C. Galin. *Macromolecules*, 24, 4523 (1991)

"Polya(mmonium alkoxydicynaoethenolates) as new hydrophobic and highly dipolar poly(zwitterions). I -Synthesis"

- 2) M.L. Pujol-Fortin, M. Galin, J.C. Galin. *Macromolecules* 24, 6443 (1991)  
"Poly(ammonium ....)- 2 - Mechanistic aspects of the polymerization"
- 3) J.C. Galin, M. Galin. *J.Polym.Sci-Polym.Phys. Ed.* 36 (1992)(sous presse)  
"Water sorption ion poly(ammonium sulphopropylbetaines)-1 - Differential scanning calorimetric measurements"
- 4) J.G. Galin, M. Galin. *J.Polym.Sci.-Polym.Phys. Ed.* 36 (1992) (sous presse)  
"Water sorption ....- 2 - Sorption isotherms"
- 5) R. Knoesel, M. Ehrmann, J.C. Galin. *Polymer*, (soumis, 1992)  
Poly(ammonium sulphopropylbetaines) - 5 - Interactions in dilute aqueous solution with low molecular weight salts or zwitterions and with poly(electrolytes)"
- 6) A. Mathis, Y.L. Zheng, J.C. Galin. *Polymer*, 32, 3080 (1991)  
"Random ethylacrylate zwitterionic copolymers - 3 - Microphase separation as a function of the zwitterion structure"
- 7) M. Ehrmann, J.C. Galin. *Polymer*, 33, 859 (1992)  
"Random - butylacrylate-sulphonatopropylbetaine copolymers - 1 - Synthesis and molecular characterization"
- 8) M. Ehrmann, A. Mathis, B. Meurer, M. Scheer, J.C. Galin. *Macromolecules*, 25, 2253 (1992)  
"Statistical n-butylacrylate-(sulphopropyl)ammonium betaine copolymers - 2 -Structural studies"
- 9) M. Ehrmann, J.C. Galin, B. Meurer. *Macromolecules* (soumis, 1992)  
"Statistical n-butylacrylate-sulfophonatopropylbetaine copolymers -3- Domaine size determination by solide state NMR spectroscopy".

#### II.4. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POLYMERES THERMOTROPES A SQUELETTE RIGIDE

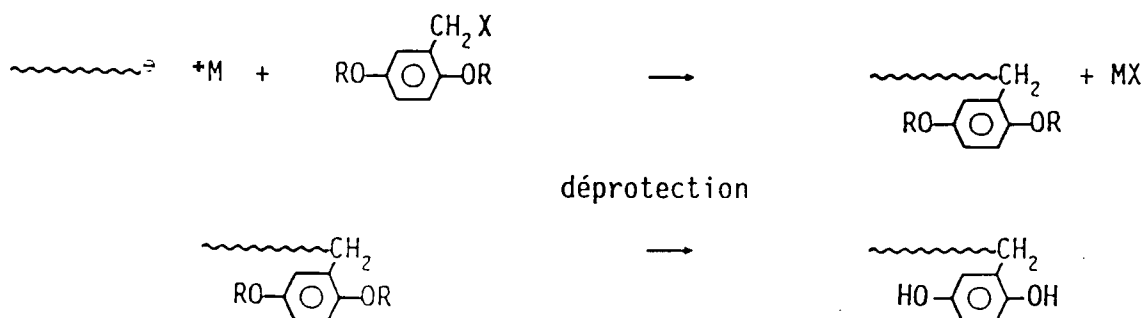
**J.M. Catala**

**Situation générale du sujet :** Les polymères à squelette rigide sont généralement caractérisés par une insolubilité dans les solvants usuels et une température de fusion très élevée par suite des fortes interactions entre chaînes : d'où des synthèses difficiles, des caractérisations physicochimiques très partielles, une mise en œuvre délicate pouvant s'accompagner d'une dégradation thermique, une impossibilité à réaliser leur association à d'autres polymères. Cependant, l'intérêt pour ces polymères thermotropes n'a cessé de croître ces dernières années aussi bien sur le plan appliqué que sur le plan fondamental, car ils permettent, entre autres, d'accéder à des fibres à haut module. La nécessité d'une meilleure compréhension de la formation de mésophases en fonction de leur structure chimique et du comportement rhéologique de ces polymères implique l'étude de systèmes modèles permettant une bonne maîtrise de la synthèse et de la caractérisation structurale : d'où l'intérêt des polymères rigides greffés de séquences souples.

**Objectifs :** Synthèse par voie macromonomère de poly(esters) aromatiques poly(phénylène-1,4 téréphtalate) greffés poly(styrène) ou poly(isoprène)



**Résultats :** La stratégie de synthèse des macromonomères  $\omega$ -(dihydroxy-2,5) phényl repose sur la désactivation de polymères  $\omega$ -carbanioniques sur des composés organiques présentant simultanément un site électrophile permettant la fixation du greffon et deux groupements hydroxyle protégés susceptibles d'être libérés pour une polycondensation ultérieure<sup>(1)</sup> :



R, groupement protecteur = CH<sub>3</sub>, MeCO, t.BuCO

Effectuée dans le cadre de la thèse de P. Beccat, l'analyse des réactions secondaires (échange halogène-alcalin, couplage, attaque des groupements protecteurs) en fonction de paramètres tels que structure du carbanion (styryle, isoprenyle, diphenyl-1,1-éthylène...) et température a permis d'optimiser la réaction de fonctionnalisation : obtention de macromonomères poly(styrène):  $M_n = 2 \cdot 10^3$ ,  $f(\text{OH}) = 1,9 \pm 0,1$ .

**Perspectives :** Les travaux immédiatement envisageables portent sur deux points complémentaires :

- a) polycondensation macromonomère dihydroxylé/chlorure de téréphtaloyle.
- b) caractérisation structurale du poly(ester) greffé.

1) P. Beccat, J.M. Catala. Colloque annuel GFP, Bordeaux, (1991).  
"Synthèse anionique de macromonomères  $\omega$ -(dihydroxy-2,5)phényl"

## II.5. POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES A PENDENTIFS

### Poly(4-vinylpyridine) quaternisée par des alkyloxyméthoxybiphényles

Ph. Gramain, Y. Frère

Les structures chimiques proposées jusqu'alors pour l'obtention de polymères en peigne à propriétés liquides-cristallines comportent un enchainement régulier d'une unité

monomère composée d'une séquence souple et d'une séquence rigide assurant l'organisation par interactions du type Van der Waals. Pour mieux comprendre les relations entre la structure chimique et l'organisation et rechercher de nouvelles propriétés, nous avons introduit dans ces polymères des groupements ioniques susceptibles de générer des propriétés conductrices et étudié l'effet de dilution des groupes mésogènes (copolymères). Du point de vue purement chimique, il faut signaler l'intérêt des méthodes de synthèse utilisées et leurs retombées fondamentales. L'aspect mécanisme chimique a été complètement négligé jusqu'alors dans ce domaine.

Nous nous sommes intéressé au système 4-vinylpyridine quaternisé par des halogénures d'alkyle méthoxybiphénylyle (thèse D. Navarro). Deux voies de synthèse ont été étudiées.

Par polymérisation anionique spontanée de la 4-vinyl pyridine en présence du mésogène, des polysels 100% quaternisés de très hautes masses moléculaires sont obtenus. Bien que découverte il y a trente ans, cette méthode de polymérisation qui a fait l'objet de controverses reste très mal connue, mystérieuse à plusieurs égards et non exploitée. Elle fait l'objet d'une étude approfondie dans l'équipe.

Par quaternisation de P4VP avec les mêmes mésogènes, on obtient des polymères à taux de quaternisation variables. L'étude de la cinétique de quaternisation de la P4VP par ces groupes volumineux nous a conduit non seulement à mettre clairement en évidence une limitation du taux de greffage par un effet purement stérique du à la conformation globulaire du polymère quaternisé en solution <sup>(1)</sup>, mais aussi à proposer un modèle réactionnel très performant. Contrairement au classique modèle proposé par Fuoss, basé sur la distinction de trois types de groupes à voisinages différents et supposant un greffage total, notre modèle statistique rends bien compte d'une limitation de greffage dépendante de la taille de l'agent de quaternisation <sup>(2)</sup>.

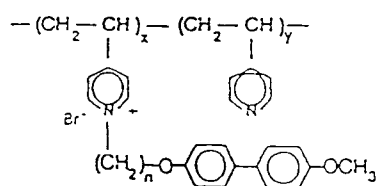
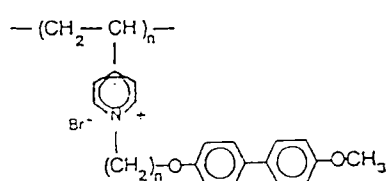
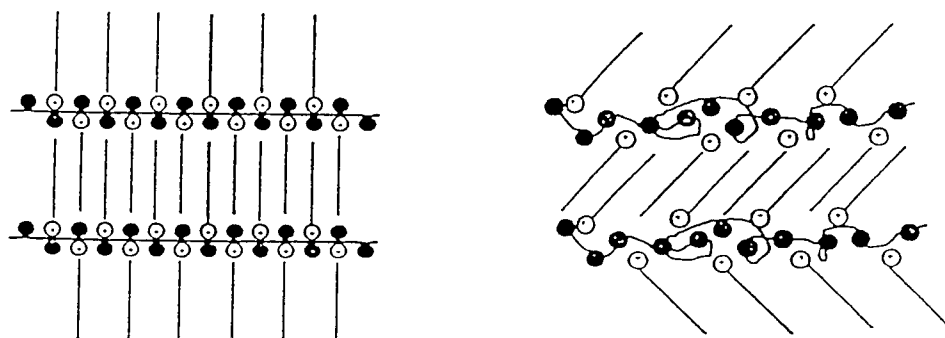
### *Propriétés liquides-cristallines*

Dans un premier temps, l'étude, faite en coopération avec le GMO (IPCMS), a porté sur les molécules modèles: les sels pyridinium N-alkyloxyméthoxybiphénylés. Tous les sels préparés sauf les iodures, présentent des propriétés LC formant des structures en bicouches du type smectique E, A ou B dans un interval de 80 à 185°C. Les interactions ioniques sont dominantes <sup>(3)</sup>.

Les polymères, qu'ils soient totalement ou partiellement quaternisés présentent des structures smectiques A, B ou E, avec une organisation semblable à celle des molécules analogues. On observe des monocouches avec une distribution des pendentifs en arête de poisson décalée pour tenir compte de la présence du contre ion qui fait face au noyau

pyridinium. On forme ainsi une double couche ionique séparée par le squelette vinylique dont la présence perturbe l'arrangement ordonné des ions observé avec les composés modélés<sup>(4)</sup>. Cette même organisation se retrouve dans les polymères partiellement quaternisés mais, pour tenir compte des noyaux pyridines libres, la double couche s'épaissit et les pendentifs s'inclinent. Cette inclinaison dépend de la température.

*Ces polymères ioniques constituent une nouvelle classe de polymères liquides-cristallins*



Actuellement l'étude, financée en partie par un contrat de thèse CEE, est développée dans trois directions:

- obtention de structures pyridinium comportant un squelette souple polysiloxane.
- obtention de structures pyridinium avec des mésogènes différents et notamment chiraux.
- obtention de propriétés conductrices électroniques par formation de complexes à transfert de charges avec le TCNQ.

1) D. Navarro-Rodriguez, Y. Frère and Ph. Gramain. J. Polym. Sci. Chem. ss presse-  
"Kinetics and limitation of quaternization of poly(4-vinylpyridine) with mesogenic 4'-methoxy-4-biphenyloxy)alkyl bromides"

2) Y. Frère and Ph. Gramain. Macromolecules, ss presse  
"Reaction kinetics of polymer substituents. Steric hindrance effect in quaternization of poly(vinyl pyridines)"

3) D. Navarro-Rodriguez, Y. Frère, Ph. Gramain, D. Guillon and A. Skoulios. *Liquid Crystals*, 9(3), 321-335, 1991

"Thermotropic liquid crystals from N-alkylpyridinium halides oo-substituted with a mesogenic group"

4) D. Navarro-Rodriguez, Y. Frère and Ph. Gramain. *Makromol. Chem.*, 192, 2975, 1991

"Side-chain liquid-crystalline polysalts. Synthesis and thermal properties of poly{1-[ $\omega$ -(4'-methoxy-4-biphenyloxy)alkyl]-4-vinylpyridium bromide} or poly[1-(2-{2-[2-(4'-methoxy-4-biphenyloxy)ethoxy]ethoxy} ethyl) 4-vinylpyridium bromide]"

Autres:

R.S. Duran, A.F. Thibodeaux, H. Ringsdorf, A. Schuster, A. Skoulios, Ph. Gramain, and W. Ford.

*Polymer Preprints*, A.C.S. Meeting, Atlanta, 32(1), 246, 1991

"Blends of side-chain liquid crystalline polymers at the air-water interface"

## II.6. POLYMERES HYDROSOLUBLES

### Macromères acrylate et méthacrylate de polyoxyéthylènes

Ph. Gramain, Y. Frère

Les polymères préparés à partir des macromères acrylate et méthacrylate de POE font l'objet depuis 1985 d'une étude approfondie tant du point de vue fondamentale [polymérisation <sup>(1)</sup>, polymérisation en phase inverse <sup>(2)</sup> (en développement), propriétés thermiques: T<sub>g</sub> <sup>(3)</sup>, cristallinité <sup>(4)</sup>] que du point de vue des propriétés complexantes [complexation sélective de HgCl<sub>2</sub>, résines, analogues souffrés <sup>(5,6)</sup>] ou biocompatibles <sup>(7,8)</sup> (pouvoir anti-adsorbant vis à vis des protéines).

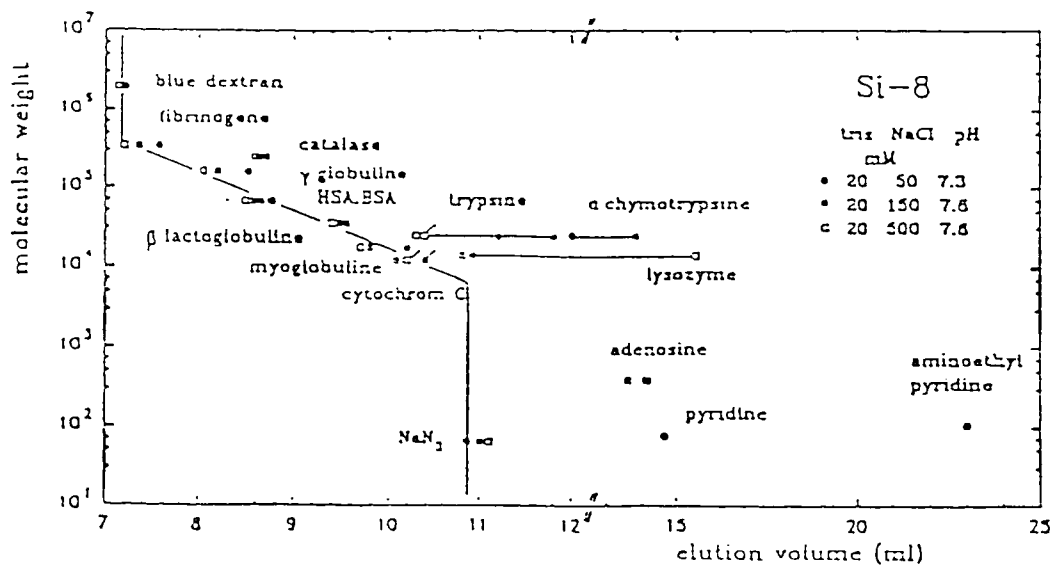
Ces polymères sont un modèle de polymères en peigne et l'étude approfondie de leurs propriétés thermiques mets en évidence une organisation cristalline des greffons POE comparable à celle des POE linéaire de même longueur avec toutefois une ou deux unités EO amorphes en plus <sup>(4)</sup>. L'étude systématique des variations des T<sub>g</sub> avec la longueur des greffons nous a conduit à proposer une relation générale prédisant la variation du T<sub>g</sub> des polymères en peigne avec la longueur et la nature du greffon <sup>(3)</sup>.

Deux aspect ont été étudiés récemment. L'un fondamental, concerne l'étude de la formation spontanée de gel au cours des polymérisations radicalaires et l'autre, appliqué, concerne la synthèse et l'étude de phases chromatographiques GPC pour la séparation stérique des protéines dans le cadre d'un GDR CNRS.

La polymérisation radicalaire de ces macromères conduit le plus souvent à la formation de gels insolubles. L'insolubilisation advient aussi pendant la purification ou le stockage des polymères. Ces phénomènes, depuis nos premiers travaux, étaient souvent mentionnés dans la littérature et restaient mystérieux. Nous avons démontré que

l'insolubilisation provenait de réactions de transfert sur les greffons POE dues à une vitesse de recombinaison des radicaux en croissance extrêmement ralentie par la structure macromère. Ce transfert induit une dégradation subséquente plus ou moins lente des greffons avec formation de fonctions aldéhydes et alcools très réactives entre elles<sup>(8)</sup>. On mets ainsi en évidence un effet spectaculaire de la structure macromère en polymérisation radicalaire, effet probablement général et démontré ici, grâce à la présence des chainons POE.

La séparation des protéines par GPC est rendue inefficace par les phénomènes d'adsorption. Nous avons mis au point une méthode de polymérisation des macromères sur silice poreuse in situ. L'étude comparative des performances des phases en GPC et le dosage par pHmétrie des résidus silanols accessibles, nous a permis de suivre pas à pas la structure et l'efficacité de la couche de passivation en fonction de l'épaisseur de la couche, de la longueur des greffons et du taux de réticulation. Une phase très performante a pu être optimisée avec toutefois la mise en évidence de pores résiduels dans la couche organique permettant l'interaction des protéines basiques de faibles masses (trypsine, lysozyme) avec la matrice silice. Ceci met en évidence la porosité de la couche induite par la polymérisation en masse des macromères en présence de réticulant. Ce travail est poursuivi d'une part par l'amélioration du procédé de polymérisation en surface et d'autre part, en collaboration avec le Pr.Legrand (ESPCI), par l'étude de la structure de la couche par RMN et RPE (mobilité, interactions).



colonne 7,5x300mm, débit 0,5ml/min. ◀—▶, pic double

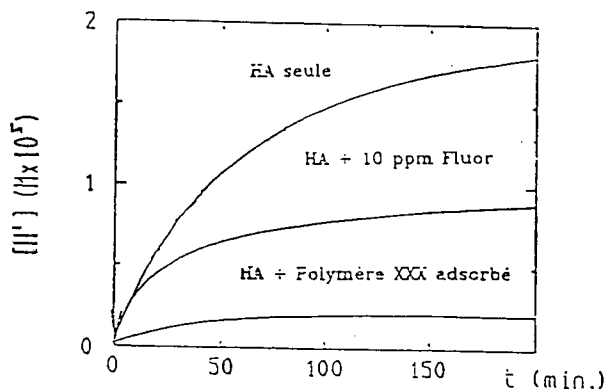
- 1) Y. Frère, Y. Guilbert and Ph. Gramain. *New Polymeric Materials*, ss presse  
"Gel effect and subsequent degradation process in radical polymerization of poly(ethylene oxide) acrylate and methacrylate macromers"
- 2) Ph. Trijasson,, Y. Frère and Ph. Gramain. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 11, 239-243, 1990  
"Inverse suspension polymerization of polyethyleneoxide methacrylates macromonomeres"
- 3) F. Yan, Ph. Dejardin, Y. Frère and Ph. Gramain. *Makromol. Chem.*, 191, 1197-1207, 1990  
"Glass transition temperatures of comb-like polymers. Polyethyleneoxide polyacrylates and polymethacrylates"
- 4) F. Yan, Ph. Dejardin, Y. Frère and Ph. Gramain. *Makromol. Chem.*, 191, 1209-1217, 1990  
"Side-chain crystallinity in comb-like polymers. Polyethyleneoxide polyacrylates and polymethacrylates"
- 5) M. Lauth, Y. Frère, B. Meurer and Ph. Gramain. *Reactive Polymers*, 13, 63-71, 1990  
"Synthesis and characterization of polymer-supported polythioethers. Grafting of di-tri-and tetrathioethers mono- or bithiol onto macroporous polystyrene matrixes. Mobility study by solid state H-NMR"
- 6) M. Lauth, Y. Frère, M. Prevost and Ph. Gramain. *Reactive Polymers*, 13, 73-81, 1990  
"Complexation properties of a homologous series of linear or pseudo-cyclic polythiaethers grafted onto macroporous polystyrene matrixes. Selective binding of mercury(II) and silver(I)"
- 7) F. Yan, Ph. Dejardin, Ph. Gramain and A. Schmitt. *Colloids and Polymer Sc.*, 269, 36-42, 1991  
"Transient adsorption of a tri(ethyleneglycol) polyacrylate on aplasmapheresis membrane"
- 8) Y. Frère and Ph. Gramain. *Reactive Polymers*, 16, 137-147, 1992.  
"Coating of porous silica by in situ polymerization of PEO macromonomers for size exclusion separation of proteins"

## II.7. HYDROXYAPATITE

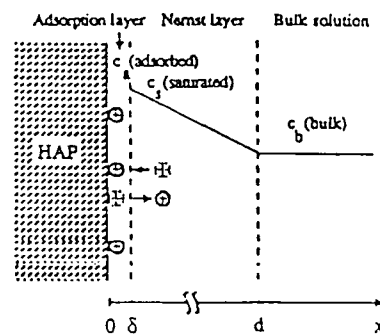
### Mécanisme de dissolution et polymères inhibiteurs

Ph. Gramain, Y. Frère

La dissolution des hydroxyapatites  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$  est à l'origine des lésions carieuses et de la dégradation osseuse. Son mécanisme fait l'objet d'études et de controverses depuis plus de 50 ans. A partir d'une étude expérimentale exhaustive (dissolution, échanges ioniques, propriétés interfaciales) basée sur un appareillage informatisé, nous avons démontré que le processus de dissolution était contrôlé par la diffusion des espèces libérées (Ca et phosphates) à travers une couche ionique permselective formée par l'adsorption en surface des ions calcium<sup>(1)</sup>. Un premier modèle quantitatif de dissolution basé sur le principe des sphères dures adsorbées est proposé<sup>(2)</sup>. D'ores et déjà, ce modèle permselectif donne des résultats prédictifs remarquables: influence du fluor, des polymères synthétiques ou des protéines adsorbées. Selon ce modèle, toute dégradation locale de cette couche protectrice entraînerait une dissolution locale très rapide (carie). Tout renforcement de cette couche aurait un effet protecteur.



Protons consommés lors de la dissolution de 10 mg d'apatite à pH 6.5



C'est dans cet esprit que l'efficacité d'inhibition de différents polymères hydrosolubles adsorbables a été testée et que des polymères porteurs de fonctions chimiques multiples bien ciblées (inhibition, adsorption, bactéricide, biocide) ont été préparés et étudiés (thèse C. Bengundo). Les efficacités d'inhibition de dissolution et bactéricide obtenues sont remarquables pour certains.

Ces travaux peuvent avoir des retombées cliniques importantes et ont été en partie financés par un contrat MRT et un contrat INSERM. Ils font l'objet en 1992 d'un contrat privé de thèse et de transactions d'exploitation.

Cette étude, menée en collaboration avec J.C. Voegel (INSERM), sera poursuivie tant au plan expérimental que théorique pour approfondir notamment le mode d'action des ions comme le fluor et celui des protéines salivaires.

1) J. M. Thomann, J. C. Voegel and Ph. Gramain. *Colloids and Surfaces*, 54, 145-159, 1991  
 "Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite. IV. A calcium diffusion controlled process with interfacial supersaturated layer"

2) S. Mafe, J.A. Mamzanas, H. Reiss, J.M. Thomann and Ph. Gramain.  
*J. Phys. Chem.*, 96, 861-866, 1992

"A model for the dissolution of calcium hydroxyapatite powder"

## II.8. MOLECULES A STRUCTURE COMPACTE POLYFONCTIONNELLES : MATERIAUX PERMEABLES A L'OXYGENE

G. Friedmann, J. Brossas

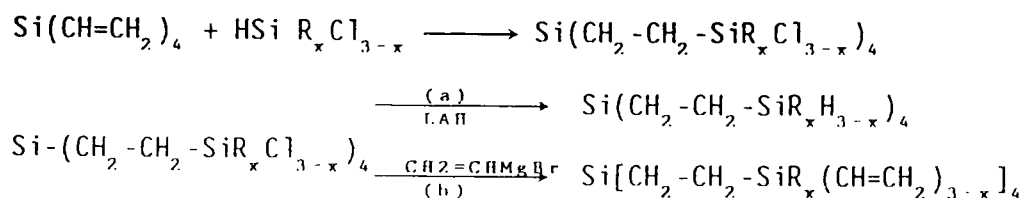
**Situation générale du sujet** : La recherche de matériaux polymères présentant de bonnes propriétés de perméation sélective à l'oxygène constitue une préoccupation majeure pour la séparation ou l'enrichissement de mélanges gazeux dans la plupart des pays industrialisés (Lonsdale, Fatt et Peppas aux USA, Hamano au Japon, etc. ...). Par ailleurs l'étude de corrélations quantitatives structure chimique et physique-perméabilité des matériaux est loin d'être achevée. Les travaux antérieurs du laboratoire (Brevets Fr. N° 89.00.593, 1989 et US. N° 07.467.401, 1990) ont montré que l'utilisation quasi exclusive de structures organo-siliciées permettait de concilier dans une même membrane très forte densité de réticulation, d'où une bonne stabilité dimensionnelle, et coefficient de perméabilité à l'oxygène anormalement élevé, dû à la forte électropositivité du noyau Si.

**Objectifs** : Ils s'inscrivent dans le cadre général de la synthèse de réseaux siliciés par réticulation entre deux (ou plus) monomères polyfonctionnels : obtention de structures rigides, compactes, à très forte densité en réticulation, dépourvues de chaînes élastiques au sens classique du terme (maximum de dix atomes dans ces chaînes). Le but poursuivi est l'optimisation des caractéristiques chimiques et physiques du réseau par l'utilisation de structure "arborole" ("starburst dendrimers" de TOMALIA, 1984) comme noeuds de réticulation : architecture "sphérique à lacunes" à taux de Si sensiblement augmenté.

**Résultats** :

### II.8.1. Synthèse des motifs "arboroles"

La synthèse de monomères du type "poly(hydrocarbosilanes)" a été réalisée selon les schémas réactionnels suivants :

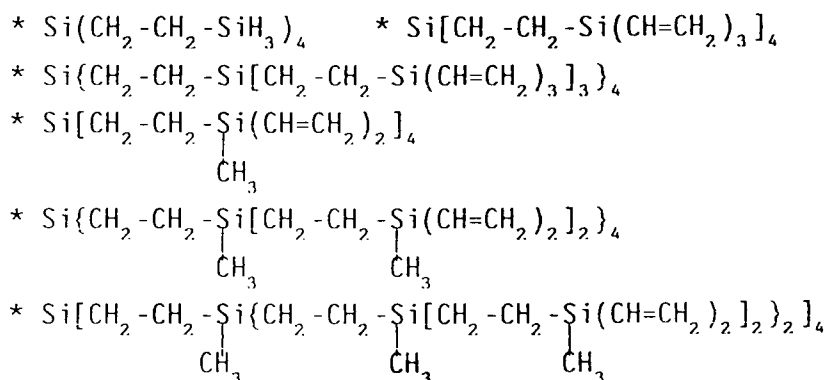


avec  $R = \text{CH}_3$  et  $x = 0$  ou  $1$ .



Si  $x = 0$ , des difficultés de réduction quantitative dans l'étape (a) limitent la synthèse dans des conditions de rendement et de pureté satisfaisantes (HPLC) aux molécules de génération 1 et 2. Si  $x = 1$ , l'activation de la fonction  $-Si-H$  permet l'obtention des arboroles de génération 1, 2 et 3.

### Arboroles synthétisés



Les différentes structures correspondent à des fonctionnalités s'échelonnant entre 8 et 36. Dès la deuxième génération, elles présentent la particularité de piéger très fortement des molécules de THF (analyse  $^1H$ -RMN), même après un traitement de deux heures sous 0,5 torr à 60°C.

### II.8.2. Synthèse des réseaux

La vitesse de réticulation de poly(diméthylsiloxanes) téléchéliques  $\alpha,\omega$ -SiH ( $M_n \leq 2 \cdot 10^4$ ) semble être une fonction décroissante de la fonctionnalité de l'arborole : diminution d'un facteur 60 lorsqu'on passe de  $f_4$  à  $f_{12}$ . Les réseaux sont homogènes et optiquement transparents.

### II.8.3. Technique de mesure

Mise au point d'une méthode polarographique de détermination des coefficients de perméabilité du polymère <sup>1)</sup>(Contrat Essilor).

**Perspectives** : Elles concernent essentiellement l'optimisation structurale des réseaux par :

a) la synthèse d'arborescences de génération 4 et au-delà : augmentation de la fonctionnalité des noeuds du réseau.

b) l'utilisation de précurseurs mélanges de PDMS et de composés type bis(dialcoylsilyl) arylsilane ( $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{-Ar-Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ) : augmentation de la concentration en Si du matériau et conservation de segments PDMS favorables à la perméation de  $\text{O}_2$  par introduction de structures "arborescences".

---

1) G. Friedmann, P. Sperry, J. Brossas. J. of Membrane Sci., 65, 93 (1992)

"Polarographic method for the determination of the permeability coefficients of polymers"

## II 9. MODIFICATION PHYSICOCHIMIQUE DES SURFACES DE POLYMERES PAR PLASMAS FROIDS. ETUDE DE SURFACES MODELES

F. Clouet

**Situation générale du sujet** L'intérêt de la technologie des modifications physicochimiques des surfaces de polymères par plasmas froids afin de leur conférer des propriétés spécifiques (mouillabilité, adhésion, ...) est bien reconnu. Cependant la complexité des réactions qui se déroulent à l'interface polymère-plasma nécessite un effort de simplification tant du côté plasma que du côté polymère, pour une analyse quantitative des processus mis en jeu qui demeurent largement inexplorés. D'où l'intérêt du choix de surfaces modèles de polymères (molécules de taille, structure chimique et mode de cristallisation parfaitement connus) et du choix de réacteurs plasma instrumentés (possibilité du calcul de la densité des espèces arrivant sur la surface d'un substrat dans l'appareillage Orsay) mais proches des équipements techniques usuels.

**Objectifs :** L'objectif poursuivi est double :

a) Mettre en évidence les espèces réactives et comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la fonctionnalisation.

b) Etablir une corrélation entre la structure physique et chimique des polymères et leur comportement sous plasmas froids afin, à terme, de prévoir le traitement approprié à une application souhaitée.

**Résultats :** Dans le cadre des thèses de M.K. Shi et R. Prat et en collaboration avec Y. Holl et P. Marie, les travaux ont porté sur les systèmes suivants:

\* hexatriacontane ( $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ ), modèle du poly(éthylène) haute densité (PEHD)

\* octanoate d'octadécyle (OOD,  $C_{17}CO_2C_{18}$ ), modèle de poly(esters) type poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PC,  $[O-(CH_2)_5-CO]_n$ ).

La comparaison entre molécules modèles de même système de cristallisation permet de préciser de façon rigoureuse le rôle de la fonction ester. Le traitement plasma provoque l'expulsion vers la phase gazeuse de divers fragments et l'apparition de nouvelles fonctions sur le substrat, fonctions oxygénées et doubles liaisons dans le cas des plasmas étudiés : RF  $O_2$  ou Ar et post-décharge d'un plasma microonde d' $O_2$ . L'influence des paramètres du plasma (temps de traitement, puissance injectée, pression, flux et nature du gaz) a été analysée en termes de :

- perte de poids,
- concentration des espèces provenant de la surface par spectrométrie de masse,
- intensité des émissions des espèces excitées responsables de la chimie en surface et des fragments provenant de la surface ,
- apparition des nouvelles fonctions détectées par spectrométrie et mesure d'angle de contact (ESCA, Infra-rouge en ATR et RAS, SIMS - collaboration avec P. Bertrand et D. Leonard, Université de Louvain-La Neuve)

L'ensemble des études menées à bon terme a conduit aux principales conclusions suivantes :

### Plasma RF $O_2$

- a) Les mécanismes de coupure des chaînes conduisent à l'apparition dans la phase gazeuse de  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$  et de radicaux  $CH^\bullet$  en quantités proportionnelles aux vitesses de dégradation quelque soit la nature chimique du matériau. Cependant la fonction ester constitue un site préférentiel de l'amorçage de la dégradation <sup>1)</sup>.
- b) Dans le processus de dégradation, l'oxygène atomique est l'agent d'amorçage et de propagation et provoque la formation de formaldéhyde transformé à son tour en  $CO$ ,  $CO_2$  et  $H_2$ . L'analyse SIMS indique que la fonctionnalisation de surfaces hydrocarbonées précède la dégradation. La probabilité plus élevée de coupure au niveau des fonctions ester accélère le découpage du squelette macromoléculaire et induit une vitesse de dégradation plus importante que celle provoquée par la scission des liaisons  $-CH-$  <sup>2-4)</sup>.
- c) L'incorporation d'oxygène sur le poly(ester) PC est supérieure à celle enregistrée sur son modèle OOD. La fonctionnalisation se déroule dans le plasma et le résultat final dépend de la compétition entre la formation des fonctions et leur destruction sous l'effet de l'oxygène atomique ou des photons.

Le rôle essentiel de l'oxygène atomique serait la création des radicaux sur lesquels l'oxygène moléculaire donnerait la séquence de réactions conduisant à la fonctionnalisation <sup>5,6</sup>.

### Plasma Argon

La vitesse de dégradation est plus faible car elle résulte essentiellement du départ d'hydrogène. La fonctionnalisation postérieure des surfaces est en accord avec l'existence de radicaux piégés de nature différente selon que le substrat initial contient ou non des fonctions ester.

L'énergie et la concentration des espèces activées des atomes d'oxygène et d'argon dépendent de la puissance du flux gazeux, de la pression et de la présence d'un échantillon dans le plasma <sup>4</sup>. Les réactions de dégradation consomment l'oxygène atomique et les molécules éjectées de la surface participent au processus d'excitation.

La fonctionnalisation varie avec le couple surface-gaz et ne dépend que faiblement des paramètres puissance, flux et pression au moins dans les domaines étudiés. Les différences de taux de fonctionnalisation révélées selon la profondeur d'exploration des techniques confirment l'existence d'un gradient dans l'épaisseur modifiée et de phénomènes de diffusion dépendant de l'état de la surface et des conditions de traitement.

### Post-décharge de plasma microonde O<sub>2</sub>

(en collaboration avec P. Leprince et A. Granier, L.P.G.P., Orsay)

C'est un système particulièrement intéressant à double titre : la dégradation y est beaucoup plus faible que dans le plasma, et la fonctionnalisation très voisine de celle mise en évidence dans le plasma Ar.

**Perspectives :** Trois points méritent plus particulièrement d'être développés :

- a) le dosage des radicaux piégés,
- b) le caractère acide ou basique des surfaces traitées,
- c) leur caractérisation *in situ* dans les traitements en post-décharge d'un plasma microonde oxygène qui sera couplé directement sur un appareil d'ESCA (IPCMS, Strasbourg).

1) M.K. Shi, Y. Holl, Y. Guilbert, F. Clouet. Makromol.Chem., Rapid Commun. 12, 277 (1991)  
 "Study of the interactions between model polymers surfaces and cold plasmas : hexatriacontane as a model of high density poly(ethylene) and octadecyl octadecanoate as a model of poly(ester)"

- 2) M.K. Shi, Y. Holl, F. Clouet. *Le vide, les couches mince*, suppl. N° 256, 25 (1991)  
 "Behaviour of polymer model surfaces in argon and oxygen plasmas"
- 3) F. Clouet, M.K. Shi. *J.Appl.Polym.Sci.* (sous presse)  
 "Study of the interactions of model polymer surface with cold plasmas : hexatriacontane as a model of high density poly(ethylene) and octadecyl octadecanoate as a model of poly(ester). I - Degradation rate versus time and power"
- 4) F. Clouet, M.K. Shi. *J.Appl.Polym.Sci.* (sous presse)  
 Study of the interactions of model polymer surface with cold plasmas : hexatriacontane as a model of high density poly(ethylene) and octadecyl octadecanoate as a model of poly(ester). II -Degradation rate versus pressure and gas flow rate"
- 5) F. Normand, A. Granier, F. Clouet, Y. Holl, M.K. Shi. *Le vide, les couches minces*, suppl. N° 256, 359 (1991)  
 "Evolution of model molecules and their corresponding polymers under oxygen microwave discharge"
- 6) F. Normand, J. Marec, Ph. Leprince, F. Clouet. *Le vide, les couches minces*, suppl. N° 256, 256 (1991)  
 Rôle des espèces neutres lors de traitements de poly(oléfines) en post-décharge spatiale d'une décharge microonde d'oxygène"

### III. STABILISATION DES POLYMERES

Ce thème de recherche, directement lié aux propriétés d'usage des matériaux macromoléculaires, se développe essentiellement autour de deux axes distincts.

#### III.1. AMELIORATION DE LA RESISTANCE AU FEU DES POLYMERES

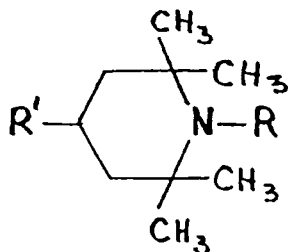
**J. Brossas, J.M. Catala**

Les résultats confidentiels des travaux récents font actuellement l'objet d'une demande de brevet. Les études se poursuivent dans le cadre du GIS "Ignifugation" créé pour répondre aux nouvelles normes européennes qui impliquent l'abandon de tous les additifs halogénés en tant qu'agent d'ignifugation : synthèse et propriétés de polymères porteurs de groupements phosphorés dans la chaîne principale, charges minérales introduites en cours de polymérisation.

### III.2. ELUCIDATION DES MECANISMES DE LA STABILISATION DES POLYMERES PAR LES ANTIOXYANTS ALKYLAMINES ENCOMBRES

J. Marchal , C. Crouzet

**Situation générale du sujet** Les additifs porteurs de sites actifs 2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridinyl sec. (R=H) ou ter. (R=alkyl) connus sous le nom de HALS ("hindered amine light stabilizers") font preuve d'une efficacité remarquable pour la stabilisation des polyoléfines et autres polymères y compris vernis exposés à la lumière solaire.



Malgré leur développement spectaculaire en nombre et applications depuis leur apparition sur le marché au début des années 70, les mécanismes de cette stabilisation restent obscurs. Les travaux effectués au laboratoire montrent que ces additifs agissent en tant qu'antioxydants et non en tant que photostabilisants comme cela fut d'abord admis. La caractérisation des propriétés d'antioxydant des alkylamines encombrées (AE) et des mécanismes radicalaires ou non impliqués dans le processus de stabilisation constitue un domaine d'intérêt croissant : on doit le considérer dans le cadre plus large de la chimie, encore peu explorée, des alkylamines et de leurs produits d'oxydation en milieu organique peu ou non-polaire en absence de coréactif ou de catalyseur de synthèse, chimie dont l'utilité ne se limitera pas à la seule explication de la stabilisation des polymères par les AE.

**Objectifs** : Caractérisation des réactions d'inhibition de la thermooxydation des polyoléfines par les alkylamines encombrées AE sec. et ter.

**Résultats** : L'existence des propriétés d'antioxydants des AE sec. et ter. a été prouvée par leurs effets sur les cinétiques de la thermooxydation de films de PEbd amorcée par chauffage à 95°C et du 2,4-diméthylpentane liquide amorcée par irradiation  $\gamma$  à 25°C<sup>1)</sup>. A 25°C, ce sont les radicaux nitroxydes  $>NO^{\bullet}$  produits par la cooxydation des AE sec. qui interviennent dans le mécanisme de la stabilisation : apparition d'une période d'induction de la stabilisation se prolongeant jusqu'à la consommation quasi-totale de l'amine<sup>2)</sup>.

A 95°C, la production de  $>NO^\bullet$  par cooxydation des AE sec. est accompagnée par la décomposition des hydroperoxydes par ces amines sans production de radicaux libres (effet antioxydant secondaire). La stabilisation ne présente plus de période d'induction. Au début de la période d'inhibition, la concentration en  $>NO^\bullet$  croît, passe par un maximum et décroît jusqu'à des valeurs restant à la limite de la sensibilité de détection par RPE : il n'y a donc pas de corrélation directe entre la concentration instantanée en  $>NO^\bullet$  et le bilan de l'inhibition déterminé à partir de la cinétique d'accumulation des cétones dans le PEbd. Toujours à 95°C, la stabilisation du PEbd par des AE ter. est encore meilleure, bien que sans apparition de quantités mesurables de  $>NO^\bullet$  tout au long de l'expérience.

Ce résumé montre la complexité des mécanismes de la stabilisation par les AE sec. et ter., leurs différences, mais aussi l'importance commune du paramètre température et par conséquent des réactions secondaires dont dépend l'efficacité de ces deux types d'antioxydants<sup>3)</sup>. L'analyse théorique de ces résultats en fonction de divers modèles de schémas réactionnels envisageables est actuellement en cours. Elle a permis de prouver qu'à 25°C la production d'aminoéthers  $>NOR$  par capture de radicaux alkyles par  $>NO^\bullet$  est négligeable. De ce fait, la stabilisation observée ne peut pas être expliquée par l'hypothèse du cycle de Denisov généralement avancée<sup>4)</sup>. Elle doit l'être par la production et la régénération d'hydroxylamines  $>NOH$ <sup>5)</sup>.

**Perspectives :** Elles concernent essentiellement l'étude des effets de l'augmentation de la température d'amorçage de la thermooxydation sur les propriétés de la stabilisation par les AE sec. et ter. entre 25 et 95°C : détermination des mécanismes d'action propres à chacune de ces deux espèces d'antioxydants plurifonctionnels.

1) C. Crouzet, S. Zehnacker, J. Marchal. *Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers*, A.V. Patsis, ed. vol. II, 30 (1989), Technomic Publ. Lancaster, Penn. USA

"About antioxidant activity of hindered amine additives to understand polyolefin stabilization"

2) C. Crouzet, J. Marchal. *Radiat.Phys.Chem.* **39**, 359 (1992)

"About antioxidant activity of hindered aliphatic amines and their derivatives to understand polyolefin stabilization at 25°C. - I - Overall effects of sec-hindered aliphatic amines and their nitroxyl derivatives on the kinetics of primary reactions of  $\gamma$ -radiation-induced autoxidation of 2,4-dimethylpentane in the dark at 25°C compared with effects of a phenolic antioxidant"

3) J. Marchal. *Radiat.Phys.Chem.* **37**, 53 (1991)

" $\gamma$ -radiation-induced oxidation. A very convenient tool to unravel the mechanisms of polyolefin aging and stabilization"

4) C. Crouzet, J. Marchal. *Radiat.Phys.Chem.* (1992) (sous presse)

About antioxidant .... - II - Theoretical treatment of the oxygenation of liquid samples undergoing autoxidation. Application to the autoxidation of 2,4-dimethylpentane induced by  $\gamma$ -radiation at 25°C and AIBN thermolysis at 60°C"

5) C. Crouzet, J. Marchal, S. Zehnacker

13th. Annual Int. Conf. on Advances in the Stabilization and Degradation of Polymers, Luzern, CH, (May 1991), Proceedings of the invited lectures, p. 91

"Effectiveness of aliphatic hindered amine stabilizers at 25°C lies in the production and regeneration of their hydroxylamine derivatives"

6) L. Carette, J.M. Feuillas, M. Gay et J. Marchal.

Brevet Fr. N° 2.653.768 (1991), Rhône-Poulenc Chimie

"Nouveaux composés à motif tétraméthylpipéridinyle"



# **PHYSICO-CHIMIE**

# PHYSICO-CHIMIE

## Chercheurs permanents

BASTIDE J.  
BENOIT H.  
FRANCOIS J.  
GALLOT Y.  
HERZ J.  
JOANNY J.F.  
PICOT C.  
STRAZIELLE C.

BEINERT G.  
DUVAL M.  
JOHNER A.  
LUTZ P.  
MARIE P.  
MARQUES C.  
MATHIS A.  
PALIERNE J.F. (en détachement IM Grenoble)  
RAWISO M.  
SARAZIN D.  
SCHOSSELER F.  
ZILLIOX J.G.

## Professeurs associés, stagiaires post-doctoraux et thésards

BENKIRA A.  
BINANA W.  
BORSALI R.  
BOUDENNE N.  
EL BRAHMI K.  
EL OURIAGHLI T.  
GUERRERO-SANTOS R.  
HAIDA H.  
HAKIKI A.  
HARDEN J.  
HE Q.  
HIGGS P.  
KEMPKES F.  
LESHSAINI N.  
MEDJAHDI G.  
MENDES E.  
OULAD HAMMOUCH S.  
RAPHAEL E.  
ROBY F.  
STRASSER C.  
TURNER M.  
WITTMER J.

De par sa composition en chercheurs permanents (chimistes, physiciens expérimentateurs, théoriciens) le groupe de Physico-chimie dispose d'un large éventail de compétences. Ce contexte pluri-disciplinaire le place dans la situation privilégiée où les opérations de recherche peuvent être initiées, discutées, résolues... par des "aller-retours" entre chercheurs de savoir-faire très différents.

Cet échange de compétences ne se limite pas aux frontières du groupe. La volonté de traiter les problèmes de la manière la plus large a développé des collaborations aussi bien avec d'autres groupes de l'I.C.S. (ex : polymères hydrosolubles, rhéologie moléculaire, structure des systèmes hétérophasés, théorie) qu'avec de nombreux laboratoires français et étrangers.

Bien qu'apparemment dispersées à sa création, les activités du groupe se situent à présent dans un cadre mieux défini et restreint tel que reflète la présentation de ce rapport d'activité. Ces activités se centrent aussi autour de quatre thèmes principaux :

- I. La thermodynamique des polymères
- II. Les gels et réseaux de polymères
- III. La diffusion de rayonnement (RX, Neutrons, Lumière) et ses applications
- IV. La théorie

Il nous a semblé justifié, afin de mieux situer l'impact de l'équipe de théoriciens (dont les activités ont débuté à l'ICS en septembre 1989), de présenter leurs travaux de manière séparée. Comme le montre leur contribution, les interactions avec les thèmes du groupe ainsi qu'avec des équipes de l'ICS et d'autres laboratoires sont nombreuses et diversifiées.

Les recherches développées au cours de ces dernières années présentent un caractère à dominante fondamentale. Cependant certaines d'entre-elles, tout en conservant ce caractère spécifique à un laboratoire du CNRS, ont trouvé une ouverture vers des problèmes plus finalisés (cas des polymères hydrosolubles en particulier). Ceci explique le soutien financier extérieur dont elles peuvent bénéficier. Dans le contexte matériel rendu difficile actuellement, certaines opérations de recherches (Interfaces et propriétés mécaniques des mélanges, gels et réseaux, structure des systèmes hétérophasés, rhéologie moléculaire) sont orientées afin de susciter un intérêt et des collaborations avec le secteur industriel et certains contacts sont à présent amorcés (ATOCHEM; Rhône Poulenc).

Au cours des dernières années, le groupe s'est créé une réputation grâce à ses travaux réalisés dans le domaine de la diffusion des neutrons. L'arrêt prolongé du réacteur à haut flux de l'Institut Laue Langevin à Grenoble a fortement ralenti cette activité de recherche. Cette limitation d'accès aux "Techniques lourdes" d'expérimentation a été mise à profit pour développer l'instrumentation de laboratoire. On soulignera à cette occasion que le développement de ce type d'activité instrumentale est rendue particulièrement difficile par la réduction des effectifs du cadre technique de l'ICS.

## I. THERMODYNAMIQUE DES POLYMERES

Que ce soit à l'état isolé (solutions diluées), à l'état condensé (solutions semi-diluées), en présence d'une espèce de nature chimique différente (polymère, espèce ionique dans le cas des solutions aqueuses) une molécule de polymère est soumise à des interactions de natures différentes qui déterminent sa conformation, la structure et la dynamique du système considéré. L'étude de la thermodynamique de tels systèmes, bien que considérée comme traditionnelle, a connu cette dernière décennie un important regain d'intérêt suite à l'émergence de concepts théoriques nouveaux (analogie système polymère - système magnétique critique, théorie d'approximation de phase aléatoire, groupe de renormalisation...) et au développement de techniques nouvelles (Diffusion des neutrons en particulier).

C'est dans ce contexte renoué que les activités du groupe se sont développées. Relevant d'une problématique et d'approches expérimentales souvent voisines, les activités sont présentées suivant les types d'interactions mis en jeu :

- les interactions à longue portée (type Van der Waals) dont relèvent les problèmes de mélanges de polymères et de compatibilité

- les interactions spécifiques fortes à moyenne et courte portée (type dipolaire ou électrostatique) qui se manifestent principalement dans le cas des polymères hydrosolubles

- les interactions "effectives" exercées à la surface d'un polymère que celui-ci soit en contact avec l'air ou avec un polymère de nature chimique différente. Il s'agit dans ce cas de polymères aux interfaces.

L'étude des propriétés thermodynamiques nécessite l'accès à des techniques performantes de caractérisation et d'étude de problèmes spécifiques. Dans ce but divers dispositifs expérimentaux ont été développés et améliorés. On citera en particulier le couplage en ligne chromatographie d'exclusion stérique - diffusion de la lumière (en solutions organiques et aqueuses), la diffusion quasi-élastique de la lumière (corrélation cablée), un dispositif de mesures de tension interfaciale (vidéo et traitement d'image), un photogoniométrique à acquisition rapide (réseau linéaire de photodiodes) pour l'étude des films de polymères.

La caractérisation des polymères en solution (masse moléculaire, conformation, flexibilité des chaînes macromoléculaires) est indispensable pour l'étude de leur comportement en phase dispersée (solutions) et à l'état condensé. Grâce aux techniques disponibles ont été ainsi caractérisées les conformations de polymères semi-rigides<sup>(1)</sup> (polysilanes), thermotropes<sup>(2)</sup> (HTX, enchaînements  $-\varphi\text{-CO}\ \varphi-$ ,  $-\varphi\text{-O-}\varphi-$  et  $-\varphi\text{-SO}_2\text{-}\varphi$  ; HTA, enchaînements  $\varphi\text{-SO}_2\text{-}\varphi$ ) et de polymères à caractère cristaux liquides<sup>(3)</sup> ("main chain" et "side-chain"). Un effort particulier a porté sur le développement de la chromatographie d'exclusion stérique en milieu aqueux (D. Sarazin, A. Rameau, Coll. Ph. Chaumont et Ph. Gramain). La complexité des systèmes étudiés (polymères associatifs, biopolymères rigides...) a nécessité la mise au point de chaînes d'analyse à multidétection (réfractométrie, diffusion de la lumière, UV, viscosimétrie en cours de développement), la réalisation de supports poreux nouveaux et l'élaboration de logiciels d'exploitation appropriés gérant les problèmes éventuels d'adsorption.

1) A.F. Mahieu, D. Daoust, J. Devaux, M. de Walck and C. Strazielle.

Bull.Soc.Chim.Belg., 98, 803 (1989). "On the molecular weight determination of poly(methylphenyl)silane"

2) J. Charlier, C. Fagoo, D. Daoust, P. Godard, A.F de Mathieu, J. Mercier, R. Legras, J. Devaux and C. Strazielle. soumis à Polymer

"Dilute solution properties and molecular weight determination of polyether from bisphenol "S" and 4,4' dichlorodiphenyl sulfane"

3) C. Strazielle et al.. Macromolecules, 21, 2889 (1988) ; Makromol.Chem.-Macromol.Symp., 15, 251 (1988) ; Makromol. Chem.-Macromol.Chem.Phys., 191(6), 1383 (1990)

"Conformation and structure of some liquid-crystal polymers"

## I.1. MELANGES DE POLYMERES ET COMPATIBILITE

**Situation du sujet :** L'étude des propriétés physicochimiques des mélanges de polymères présente un intérêt toujours très actuel aussi bien d'un point de vue fondamental qu'appliqué. Ces dernières années ont été marquées à l'ICS par des développements théoriques importants grâce au formalisme introduit par Benoît et Benmouna qui a ouvert un champ très large de nouvelles expériences. La diffusion de rayonnement (lumière, neutrons) est une technique de choix pour l'étude de tels systèmes car elle permet d'accéder à la caractérisation des paramètres structuraux et thermodynamiques.

**Objectifs :** L'addition de solvant présente un intérêt aussi bien sur le plan expérimental (augmentation de la comptabilité, études dans un domaine large de concentration et de

composition) que dans la réalisation de situations conceptuelles intéressantes (degré d'interpénétration des chaînes lié soit à la structure ou à la qualité sélective du solvant vis à vis de l'un ou l'autre des constituants du mélange). De plus l'étude à concentration croissante de polymères est une approche permettant d'anticiper le comportement de systèmes binaires polymère à l'état solide. Ce contexte général constitue le cadre des travaux réalisés.

## Résultats

### I.1.1. Développements théoriques

H. Benoît                      Coll. M. Benmouna (Université de Tlemcen)

Le résultat le plus important est la mise sous forme matricielle de l'équation d'approximation de phase aléatoire (RPA, relation de de Gennes généralisée) qui permet de calculer les intensités diffusées statiques et dynamiques en fonction du vecteur d'onde pour un système quelconque formé de plusieurs constituants homopolymères, copolymères ou solvant<sup>(1-5)</sup>. Cette approche théorique a été appliquée à l'étude de systèmes spécifiques plus complexes. On citera en particulier l'analyse par diffusion de rayonnement des problèmes de transestérification<sup>(6)</sup> et l'étude de la structure des réseaux de polymères sélectivement marqués<sup>(7,8)</sup>.

Les théories d'approximation de phase aléatoire sont basées sur la notion d'incompressibilité. Cette hypothèse peut devenir discutable lorsqu'on se rapproche d'un point critique par exemple. Il a été montré que, par un choix judicieux des variables, les fluctuations de densité et de concentration peuvent être entièrement découplées<sup>(9)</sup>.

1) H. Benoît, M. Benmouna and W.L. Wu. *Macromolecules*, 23, 1511 (1991)

"Static scattering from multicomponent polymer and copolymer systems"

2) H. Benoît, M. Benmouna, R. Borsali et M. Duval

Edited by J. Comenero et A. Allegra, World Scientifique Singapour 1990 p. 340

"Basic features of the glassy state"

3) T.A. Vilgis, M. Benmouna and H. Benoît. *Macromolecules*, 24, 4482 (1991)

"Static scattering from multicomponent polymer systems : theoretical models"

4) H. Benoît, M. Benmouna et T.A. Vilgis. *C.R.Acad.Sci. Paris*, t.313, Série III, 869 (1991)

"L'approximation de phase aléatoire, une démonstration simple"

5) G. Hadziioannou, H. Benoît, W. Tang, K. Shull and C.C. Han. *Polymer* (accepté)

"Neutron scattering by multi block copolymers of structure (A-B)<sub>N</sub>"

6) H. Benoît, E.W. Fischer and H.G. Zachmann. *Polymer*, 30, 379 (1989)

"Interpretation of neutron scattering results during transesterification reactions"

7) H. Benoît, C. Picot, S. Krause

*New Trends in Physics and Physical Chemistry of Polymers*. Edited by Lieng-Huand Lee, Plenum Publishing Corp. New York, p. 471 (1989)

"On the effect of polysitional order on the scattering by copolymers and networks with labeled crosslinks"

- 8) S. Krause, H. Benoît and C. Picot. id. p. 483  
 "Calculation of elastic small-angle neutron scattering from labeled gels"  
 9) H. Benoît. Polymer, 32, 579 (1991)  
 "Intensity scattered by multicomponent compressible systems"

### I.1.2. Résultats expérimentaux

#### *Mélanges de polymères et copolymères en solution*

H. Benoît, M. Duval, Y. Gallot, C. Picot, C. Strazielle

**Aspect statique :** Différents couples de polymères (A,B) ont été étudiés dans des conditions de contraste (optique ou neutronique) correspondant soit à l'extinction d'une espèce polymère soit en situation de contraste moyen nul ("theta optique ou neutronique"). On a aussi pu montrer que :

- pour les situations où le degré d'incompatibilité est élevé (systèmes polystyrène - polyméthacrylate de méthyle et polystyrène - polyacétate de vinyle) le paramètre d'interaction  $\chi_{AB}$  présente une importante variation au-delà d'une certaine concentration  $c \approx 3c_c$  ( $c_c$  concentration de recouvrement)<sup>(1)</sup>

- un bon accord entre la théorie et l'expérience est observé en ce qui concerne l'évolution des dimensions apparentes des polymères et la fonction de diffusion lorsque l'on fait varier le paramètre d'interaction  $\chi_{AB}$ <sup>(2)</sup>.

- les lois d'échelles dérivées des calculs de renormalisation sont vérifiées expérimentalement de manière satisfaisante aussi bien dans le cas où le mélange présente une "symétrie thermodynamique" ( $A_{2,A} = A_{2,B}$ ) que dans celui de l'"asymétrie thermodynamique" (l'un des constituants du mélange étant en situation theta par rapport au solvant)<sup>(3)</sup>.

De même que pour les mélanges ternaires, les expressions de l'intensité diffusée  $I(q)$  par un copolymère en solution peuvent être explicitées dans le cadre des théories RPA. On montre en particulier qu'en situation de contraste moyen nul le facteur de forme du copolymère ne dépend pas de la concentration. Cette prévision a été vérifiée expérimentalement par diffusion des neutrons aux petits angles sur des solutions de copolymères séquencés modèles ( $PS_h$ - $PS_d$  et polyméthacrylate de méthyle<sub>d</sub> - polyméthacrylate d'éthyle) dans un large domaine de concentration<sup>(4)</sup>. Cette approche doit permettre une analyse fine de l'évolution du paramètre d'interaction en fonction de différents paramètres (masse moléculaire, concentrations élevées) et en corollaire la caractérisation du diagramme de phases de tels systèmes.



**Aspect dynamique :** Le formalisme RPA étendu à l'aspect dynamique de la diffusion de rayonnement par les mélanges ternaires prévoit l'existence de deux modes de relaxation : un mode coopératif de réseau (fluctuations collectives de l'ensemble des polymères) et un mode interdiffusif (mouvement d'un polymère par rapport à l'autre). Des expériences de diffusion quasi-élastique de la lumière ont clairement mis en évidence l'existence de ces deux modes et leur évolution avec la concentration conforme à la théorie (systèmes PS/PDMS et PS/PMMA). En solvant de contraste moyen nul seul le mode interdiffusif est observé<sup>(5,6)</sup>.

La dynamique des copolymères en solution peut être analysée suivant le même type d'approche. Des expériences de diffusion quasi-élastique des neutrons (Spin-Echo) réalisées en solvant de contraste moyen nul (système  $PS_h$ - $PS_d$ ) ont montré que seul le mode de relaxation structurale est observé. Les variations de ce mode avec le vecteur d'onde et la concentration sont conformes aux prévisions théoriques<sup>(7,8)</sup>. Des expériences récentes de diffusion quasi-élastique de la lumière réalisées sur un système copolymère présentant un paramètre d'interaction  $\chi$  non nul ont montré qu'à faible concentration un troisième mode de relaxation attribué à la formation de structures micellaires s'ajoute aux modes prévus par les théories du type RPA<sup>(9,10)</sup>.

**Perspectives :** Le support théorique et la méthodologie expérimentale mise en oeuvre pour l'étude de systèmes modèles ouvrent un large champ d'application pour l'étude de systèmes plus complexes : mélanges dont l'un des constituants est un polymère chargé, systèmes évolutifs tels les réseaux interpénétrés en cours de formation.

1) L. Ould-Kaddour, C. Strazielle. *Polymer*, 33, 899 (1992)

"Experimental investigations of light scattering by polystyrene-poly(methylmethacrylate) and polystyrene-poly(vinylacetate) in good solvents"

2) H. Benoit, M. Benmouna, C. Strazielle, A. Lapp, L. Ould-Kaddour

*J. Appl. Polym. Sci.*, Polym. Symposium, 48, 315 (1991)

"Polymer and copolymer characterization by light and neutron scattering. Theoretical considerations and experimental examples"

3) L. Ould-Kaddour, C. Strazielle. *New trends in Physics and Physical Chemistry of Polymers*. Plenum Publishing Corporation, p. 229 (1989)

"The scaling laws in ternary systems : polymer, polymer good solvent. An experimental study"

4) M. Duval, C. Picot, M. Benmouna and H. Benoit. *J. Phys.*, Paris, 49, 1963 (1988)

"Interpretation of small angle neutron scattering by copolymer solutions as function of concentration"

5) R. Borsali, M. Duval and M. Benmouna. *Macromolecules*, 22, 816 (1989)

"Quasi-elastic light scattering from ternary mixtures of polystyrene/polydimethylsiloxane/solvents"

6) R. Borsali, M. Duval and M. Benmouna. *Polymer*, 30, 610 (1989)

"Quasi-elastic light scattering from ternary mixtures of polystyrene/polymethylmethacrylate/toluene"

7) R. Borsali, H. Benoit, J.F. Legrand, M. Duval, C. Picot, M. Benmouna and B. Farago

*Macromolecules*, 22, 4119 (1989)

"Dynamics of copolymer solutions determined using Spin-Echo"

8) M. Duval, C. Picot, H. Benoît, R. Borsali, M. Benmouna, C. Lartigue. *Macromolecules*, 24, 3185 (1991)

"Spin-Echo neutron scattering from copolymers in intermediate solvents"

9) M. Duval, H. Haida, J.P. Lingelser, Y. Gallot. *Macromolecules*, 24, 6869 (1991)

"Quasi-elastic light scattering by a polystyrene-poly(methyl methacrylate) diblock copolymer solution in toluene near the overlap concentration"

10) H. Haida, J.P. Lingelser, Y. Gallot, M. Duval. *Makromol.Chem.*, 192, 2701 (1991)

"Quasi-elastic light scattering by polystyrene-poly(methyl-methacrylate) diblock copolymer solution in a non-selective solvent in the vicinity of the overlap concentration"

## I.2. POLYMERES HYDROSOLUBLES

L'étude des polymères hydrosolubles entreprise par l'équipe a pour but essentiel de comprendre les phénomènes d'association eau/polymère ; polymère/polymère ; ion/polyion et les propriétés rhéologiques particulières qu'ils confèrent aux solutions aqueuses. La complexité des phénomènes d'association mis en jeu est telle que cet objectif ne peut être atteint que si le problème est abordé sur des systèmes constitués par des polymères modèles ou bien caractérisés. Ceci explique que les collaborations amorcées sur des sujets ponctuels aient été renforcées et regroupées au sein d'une "action transverse" plus large entre chimistes et physico-chimistes (Groupe Hydropol).

### I.2.1. Systèmes non ioniques à balance hydrophile/hydrophobe continûment variable

J. François      Coll. E. Franta

**Situation du sujet :** Les propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses de polymères non ioniques s'éloignent de la régularité et sont à l'origine de diagramme de solubilité de type "boucle fermée" qui suscitent l'intérêt des théoriciens. Des théories récentes (Tanaka, de Gennes) introduisent dans les approches de champ moyen des équilibres de solvation ou d'association polymère/polymère. Peu d'études expérimentales systématiques de ces phénomènes d'associations et de leurs relations avec les propriétés chimiques des polymères permettent à ce jour de vérifier de telles approches. Ce problème a été abordé en étudiant des copolymères polyoxyde d'éthylène-polyoxypropylène<sup>(1,2)</sup>.

1) A. Louai, G. Pollet, D. Sarazin, J. François, F. Moreaux. *Polymer*, 32, 703 (1991)

"Properties of ethyleneoxide-propylene oxide copolymers in aqueous solutions"

2) A. Louai, G. Pollet, D. Sarazin, J. François, F. Moreaux. *Polymer*, 32, 713 (1991)

"Effect of additives on the properties of ethylene oxide-propylene oxide copolymers in aqueous solutions"

**Résultats :** L'idée de ce travail consiste à comparer les diagrammes de phases de différents polyethers du type  $-{\{[(\text{CH}_2)_n\text{O}]_x-[(\text{CH}_2)_n\text{O}]_y\}}-$  dont la chimie permet de faire varier progressivement la balance hydrophile-hydrophobe et d'étudier les phénomènes d'hydratation et d'agrégation. Dans une première étape, le comportement en solutions aqueuses du polydioxolane PDXL  $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}]_n$  a été comparé à celui du polyoxyéthylène POE  $[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n$ . L'analyse des diagrammes de phase (mesure de la LCST), des études calorimétriques ainsi que des mesures de volume d'excès de mélange ont montré que la solvation du PDXL est beaucoup moins importante que celle du POE. (Thèse A. Benkhira)<sup>(1)</sup>.

**Perspectives :** Diverses études sont en cours pour caractériser la structure de l'hydrate de PDXL et des agrégats en solution diluée. Ces études seront étendues à d'autres polyethers et à des polymères dérivés du polyacrylamide.

---

1) A. Benkhira, E. Franta, J. François. *Macromolecules* (accepté)  
"Polydioxolane in aqueous solution. 1. Phase Diagram"

## I.2.2. Polymères naturels

### *Amylopectines modifiées*

**D. Sarazin, J. François (contrat Roquette Frères)**

**Situation du sujet :** Les hydroxyéthylamylopectines (HES) ont des applications dans le domaine médical comme "plasma volume expanders". Leur utilisation dans de bonnes conditions de sécurité nécessite le contrôle rigoureux de leur distribution de masses moléculaires, la maîtrise de leur solubilisation dans le milieu d'utilisation et la connaissance des propriétés de leurs solutions. La littérature contenait encore peu d'informations.

**Résultats :** Les conditions de dispersion des fractions et d'échantillons de HES bruts et de leur caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique ont été établies<sup>(1)</sup>. La conformation de ces polymères très branchés a également fait l'objet d'études par viscosimétrie, diffusion de la lumière et des RX et une loi d'échelle de la variation du taux de branchement avec la masse a pû être proposée<sup>(2)</sup>.

---

1) D. Sarazin, J. François, C. Verwaede, G. Flèche. *Carbohydrate Polymers* (soumis)  
"Aqueous gel-chromatography of hydroxyéthyl-amylopectin"

2) D. Sarazin, J. François, G. Flèche, C. Verwaede. *J. of Applied Polym.Sci.* (accepté)  
"Structural study of hydroxyethyl amylopectine in aqueous solutions"

## *Scleroglucane*

**M. Rawiso (contrat IFP)**

**Situation du sujet :** Le scléroglycane est un polysaccharide non ionique produit par un champignon. A l'état natif, il est sous forme de triples hélices. Sa conformation rigide lui confère des propriétés épaississantes qui en font un excellent candidat en particulier pour la récupération tertiaire du pétrole. De récentes études médicales ont en outre mis en évidence son pouvoir dans les traitements du cancer. Ce polymère est pourtant susceptible de s'agréger en solution aqueuse et ceci limite ses utilisations d'une part et d'autre part interdit l'interprétation correcte des études structurales.

**Résultats :** Une étude précédente a montré que l'addition de tensio-actifs qui interagissent avec le scléroglycane permet d'éviter l'agrégation<sup>(1)</sup>.

<sup>1</sup>) T. El Ouriaghli, J. François, D. Sarazin, N. Truong. Carbohydrates Polymer, 17, 305 (1992)  
"Influence of nonionic surfactant on aggregation state of schleroglucan in aqueous solution"

**Perspectives :** Les études entreprises ont pour but d'obtenir des informations précises sur la structure des objets dispersés à l'échelle moléculaire (RX) et sur le processus de dénaturation des triples hélices. A plus long terme, on examinera la possibilité d'introduction de ces bâtonnets à l'intérieur des régions aqueuses de phases mésomorphes et les défauts de structure qui en résultent.

### I.2.3. Polymères associatifs

**J. François Coll. F. Clouet (contrat Norsolor - Cray Valley)**

**Situation du sujet :** Il existe depuis quelques années un intérêt grandissant pour les polymères dits "associatifs", généralement constitués d'une chaîne hydrophile principale et comportant quelques substituants hydrophobes. Les associations qui se créent en solution aqueuse à l'équilibre entre les parties hydrophobes peuvent être détruites ou provoquées par un cisaillement et une grande variété de comportements rhéologiques (rhéoépaississement, rhéofluidisation, thixotropie) est observée. Une classe particulière de ces polymères a fait l'objet de notre intérêt : les polyoxyéthylènes comportant des extrémités paraffiniques. Ces polymères développés depuis plusieurs années aux Etats-Unis se sont avérés avoir des propriétés intéressantes en particulier dans le domaine des peintures aqueuses. Il nous a paru indispensable de porter un effort vers une compréhension des relations existantes entre les caractéristiques spécifiques des

polymères et les propriétés rhéologiques des solutions aqueuses d'une part et leurs interactions avec les latex, d'autre part.

**Résultats :** Dans une première étape, des produits commerciaux reconnus pour leurs propriétés épaississantes ont été caractérisés et leur comportement associatif étudié. La complexité de leur composition chimique (présence de chaînes alkyle, de fonctions uréthanes), et leur polydispersité nous ont conduit à synthétiser des polymères modèles couvrant un large domaine de balance hydrophile-hydrophobe (HLB)<sup>(1)</sup>.

Les résultats des études physicochimiques conduisent aux principales conclusions suivantes :

- l'association de ces polymères est très sensible à de faibles variations de la balance hydrophile-hydrophobe et à la nature des groupements uréthane. Elle est beaucoup moins coopérative que celle des détergents non-ioniques de bas poids moléculaire. L'évolution du nombre d'agrégation peut être décrite par un modèle d'association ouverte (par étapes). Chaque agrégat semble comporter plusieurs microdomaines hydrophobes<sup>(2,3)</sup> :

- il existe dans certains cas, un seuil de gélification (divergence de la viscosité en fonction de c). Des comportements rhéo-épaississants sont observés

- l'interaction avec les tensio-actifs présente des aspects très différents selon la charge du tensio-actif et la balance HLB du polymère<sup>(4,5)</sup>

- l'influence de ces polymères sur la rhéologie de latex modèles s'interprète suivant les modèles d'agrégation développés pour des solutions aqueuses en absence de latex

1) W. Binana Limbele, J. François, F. Clouet. Polymer (soumis)

"Synthesis of model association polymers"

2) C. Maechling-Strasser, J. François, F. Clouet. Polymer, 33, 627, (1992)

"hydrophobically end-capped poly(ethyleneoxide) urethanes. I. Characterization and experimental study of their association in water"

3) C. Maechling-Strasser, F. Clouet, J. François. Polymer, 33, 1021 (1992)

"Hydrophobically end-capped poly(ethyleneoxide) urethanes. II. Attempt of modelization of their association in water"

4) W. Binana-Limbele, F. Clouet, J. François. Colloid and Polymer Science (soumis)

"Hydrophobically end-capped poly(ethyleneoxide) uréthanes. 3. Interactions with sodium dodecyl sulphate"

5) W. Binana Limbele, F. Clouet, J. François. J. Colloid Science (soumis)

"Influence of surfactants on the viscosity of aqueous solutions of hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide)"

**Perspectives :** L'effort important consenti pour synthétiser une large gamme de polymères "modèles" doit être complété par un effort dans la mise au point de techniques expérimentales permettant de caractériser le temps de vie des domaines hydrophobes et

leur évolution sous l'effet du cisaillement (mise au point d'un viscosimètre à haut gradient, dispositifs d'écoulements "transparents" à l'analyse par différentes techniques telles la fluorescence, la diffusion de la lumière). L'aspect théorique devra être développé dans le cadre de collaborations.

#### I.2.4. Systèmes ioniques - Polyélectrolytes

**Situation du sujet :** L'intérêt principal de l'équipe pour les polyélectrolytes concerne les interactions entre les ions multivalents et les polyions. Il existe encore peu d'études tant expérimentales que théoriques qui permettent de prévoir les diagrammes de phase et la rhéologie de tels systèmes. La connaissance et la compréhension de ces phénomènes sont pourtant indispensables dans de nombreux domaines industriels (Industrie Pétrolière et le traitement des eaux).

Par ailleurs, il apparaît rapidement que de telles études ne peuvent reposer que sur une bonne connaissance des propriétés des solutions de polyélectrolytes sans sels "complexants". La conformation locale des polyélectrolytes (longueur de persistance) ainsi que la structure de leurs solutions semi-diluées font encore l'objet de controverses tant expérimentales que théoriques et l'étude de polyélectrolytes assez faiblement chargés présente donc un intérêt fondamental certain.

#### Résultats

##### *Polyacrylamides partiellement hydrolysés*

J. François      Coll. W. Reed, G. Medjahdi

Les résultats d'une étude expérimentale (diffusion de la lumière élastique et quasiélastique de solution de polyacrylamide partiellement hydrolysées) ont été confrontés aux prédictions des modèles de polyélectrolyte en considérant les variations de la longueur de persistance et du volume exclu. Théorie et expérience sont compatibles<sup>(1)</sup>.

1) W.R. Reed, S. Ghosh, G. Medjahdi, J. François. *Macromolecules*, 24, 6189 (1991)

"Dependence of polyelectrolyte apparent persistence length, viscosity and diffusion on ionic strength and linear charge density"

## *Solutions semi-diluées de copolymères acrylamide-acide acrylique*

M. Rawiso

L'étude par RX et diffusion des neutrons montre que le comportement des solutions semi-diluées de ces polyélectrolytes faiblement chargés est bien décrit par le modèle isotrope de chaînes enchevêtrées proposé par de Gennes et les lois d'échelle proposées par Pfeuty. La longueur de corrélation  $\xi$  associée varie comme  $c_p^{-1/2} \alpha^{-1/3}$  ( $c_p$  : concentration ;  $\alpha$  : taux d'ionisation).

## *Gélification physique des solutions de polyélectrolytes par les ions multivalents*

J. François, M. Rawiso

**Situation du sujet :** L'addition d'ions multivalents à des solutions aqueuses de polyélectrolytes peut provoquer une précipitation d'un polymère ou la formation d'un réseau tridimensionnel. Ces phénomènes intéressent depuis quelques années déjà l'équipe qui essaie de dégager un certain degré d'universalité, en faisant varier un grand nombre de paramètres pertinents (pH, température, concentration des espèces, force ionique moyenne du milieu, nature des espèces ioniques, etc...). C'est ainsi que des travaux consacrés aux sels d'aluminium ont permis d'établir que la présence d'oligomères d'Al favorise la gélification et la démixtion et que l'obtention d'un gel est facilitée si ces espèces sont de taille élevée et sont peu chargées<sup>(1,2,3)</sup>.

1) R. Rahbari, J. François. *Polymer*, 29, 845 (1988)

"Interactions between aluminium ions and acrylic acid-acrylamide copolymers in aqueous solutions. 1. Study by <sup>27</sup>Al nuclear magnetic resonance"

2) R. Rahbari, J. François. *Polymer*, 29, 851 (1988)

"Interactions between aluminium ions and acrylic acid-acrylamide copolymers in aqueous solution. 2. Phase separation"

3) R. Rahbari, J. François. *Polymer* 33, 1449 (1992)

"Interactions between aluminium ions and acrylic acid-acrylamide copolymers in aqueous solutions : effect of ionic strength on gelation and phase separation "

**Résultats :** Le travail le plus récent a eu pour but d'étendre cette conclusion au cas des ions chrome . Une série d'études rhéologiques et spectroscopiques de la gélification des solutions de copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique a confirmé que les espèces oligomères de chrome jouent un rôle prépondérant et que la cinétique de gélification est contrôlée par la cinétique d'oligomérisation du chrome (III) et non par une ou plusieurs

cinétiques de complexation. Ce point étant définitivement éclairci, des conditions de pH et une méthodologie de préparation des solutions ont été choisies de manière à établir des diagrammes de phases interprétables. Un modèle simple a été proposé permettant d'expliquer les lignes de démixtion et de transition sol-gel ainsi que leur évolution avec la force ionique et les propriétés du polymère<sup>(1,2)</sup>. (Thèse K. El Brahmī).

1) K. El Brahmī, M. Rawiso, J. François. *Makromolekulare Chemie* (soumis)

"Potentiometric titration of acrylamide-acrylic acid copolymers. Influence of the concentration"

2) K. El Brahmī, M. Rawiso, J. François, M. Mestdagh. *Macromolecules* (soumis)

"Chromium (III) ions-copolymers of acrylamide and acrylic acid interactions in aqueous solution : spectroscopic study"

### I.3. INTERFACES DE POLYMERES

**Situation du sujet :** La connaissance de l'état thermodynamique et structural de la surface d'un polymère (modifié ou non) est fondamentale et indispensable dans le cadre de l'élaboration des matériaux. L'interaction entre le polymère et un milieu "étranger" (air, liquide, polymère de nature différente) est un facteur intervenant dans de nombreux domaines d'application (mouillage, adhésion, collage, morphologie et propriétés viscoélastiques des mélanges). Les grandeurs physiques pertinentes à déterminer doivent fournir une description de l'interface de l'échelle moléculaire à quelques micromètres de profondeur. Ce sont en général des techniques "lourdes" (XPS, réflectivité de neutrons, microscopie à force atomique...) qui permettent d'accéder directement à cette description. Au laboratoire, l'effort expérimental a porté sur les mesures de propriétés interfaciales (mesures de tension superficielles et interfaciales) faisant appel à l'analyse du profil d'une goutte (posée ou pendante) récemment rendue plus performante par la mise au point d'une cellule de mesure (spécialement conçue pour faire des mesures à haute température et sous atmosphère inerte) et par l'utilisation de traitement et d'analyse d'image.

La rhéologie des mélanges est par ailleurs une possibilité d'accès aux propriétés d'interfaces (c.f. rapport Groupe "Elaboration et mise en oeuvre des matériaux"). Une collaboration destinée à relier les différentes approches nous a paru aussi indispensable.

**Objectifs :** Interfaces polymère/polymère : analyser les variations de la tension interfaciale en fonction des caractéristiques moléculaires des polymères (influence de la polymolécularité, rôle des extrémités de chaînes), étudier les variations structurales de l'interface (épaisseur, composition de surface, profil de distribution des segments),



caractériser le rôle et les effets de copolymères séquencés à l'interface polymère/polymère.

**Résultats :**

### **I.3.1. Mesure des propriétés interfaciales**

**P. Marie**

Le système poly(diméthylsiloxane)-poly(oxyéthylène) présente aussi bien un intérêt fondamental (interaction hydrophile-hydrophobe) qu'appliqué (mouillage, lubrification, biocompatibilité) :

- les tensions superficielles ( $\sigma$ ) de série Poly(oxyéthylène) et de Poly(diméthylsiloxane) ainsi que les tensions interfaciales ( $\gamma$ ) entre ces deux polymères ont été mesurées au laboratoire en fonction de la température T et des masses moléculaires M. Les variations observées en fonction de T permettent de supposer que les chaînes de PDMS à la surface gardent une conformation gaussienne alors que celles de POE seraient plutôt "étalées". L'augmentation observée de  $\sigma$  et  $\gamma$  avec M révèle une attraction de groupes terminaux par la surface. Les variations de  $\gamma$  sont en bon accord avec les récents calculs théoriques de Leibler.

Considérant des mélanges binodaux de polymères identiques, on a mis en évidence le processus de diffusion des chaînes courtes vers l'interface. Enfin, l'addition de faibles proportions de copolymères dans la phase POE ou PDMS conduit à un abaissement rapide de la tension interfaciale<sup>(1)</sup>. (J.Y. Charneau, mémoire de DEA, juin 1989 ; J. Mouhoub, mémoire de recherche EAHP, juin 1990 ; Y. Rouault, mémoire de DEA, en cours).

---

1) P. Marie, (PIRMAT et MPB), Carry-le-Rouet, mai 1991. Rencontres "Interfaces"  
"Tensions interfaciales des polymères à l'état fondu"

**Y. Gallot** Coll. University of Connecticut - USA, action CNRS-NSF

Une série de copolymères poly(diméthylsiloxane)-poly(styrène) a été synthétisée au laboratoire. Des mesures réalisées à l'Université du Connecticut montrent de même l'influence importante du tiers-corps sur les propriétés interfaciales du système PDMS/PS.

### I.3.2. Rhéologie des mélanges - Effet "saucisse" (Théorie)

J.F. Paliarne Coll. avec EAHP

Une théorie linéaire de la viscoélasticité des émulsions prenant en compte la polydispersité, la viscoélasticité des constituants et la dynamique d'adsorption d'un éventuel surfactant présente à l'interface a été formulée. On montre que par des mesures rhéologiques il est possible de déterminer la tension d'interface dans des émulsions de morphologie connue<sup>(1)</sup>.

La tension d'interface est le moteur de l'instabilité de Rayleigh qui fait qu'un cylindre fluide plongé dans une autre fluide se strictionne à intervalles réguliers. On a formulé la relation de dispersion qui relie la longueur d'onde d'une striction périodique à sa vitesse de croissance. Cet effet fournit un nouveau moyen de mesure de la tension d'interface<sup>(2)</sup>.

1) J.F. Paliarne. *Rheologica Acta*, 29, 204 (1990)

"Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension"

2) J.F. Paliarne, F. Lequeux. *Journal of non-Newtonian Fluid Mechanics*, 40, 289 (1991)

"Savage instability of a thread in a matrix ; linear theory for viscoelastic fluids and interface"

**Perspectives :** L'aspect thermodynamique des propriétés de surface commence à présent à être mieux compris. Par contre l'aspect structural, indispensable pour connaître de manière directe la distribution, la nature et la conformation des segments de chaînes à l'interface s'impose comme l'étape ultérieure à engager. Ceci implique de nouvelles collaborations avec des équipes disposant de techniques sophistiquées (réflectivité des neutrons, XPS, AFM). La collaboration entre l'Institut Marie Curie de Paris et Y. Gallot pour l'étude de la structure de couches minces de copolymères par AFM en est un exemple<sup>(1,2)</sup>.

1) B. Collin, D. Chatenay, G. Coulon, D. Ausséré, Y. Gallot. *Macromolecules*, 25, 162 (1992)

"Ordering of copolymer thin films as revealed by atomic force microscopy"

2) M. Maaloum, D. Ausséré, D. Chatenay, G. Coulon, Y. Gallot. *Physical Review Letters*, 68, 10, 1575 (1992)

"Edge profile of relief 2D domains at the free surface of smectic copolymer thin films"

## II. GELS ET RESEAUX

L'étude des propriétés physicochimiques des réseaux de polymère constitue depuis plusieurs années un axe privilégié des activités du Groupe. La problématique réside dans une meilleure compréhension des caractères fondamentaux liés à l'état gel ou réseau de polymère (conformation des chaînes, topologie, structures fractales, désordre figé...) en relation avec le processus de formation du réseau (gélification) et les propriétés macroscopiques (gonflement, propriétés viscoélastiques, propriétés ultimes...). Cette activité de recherche a bénéficié ces dernières années d'un important regain d'intérêt de la part de la communauté des physiciens des milieux désordonnés. L'évolution de nouveaux concepts (par exemple l'analogie percolation-transition de phases) a permis de mieux décrire les processus de gélification. C'est dans ce contexte rénové par rapport aux approches dites "classiques" qu'ont évolué nos axes de recherches.

### II.1. SYNTHÈSE DE RESEAUX MODELES

**Situation du sujet :** Les études antérieures de réseaux synthétisés par voie classique (polymérisation radicalaire, couplage d'extrémités de chaînes actives) ont révélé une importante disparité de leurs propriétés physicochimiques (homogénéité, propriétés ultimes) suivant leur mode de préparation.

**Objectif :** Afin d'analyser plus en détail l'origine de ces disparités, des travaux de synthèse ont été entrepris dans le but de : mieux cerner et contrôler les défauts chimiques pouvant intervenir lors de la réticulation, ouvrir de nouvelles voies de synthèse en particulier permettant un suivi de la phase pregel.

#### Résultats

##### II.1.1. Recherches en relation avec la synthèse de réseaux de polydiméthylsiloxane (PDMS) par réaction d'hydrosilylation

G. Beinert, J. Herz, J.G. Zilliox

Les propriétés des réseaux de PDMS obtenues par réaction d'hydrosilylation de PDMS  $\alpha$ - $\omega$  difonctionnels dépendent de manière importante du taux d'avancement de la réaction

atteint dans le réseau fini et des conditions de mise en oeuvre (concentration, température). Au cours de ce travail, le suivi de la réaction a été analysé sur un système modèle de chaînes de PDMS monofonctionnelles synthétisées et caractérisées au laboratoire. L'influence des différents facteurs intervenant lors de la réaction d'hydrosilylation (formation d'étoiles dans ce cas) est en cours de développements. (Thèse S. Oulad Hammouch).

### II.1.2. Synthèse de réseaux à partir d'étoiles fonctionnalisées

P. Lutz

Les polymères en étoile obtenus à partir d'un nodule polyanionique (méthode "core-first") se distinguent par la présence à leur extrémités de branches de groupements actifs qui peuvent être fonctionnalisés par des groupements hydroxyles en particulier. La synthèse de réseaux peut ensuite être réalisée par des agents difonctionnels (diisocyanates) ou plurifonctionnels (DVB par exemple). Des réseaux de polystyrène ont été ainsi synthétisés et une étude préliminaire de leur structure est présentée dans le paragraphe structure des réseaux de polymères.

### II.1.3. Synthèse de macro-amorceurs de polymérisation radicalaire permettant la préparation de copolymères séquencés ou de réticulats copolymères PS/POE

G. Beinert, J.E. Herz

Dans le présent travail, on a voulu étudier la possibilité de fixer des chaînes de POE au sein d'un copolymère ou d'un réseau PS en amorçant la polymérisation du styrène par des radicaux macromoléculaires issus de la décomposition de groupes pinacolates incorporés dans un POE segmenté<sup>(1,2)</sup>. Dans certaines conditions précises on a pu montrer que ces macroamorceurs radicalaires sont capables d'assurer la polymérisation de monomères vinyliques. Des copolymères PS-POE ont ainsi été préparés<sup>(3)</sup>.

1) R.G. Guerrero Santos, J.E. Herz, G.J. Beinert. Eur.Polym.J., sous presse  
"Synthesis of poly(ethylene oxide) macroinitiators with a view to the preparation of block copolymers by radical polymerization"

2) R. Guerrero Santos, Ph. Chaumont, J.E. Herz, G.J. Beinert. Eur.Polym.J., sous presse  
"Radical polymerization of styrene initiated by poly(ethylene oxide) macroinitiators"

3) R. Guerrero Santos, J.E. Herz, G.J. Beinert. Applied Polym.Symposia, 49, 43 (1991)  
"Synthesis of block copolymers through free radical macroinitiators"

### II.1.4. Synthèse et réticulation de polystyrène doté de groupes fonctionnels, soit en extrémités, soit le long de la chaîne

G. Beinert, J. Herz, J.G. Zilliox

Ce travail a consisté à préparer des réseaux chimiquement identiques mais formés par couplage, soit par extrémité de chaînes ("end linking") soit de fonctions latérales fixées statistiquement le long de la chaîne. Dans ce but des polystyrènes précurseurs dotés de groupes hydroxyéthyles ont été synthétisés et caractérisés<sup>(1)</sup>. Les réseaux ont été obtenus par réaction d'addition de pluriisocyanates<sup>(2)</sup>.

Ce type de réseau a été utilisé comme support pour les études de processus de gélification et de structure décrites par la suite.

1) A. Hakiki, J.G. Zilliox, G.J. Beinert, J.E. Herz. Polymer, sous presse

"Synthesis and characterization of polystyrenes fitted with either pendent or endstanding hydroxyethyl functional groups"

2) A. Hakiki, J.E. Herz, G.J. Beinert. Polymer, sous presse

"Crosslinking of OH-functional polystyrenes through urethane bridges : kinetics of the three dimensional addition reaction between hydroxyethyl functions and isocyanate groups of crosslinker"

## II.2. PROCESSUS DE GELIFICATION

J. Herz, F. Schosseler

La réticulation des deux types de polymères précurseurs par noeuds uréthanes a fait l'objet d'une étude cinétique par spectrométrie IR à transformée de Fourier (IRTF) durant la phase pregel et postgel. Cette mesure a permis de relier le temps de gélification au taux d'avancement  $p$  de la réaction et au paramètre universel  $\varepsilon$  (écart au point de gel). Parallèlement des prélèvements ont été effectués durant la phase pregel et caractérisés par chromatographie d'exclusion à multidétection. La fonction de distribution des tailles des amas  $\varphi(M, \varepsilon)$  a été analysée sous sa forme renormalisée  $G(M/M^*)$  ( $M^*$  masse au pic du chromatogramme). A partir de cette fonction un ensemble de lois de puissance peut être déduit, définissant aussi des exposants critiques. Selon l'écart au point de gel, les exposants mesurés sont du type classique (Flory-Stockmayer) ou proches de ceux prédits par le modèle de percolation. (Thèse A. Hakiki).

**Perspectives :** L'étude du processus de gélification (à l'aide de précurseurs du même type) pourra être étendue à des polymères présentant des propriétés élastiques à température ordinaire (PDMS) afin d'en étudier aisément les propriétés mécaniques résultantes.

## II.3. STRUCTURE DES RESEAUX DE POLYMERES

### II.3.1. Réseaux de polymères neutres

Dans les descriptions classiques de l'élasticité et du gonflement des réseaux de polymère, on suppose le plus souvent qu'un réseau peut être entièrement caractérisé par la donnée de la dimension de sa chaîne élémentaire moyenne et de la fonctionnalité de ses points de jonction. On ne se pose donc pas à proprement parler la question de savoir quelle est sa "structure"; on l'assimile implicitement à celle d'une filet régulier, comportant éventuellement des défauts a priori isolés. A la lumière de résultats expérimentaux divers ainsi que de réflexions plus théoriques, il nous a semblé que le problème méritait d'être réexaminé de manière plus ouverte. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes proposés d'étudier avec le moins de préjugés possibles la structure de réseaux préparés à l'aide de méthodes de synthèse variées.

#### *Gels statistiques*

J. Bastide      Coll. ESPCI Paris, ILL Grenoble, LLB Saclay

**Situation antérieure du sujet :** Nous savions qu'un gel (c'est-à-dire un réseau gonflé de solvant) préparé par réticulation statistique d'une solution de longues chaînes de polymère était beaucoup plus inhomogène, en situation de gonflement maximum, que la solution semi-diluée de même concentration en polymère<sup>(1)</sup>. A partir de cette constatation, nous avons procédé par aller-retours entre théorie et expérience.

**Modèle :** Nous sommes partis de l'idée selon laquelle le désordre toujours présent dans une réaction de réticulation pouvait à lui seul engendrer des inhomogénéités de réticulation (indépendamment d'autres défauts "chimiques"). Nous avons proposé de décrire la réticulation statistique d'une solution semi-diluée (bien au-delà du point de gel) à l'aide d'un mécanisme de percolation de sites s'effectuant sur le réseau des points de contact inter-chaînes existant au moment de la réaction. Selon ce schéma, le désordre, c'est-à-dire ici la polydispersité de la maille, engendre, en se figeant, la formation de régions ramifiées plus réticulées que la moyenne du gel. Lorsque la densité de réticulation est suffisante, on s'attend à ce que la taille moyenne de ces régions soit beaucoup plus grande que la maille "chimique" moyenne du réseau et à ce que les plus grandes de ces "inhomogénéités" aient une structure d'amas de géométrie "fractale".

En raison de la présence de ces "amas" plus réticulés, on prévoit alors une distortion "non-affine" importante du gel au cours de son gonflement par rapport à son état de préparation. En termes de diffusion de rayonnement, la signature attendue de cette distortion est une augmentation très forte avec le taux de gonflement de l'intensité diffusée aux très petits angles et de la "longueur de corrélation" que l'on peut extraire des données<sup>(2)</sup>.

Ce modèle a ensuite été généralisé au cas de l'étirement uniaxial. L'idée de base est identique: on suppose que les amas plus réticulés se déforment moins que les régions plus "molles" qui les séparent. L'étirement doit par conséquent induire, comme le gonflement, une importante distortion non-affine du réseau. En diffusion de rayonnement, on s'attend alors à une anisotropie apparente tout à fait inhabituelle: forte augmentation du signal diffusé aux très petits angles dans la direction parallèle à l'étirement, diminution dans la direction perpendiculaire et des courbes iso-intensité bi-lobées de grand axe parallèle à la direction de l'étirement (diagrammes papillons)<sup>(3)</sup>. Cette prévision théorique offrait par conséquent une perspective d'interprétation pour un phénomène observé sur des systèmes a priori différents mais jusqu'alors inexplicé.

**Résultats :** Afin de se placer dans des conditions expérimentales les plus proches de celles envisagées par le modèle, des réseaux ont été synthétisés par réticulation statistique de solutions semi-diluées de longues chaînes de polystyrène (réaction de Friedel et Crafts) L'étude, par diffusion des neutrons (DNPA) des gels dans leur "bain de réaction" fait apparaître un effet faible de la réticulation sur la répartition du polymère dans l'espace (conformément aux prévisions du modèle<sup>(2)</sup>). Le surgonflement de ces gels par rapport à leur état de préparation induit en revanche un très fort excès d'intensité diffusée aux petits angles par rapport aux solutions semi-diluées de même concentration en polymère (révélation progressive de la structure en amas). Parallèlement, la longueur de corrélation extraite des données de diffusion augmente elle-aussi beaucoup plus fortement dans le cas des gels (que l'on gonfle) que dans les solutions semi-diluées équivalentes (que l'on dilue). Ce comportement traduit la forte distortion du réseau au cours du gonflement. D'un point de vue qualitatif, toutes les prévisions qualitatives du modèle<sup>(1)</sup> se sont trouvées vérifiées. Pour l'un des gels étudiés, les résultats sont en très bon accord quantitatif avec les prévisions du modèle pour le voisinage du seuil de percolation des "amas" plus réticulés.

Les gels ont ensuite été étudiés à l'état étiré. Les courbes iso-intensité bilobées (papillons) prévues par le modèle ont ainsi été mises en évidence pour différents taux de gonflement d'un même gel statistique. Les lois de variation de la longueur de corrélation en fonction du taux d'étirement dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe d'élongation ont été caractérisées. (Thèse E.Mendes 1991)<sup>(4,5)</sup>.

1) S.J. Candau, F. Ilmain, F. Schosseler, J. Bastide. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **177**, 3 (1990)  
"Structural properties of covalently crosslinked gels as probed by scattering techniques"

2) J. Bastide, L. Leibler. *Macromolecules*, **21**, 2647 (1988)

"Large scale heterogeneities in randomly crosslinked networks"

3) J. Bastide, L. Leibler, J. Prost. *Macromolecules*, **23**, 1821 (1990)

"Scattering by deformed swollen gels: butterfly isointensity patterns"

4) J. Bastide, E. Mendes, F. Boué, M. Buzier, P. Lindner

*Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **40**, 81-99 (1990)

"Enhancement of inhomogeneities in gels upon swelling and stretching"

5) E. Mendes Jr., P. Lindner, M. Buzier, F. Boué, J. Bastide.

*Phys Rev Lett.*, **66**, 1595-1598 (1991)

"Experimental evidence for inhomogeneous swelling and deformation in statistical gels"

## *Réseaux préparés par réticulation d'extrémités de chaînes*

J. Bastide, J. Herz, P. Lutz, J.G. Zilliox      Coll. LLB Saclay

**Situation antérieure du sujet :** Il était connu que des gels "anioniques" préparés par couplage d'extrémités "vivantes" de chaînes de polystyrène à l'aide de divinylbenzène présentaient un signal de DNPA très différent de celui de gels "statistiques" de module élastique pratiquement identique (et préparés à la même concentration)<sup>(1)</sup>.

**Objectif:** On s'est proposé de dégager les traits spécifiques du signal obtenu lorsque ce type de synthèse est employé. La question était de savoir si les caractéristiques observées étaient attribuables à la réticulation de chaînes par leurs extrémités, ou à un détail chimique de cette méthode de synthèse (en l'occurrence la réticulation s'opérant par formation de nodules de divinylbenzène). Dans ce but, on a préparé des réseaux à l'aide de deux nouvelles méthodes nettement différenciées (c.f.II.1.2 et II.1.4) :

- en faisant réagir des chaînes de polystyrène portant des groupes OH à leurs extrémités avec des tri-isocyanates (gels à liaisons uréthannes)
- en synthétisant dans un premier temps des molécules "en étoile" à partir de nodules de divinylbenzène), puis en couplant les extrémités de leurs branches avec du divinylbenzène à nouveau.

**Résultats :** Dans le premier cas (gels à noeuds trifonctionnels), les spectres de diffusion sont très comparables à ceux obtenus dans le cas des gels statistiques. Dans le second cas, au contraire, les spectres obtenus présentent un certain nombre de caractéristiques communes avec ceux des gels "anioniques". Il semble par conséquent que la fonctionnalité des points de jonction dans ces gels anioniques ait été jusqu'à présent sous-estimée et que leur structure s'apparente plus à celle de réseaux d'étoiles qu'à celle de réseaux de chaînes. (Thèse A. Hakiki 1991 ; Thèse E.Mendès 1991).

**Perspectives :** La réflexion associée au modèle des gels statistiques et aux expériences déjà effectuées se trouve encore à l'heure actuelle en cours d'évolution. D'une manière très générale, il nous semble qu'il s'ébauche une nouvelle manière de représenter les réseaux de polymère, dans laquelle l'existence de "structures" intermédiaires (c'est-à-dire existant à des échelles de distance comprises entre celles de la maille "chimique" moyenne et l'échelle d'homogénéité du réseau) doit être prise en compte. Des calculs théoriques récents, réalisés sur la base d'un modèle de réseau rigide à noeuds souples, montrent par exemple que ce système se comporte comme un objet critique présentant des fluctuations de densité de points de réticulation à toutes les échelles de distance<sup>(2)</sup>. Au plan expérimental, on se propose de rechercher les implications mécaniques (limite de rupture) et rhéologiques éventuelles de la présence de ces structures intermédiaires. Au plan des idées, nous réfléchissons aux possibilités de généralisation à un ensemble plus large de systèmes (gels non statistiques, caoutchoucs mais peut-être aussi verres ou alliages) de certains éléments du modèle proposé.



On peut notamment prévoir qu'une déformation modérée d'un système désordonné puisse permettre de révéler des corrélations auparavant cachées.

- 1) J. Bastide, F. Boué, M. Buzier in "Molecular Basis of Polymer Networks", Springer Proc. in Phys. 42, Eds A. Baumgärtner and C. Picot (Springer, Berlin, 1989), p. 48-64  
 "Swelling and deswelling of polymer networks investigated by different types of SANS experiments. Comments about the structure".  
 2) M. Rubinstein, L. Leibler, J. Bastide. Phys. Rev. Lett. 68, 405 (1992)  
 "Giant fluctuations of crosslink positions in gels"

### *Déformation aux échelles moléculaires dans les réseaux et les fondus sélectivement marqués*

J. Bastide, G. Beinert, J. Herz, C. Picot Coll. LLB Saclay ; ILL Grenoble

**Etudes antérieures :** Au cours des années 80 les facteurs de structure observés par DNPA sur des échantillons constitués par de longues chaînes enchevêtrées de Polystyrène (réticulées ou non, une faible proportion de chaînes étant marquées au deutérium) ont révélé au cours d'un étirement uniaxial un certain nombre d'anomalies (courbes iso-intensité en forme de losanges au lieu d'ellipses notamment) par rapport aux prévisions théoriques<sup>(1,2)</sup>. Parallèlement, une anomalie beaucoup plus spectaculaire a été découverte au laboratoire dans le cas de caoutchoucs contenant des chaînes marquées non fixées chimiquement au réseau: alors que l'on s'attend en principe à des effets extrêmement faibles de l'étirement sur le facteur de structure de tels échantillons, on observe au contraire une très forte augmentation de l'intensité diffusée dans la direction parallèle à l'étirement. Les courbes iso-intensités prennent alors une forme de "papillons"<sup>(3)</sup>. Peu après, des anomalies identiques ont été mises en évidence dans le cas de "fondus" asymétriques, c'est-à-dire dans lesquels les chaînes marquées sont beaucoup plus courtes que les chaînes non marquées<sup>(4,5)</sup>. Ce phénomène des "papillons" présente donc une certaine généralité (c.f. cas des gels).

**Objectifs:** Rechercher l'origine de ces anomalies et identifier les parentés et les différences entre les causes de ces phénomènes qui se manifestent de manière assez similaire dans les différents types de systèmes étudiés L'idée directrice étant que cette compréhension "locale" devrait permettre de faire avancer celle des propriétés des réseaux de polymère en général.

**Résultats:** En ce qui concerne le cas des réseaux contenant des chaînes libres piégées les mesures effectuées ont permis de confirmer que l'apparition des papillons résultait bien de corrélations inter-chaînes et non intra-chaînes<sup>(6-8)</sup>. Elles ont aussi permis de restreindre le domaine des interprétations possibles. L'idée d'une séparation de phases anisotrope d'origine enthalpique (variation de  $\chi$  avec l'étirement), qui avait été envisagée, semble maintenant pratiquement écartée. L'interprétation la plus probable met en jeu une sorte de mécanisme de "désécrantage" anisotrope, dont le modèle applicable au cas des gels constitue une des variantes possibles<sup>(7,8)</sup>. Dans le cas présent des systèmes denses, nous ne savons

pas encore s'il s'agit d'un désécrantage simple de chaînes marquées (une désinterpénétration) ou d'un désécrantage d'amas de chaînes marquées. Dans le second cas, la formation d'amas de chaînes pourrait résulter soit de l'existence d'hétérogénéités dans les réseaux, soit de fluctuations locales spontanées de concentration en chaînes libres, d'origine thermodynamiques. Nous chercherons dans le futur à trancher entre ces différentes possibilités.

Dans le cas des systèmes non réticulés, des questions analogues se posent, des hétérogénéités temporaires d'enchevêtrement jouant le rôle d'hétérogénéités de réticulation<sup>(9,11)</sup>.

Par ailleurs, en étudiant des "fondus" comportant des chaînes marquées de longueurs différentes (et en combinant dans certains cas deux longueurs), nous avons pu montrer que ellipses + papillons = losanges<sup>(5,10)</sup>.

**Perspectives:** Les perspectives de ce type d'étude sont sensiblement les mêmes que celles qui ont été mentionnées plus haut pour les études de structure proprement dites. Dans le cas des "fondus", nous sommes confrontés à la question de savoir s'il faut considérer l'enchevêtrement des chaînes comme un processus inhomogène dans l'espace (et non plus homogène comme on l'a pensé jusqu'à présent).

1) J. Bastide, F. Boué. *Physica*, **140A**, 251 (1986)

"Some open questions in the elasticity of polymer networks"

2) F. Boué, J. Bastide, M. Buzier, C. Collette, A. Lapp, J. Herz

*Progr. in Coll. and Polym. Science*, **75**, 152 (1987)

"Dynamics of permanent and temporary networks: small angle neutron scattering measurements and related remarks on the classical models of rubber deformation"

3) R. Oeser, C. Picot, J. Herz

"Polymer Motion in Dense Systems" *Springer Proceedings in Physics*, **29**, 104-111 (1988)

"Time resolved neutron scattering on periodically deformed model networks"

4) J. Bastide, M. Buzier, F. Boué

"Polymer Motion in Dense Systems". *Springer Proceedings in Physics*, **29**, p. 112-120 (1988)

"A transient experiment using elastic scattering in order to observe macromolecular relaxation in rubbers and melts"

5) F. Boué, J. Bastide, M. Buzier. in "Molecular Basis of Polymer Networks", *Springer Proc.in Phys.* **42**, Eds A. Baumgartner and C. Picot (Springer, Berlin, 1989), p. 65-80

"S.A.N.S. probing of statics and dynamics of polymer networks under deformation. Relation between the scatterings of labeled paths and labeled free chains dissolved in the network."

6) F. Zielinski, thèse, Université Paris VI (1991)

7) J. Bastide, F. Boué, E. Mendes, F. Zielinski, M. Buzier, G. Beinert, R. Oeser, C. Lartigue

*Proceedings of "Networks 91 ; Moscow April 1991*, Dusek and Kuchanov Eds., VSP The Netherlands (à paraître 1992)

"Neutron scattering investigation of the deformation at molecular scales in polymer networks"

8) F. Zielinski, M. Buzier, C. Lartigue, J. Bastide, F. Boué. *J. Polym. Colloid Sci.* (à paraître 1992)

"Small chains in a deformed network; A probe of heterogeneous deformation ?"

9) J. Bastide, F. Boué, R. Oeser, E. Mendes, F. Zielinski, M. Buzier, C. Lartigue, P. Lindner. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (à paraître 1992)

"Butterfly patterns : an anomaly common to the neutron scattering spectra of elongated rubbers, melts and gels"

10) F. Boué, J. Bastide, M. Buzier, A. Lapp, J. Herz, T. Vilgis. *J. Polym. Colloid Sci.*, **269**, 195-216 (1991)

"Strain induced large fluctuations during stress relaxation in polymer melts observed by small angle neutron scattering, lozenges, butterflies and related theories"

11) J. Bastide, F. Boué, E. Mendes, F. Zielinski, M. Buzier, C. Lartigue, R. Oeser, P. Lindner. *J. Polym. Colloid Sci. Proceedings of the EPS Conference* (à paraître 1992)

"Is the distribution of entanglements homogeneous in polymer melts ?"

### II.3.2. Gels de polyélectrolytes à faible taux de charge

**F. Schosseler Coll. avec Laboratoire d'Ultrasons et Dynamiques des Fluides Complexes - Strasbourg**

**Situation générale du sujet :** Les polyélectrolytes très chargés ont fait l'objet d'abondantes études théoriques et expérimentales. Par contre les systèmes polyélectrolytes à faible taux de charge ou à taux de charge variable, malgré leur importance pratique reconnue depuis longtemps, ont été relativement moins étudiés sur le plan fondamental superabsorbants. Les succès théoriques et expérimentaux récents ont conduit à un intérêt international de plus en plus marqué pour ces systèmes.

**Objectifs :** L'addition d'une faible quantité de charges (typiquement quelques pour cent de monomères chargés) se traduit dans des systèmes à squelette hydrophobe par une structuration du milieu au niveau microscopique (apparition de mésophases). Après avoir mis en évidence l'existence de cette structuration, nos objectifs sont maintenant de considérer ces systèmes comme des matériaux et d'en explorer notamment les propriétés mécaniques et rhéologiques.

**Résultats :** L'étude par DNPA de gels et de solutions d'acide polyacrylique ou d'acide polyméthacrylique en présence d'une faible quantité de charges fait apparaître l'existence d'un pic dans le facteur de structure de ces systèmes. L'évolution de la position et de l'intensité de ce pic avec la concentration en polymère, le degré d'ionisation, la concentration saline et la température est en accord avec les théories des systèmes polyélectrolytes faiblement chargés en mauvais solvant du squelette. Dans certaines conditions expérimentales bien précises nous obtenons même un accord quantitatif avec la théorie<sup>(1)</sup>.

Ces informations sur la structure ont été utilisées pour expliquer qualitativement les variations du coefficient de diffusion coopératif avec les paramètres expérimentaux évoqués plus haut<sup>(2,3)</sup>.

Nous avons également étudié l'influence exercée par l'introduction de points de réticulation aussi bien sur les propriétés statiques que dynamiques de ces systèmes. Ceci a permis de montrer que ces gels chargés, qui sont homogènes à l'échelle des longueurs d'onde lumineuses, sont de bons candidats pour tester le caractère non ergodique des gels<sup>(4)</sup>.

**Perspectives :** Dans le cadre des objectifs généraux cités plus haut, nous prévoyons aussi d'orienter nos recherches sur des systèmes plus réticulés et/ou plus chargés ainsi que d'étudier des solutions plus diluées (apparition possible de phases micellaires).

Par ailleurs, la transition sol-gel dans des systèmes chargés fait également partie de nos sujets d'intérêt. Enfin, la comparaison de gels gonflés avec des solutions de concentrations équivalentes est également envisagée de même que la caractérisation par DNPA de ces gels étirés.

1) F. Schosseler, F. Ilmain, S.J. Candau. *Macromolecules*, 24, 225 (1991)  
"Structure and properties of partially neutralized poly(acrylic) gels"

- 2) A. Moussaid, J.P. Munch, F. Schosseler, S.J. Candau. *J.Phys.II, France, 1, 637 (1991)*  
 "Light scattering study of partially ionized poly(acrylic acid) systems : comparison between gels and solutions
- 3) F. Schosseler, A. Moussaid, J.P. Munch, S.J. Candau. *J.Phys.II, France, 1, 1197 (1991)*  
 "Weakly charged polyelectrolyte gels : temperature and salt effects on the statics and dynamics"
- 4) S.J. Candau, A. Moussaid, J.P. Munch, F. Schosseler. 5th Scattering Symposium, Hannon City, Saitama (1992)  
 "Dynamic light scattering from polymeric gels : effects of inhomogeneities and non ergodicity"

### II.3.3. Gels Physiques

J. François, G. Weill

**Situation du sujet :** Si l'existence de la gélification physique du poly(styrène) atactique dans différents solvants est désormais bien reconnue et si divers travaux d'équipes japonaises et américaines ont permis d'en décrire les propriétés globales, il subsiste beaucoup de questions concernant, la nature des zones de réticulation. L'idée d'une étude par diffusion de la lumière anisotrope est que s'il y a bien cristallisation de segments de chaînes, comme semble l'indiquer les mesures de calorimétrie différentielle, ceci doit s'accompagner d'un étirement des chaînes et donc d'un changement de l'anisotropie du système.

**Résultats :** Cette idée s'est confirmée par une série d'études de polystyrène atactique dans le disulfure de carbone qui montrent que  $H_V$ , la composante anisotrope de la lumière diffusée, augmente brutalement lors de la gélification mais que l'incrément de cette variation est une fonction décroissante de la concentration et ne dépend pas de la masse moléculaire. L'étirement des chaînes est donc d'autant plus net que la concentration du système est plus faible et que la formation de zones de jonction organisées est limitée par les contraintes stériques existant dans le réseau semi-dilué. (Thèse N. Lehsaini).

**Perspectives :** La comparaison de ces résultats avec ceux d'une étude menée auparavant par DSC et d'une étude rhéologique menée parallèlement doit permettre de faire considérablement progresser la compréhension de ce phénomène.

### III. DIFFUSION DE RAYONNEMENT (RX, NEUTRONS, LUMIERE) DEFORMATION A L'ECHELLE MOLECULAIRE ET SYSTEMES FINEMENT HETEROPHASES

Les techniques et les compétences du groupe dans le domaine de la diffusion de rayonnement ont favorisé la collaboration avec divers groupes de l'ICS. Les activités développées dans ce cadre (présentées par ailleurs) sont donc résumées très brièvement.

#### III.1. RHEOLOGIE MOLECULAIRE DES FONDUS DE POLYMERES

C.Picot Coll. R. Muller (ICS)

**Situation du sujet :** Le comportement rhéologique de fondus de polymères a été largement décrit par des modèles moléculaires. Par contre peu d'informations expérimentales permettant de vérifier ces modèles sont actuellement disponibles

**Objectif :** La caractérisation directe par diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) de la conformation des chaînes dans un fondu de polymères soumis à des écoulements simples en relation avec le comportement rhéologique.

**Résultats :** Une série d'expériences a été réalisée sur des fondus de Poly(styrène) en écoulement élongationnel et en cisaillement. Les résultats ont été discutés suivant les modèles de Rouse et de "réseau temporaire"<sup>(1,2)</sup>.

**Perspectives :** Ces travaux, entrepris dans le cadre du G.D.R. "Rhéologie pour la transformation des polymères fondus", seront développés en mettant l'accent principalement sur la géométrie de cisaillement pour laquelle un appareillage adapté à ce type de mesures a été récemment mis au point.

1) R.Muller, C. Picot. *Macromolecules* 23, 2577 (1990)

"Polymer chain conformation in the melt during steady elongational flow as measured by SANS-Temporary network model"

2) R.Muller, C. Picot. *Die Makromol.Chem.(Sympos.)* (Sous presse)

"Chain conformation in polymer melts during flow as measured by SANS"

## III.2. MELANGES FINEMENT HETEROPHASES. RELATION STRUCTURE - PROPRIETES MECANIQUES

C. Picot

**Situation du sujet :** Les mélanges de polymères constituent une classe de matériaux présentant un intérêt considérable pour des objectifs industriels. L'ajustement de leurs propriétés peut être obtenu en variant la nature chimique et le degré d'hétérogénéité de ces mélanges. Pour les matériaux à usage mécanique il importe d'acquérir une compréhension approfondie des modes de déformation situés entre le stade élastique et le stade d'endommagement (comportement non élastique ou plastique).

**Objectif :** L'objectif de ce travail débuté récemment a été la maîtrise de l'obtention et de la caractérisation de la structure de mélanges de polymères finement hétérophasés. Dans ce but nous avons fait appel au processus de décomposition et redissolution spinodales. La finalité de ce travail sera d'établir la corrélation entre l'état de dispersion des microphases et les propriétés mécaniques résultantes.

**Résultats :** Un photogoniomètre permettant l'analyse en temps réel de l'évolution de l'intensité diffusée par des films de mélanges de polymères en cours de démixtion a été mis au point. Les cinétiques de décomposition et de redissolution spinodales de mélanges Poly(styrène)-Poly(vinyl méthyl éther) ont ainsi pu être analysées permettant ainsi de piloter les conditions (température, temps de décomposition ou redissolution) conduisant à des mélanges de fluctuations en composition définies (dimension et amplitude).

*(Rapport DEA, F Kempkes)*

**Perspectives :** Disposant d'éprouvettes de mésostructure contrôlée, une analyse de spectroscopie mécanique ( $T < T_g$ ) a débuté afin d'établir le lien existant entre l'état d'ordre du système et les corrélations entre mouvements moléculaires. Est envisagée ensuite une étude du rôle de la structure et des mobilités moléculaires au premier stade de la déformation plastique suivant l'approche métallurgique proposée par B. Escaig et J.M. Lefévre (USTL Flandres Artois).

## III.3. STRUCTURE DE COPOLYMERES ZWITTERIONIQUES

A. Mathis Coll. J.C.Galin (ICS)

**Situation du sujet :** L'unité fonctionnelle de copolymères zwitterioniques possédant un moment dipolaire très élevé confère à ces molécules un ensemble de propriétés spécifiques aussi bien en solution qu'à l'état condensé.

**Objectif :** Montrer que les interactions dipolaires ,au même titre que les interactions coulombiennes dans les ionomères, sont à l'origine d'une éventuelle séparation de phase responsable des propriétés spécifiques.

**Résultats :** Les études de diffusion des rayons X aux petits angles vérifient cette hypothèse. Elles mettent en évidence l'influence de la composition des copolymères, de la nature des groupes zwitterioniques et apolaires et de la présence d'additifs (polaires ou apolaires)<sup>(1,2)</sup> (Thèse M.Ehrman Contrat Rhone-Poulenc).

**Perspectives :** Analyser la microséparation de phase en fonction de la distribution des unités zwitterioniques et du contraste de polarité zwitterions/matrice.

1) A Mathis, Yan-ling Zheng, J.C. Galin. Polymer V32, N17, 3081 (1991)

"Random ethylacrylate zwitterionic copolymers. 3. Microphase séparation as a function of the zwitterion structure"

2) M.Ehrman, A.Mathis, B.Meurer, M.Scheer, J.C. Galin. Macromolecules 25, 2253 (1992)

"Statistical N buthylacrylate-sulphonato-propylbetaine copolymers 2. Structural studies"

### III.4. RESEAUX INTERPENETRES DE POLYMERES

A. Mathis Coll. G. Meyer, J.M. Widmaier (ICS)

**Situation du sujet :** Les réseaux interpénétrés de polymères (IPN) présentent un intérêt important pour leurs diverses applications industrielles. Les propriétés spécifiques de ces matériaux dépendent fortement de la morphologie des hétérophases développées au cours de leur synthèse.

**Objectif :** Caractériser par diffusion centrale des Rayons X l'évolution des fluctuations de composition se développant dans le réseau au cours de sa formation.

**Résultats :** Le suivi de l'évolution structurale de réseaux IPN de Poly(uréthane)-Poly(méthacrylate de méthyle) a été réalisé pour deux types de synthèse différentes: séquentielle et simultanée. Les résultats montrent que la séparation de phase intervient dès le début de la formation du premier réseau suivie d'une réorganisation des hétérogénéités. De plus on a montré que l'hétérogénéité du réseau Poly(uréthane) (formé en premier) est un facteur déterminant de la taille des hétérophases du réseau fini.

**Perspectives :** Une approche à caractère thermodynamique sur des systèmes ternaires constitués par les deux polymères linéaires du réseau en solution dans le monomère de l'un d'eux devrait permettre de caractériser le diagramme de phase et de mieux maîtriser les conditions de préparation des réseaux IPN.

## IV. THEORIE

**J.F. Joanny, A. Johner, C. Marques**

Les activités de l'équipe théorique ont commencé à l'Institut Charles Sadron en septembre 1989. L'équipe comprend trois chercheurs permanents et a accueilli au cours de cette période plusieurs stagiaires post-doctoraux (P.Higgs et E.Raphael en 1989-1990, J.Harden en 1990-1991 et M.Turner en 1991-1992) et étudiants (F.Roby et J.Wittmer étudiants de thèse et T.Charitat stagiaire de Magistère). Les activités de recherche peuvent être regroupées sous 4 thèmes principaux : le comportement des polymères et des copolymères aux interfaces, les polymères hydrosolubles, la thermodynamique des mélanges de polymères et les tensioactifs. Certains de ces travaux ont été effectués en collaboration avec D.Andelman (Tel-Aviv), A.Halperin (Mayence), P.Pincus (Santa-Barbara), L.Leibler (Paris), J.L.Barrat (Lyon) et le groupe de M.Cates(Cambridge). Nous participons à deux GdR du CNRS (Forces de surface dans les liquides et Films moléculaire flexibles) et nous avons un contrat d'échange Alliance avec le groupe de M.Cates.

### IV.1. POLYMERES AUX INTERFACES

Deux modes essentiels d'interaction entre un polymère et une surface ont été considérés, l'adsorption et le greffage. Le troisième thème concerne la physique et le comportement interfacial des copolymères.

#### IV.1.1. Adsorption de polymères [9-10-20-24-34-11-23-27]

L'adsorption de solutions de polymères sur une surface solide idéale est bien décrite en bon solvant par une théorie du type fonctionnelle de la densité qui conduit à des lois d'échelle en bon accord avec l'expérience. Nous avons généralisé ce type d'approche à des solutions en mauvais solvants, à d'autres types de polymères (étoiles, polyélectrolytes) et à des surfaces chimiquement hétérogènes.

L'adsorption de polymères en mauvais solvant s'apparente à un problème de transition de mouillage et même pour une chaîne isolée il existe une transition entre un état où la chaîne forme une calotte sphérique avec un angle de contact fini et un état où la chaîne s'étale



complètement. Cette étude est importante pour les problèmes de copolymères en solvant sélectif, le solvant gonflant toujours un peu la partie en mauvais solvant du copolymère.

Dans un polymère en étoile, les bras sont déjà étirés et l'étoile est beaucoup moins déformable qu'une chaîne linéaire. Suivant la force de l'adsorption, on attend donc à une interface soit une étoile non déformée soit une étoile très aplatie soit un état intermédiaire où seulement une partie des chaînes s'étalent sur la surface. Les micelles formées par des copolymères à bloc dans un solvant sélectif devraient avoir un comportement interfacial voisin de celui polymères en étoile.

L'adsorption sur des surfaces hétérogènes a été envisagée dans deux cas, pour une hétérogénéité gelée et pour une hétérogénéité à l'équilibre thermodynamique. Le premier cas correspond par exemple à des impuretés chimiques sur une surface solide, le deuxième à une adsorption à une interface eau-air couverte d'une monocouche de tensioactifs. L'hétérogénéité augmente toujours l'adsorption. Si l'hétérogénéité est à l'équilibre thermodynamique, l'adsorption peut provoquer une transition de phase dans la monocouche.

Les polymères adsorbés sur une monocouche modifient aussi les propriétés de courbure de la monocouche. Le module de courbure est toujours réduit par adsorption de polymères et cette réduction est de l'ordre de  $kT$ .

Dans l'avenir nous souhaiterions développer l'étude de ces problèmes mettant en jeu l'interaction entre polymères et tensioactifs.

#### IV.1.2. Polymères greffés [22-30-33-35]

Dans les couches greffées sur une surface solide, les polymères adoptent des configurations très étirées qui leur confèrent des propriétés spécifiques.

Si les polymères de la couche greffée sont fonctionnalisés et peuvent s'adsorber sur une deuxième surface solide, le polymère fait des ponts entre deux surfaces solides. Le nombre de ponts reste relativement faible si l'énergie d'adsorption est de l'ordre de  $kT$ . Le pontage crée une force attractive entre deux plaques dont la distance est plus grande que l'épaisseur d'équilibre d'une couche greffée et une force répulsive à courte distance. Si la distance entre les deux plaques est trop grande, il y a rupture du pontage. Ce modèle d'adhésion permet d'interpréter des expériences menées à Cambridge sur des copolymères tribloc avec une machine de mesure de force (C.Toprakcioglu).

Un problème relié est celui de la lubrification du frottement entre deux surfaces solides par des couches de polymères greffés. La dissipation est alors due à l'interpénétration entre les deux couches greffées qui est très faible. Un modèle en phase fondue prédit une instabilité pour un gradient de cisaillement assez faible qui provoque un désenchevêtrement des deux couches greffées et donc une diminution de la viscosité.

Si le solvant de la couche greffée est un mélange, la couche greffée peut avoir une influence importante sur les propriétés de mouillage de la surface de greffage. Elle peut induire une transition de mouillage ou stabiliser près de la surface une couche du solvant mouillant si celui-ci est un moins bon solvant.

Les études en projet concernent les propriétés dynamiques des polymères greffés (Cinétique de pontage) ou le rôle des interactions électrostatiques.

#### IV.1.3. Copolymères [21-14-16-6-37]

L'étude des propriétés thermodynamique des copolymères en solvant sélectif en volume et en surface avait fait l'objet de la thèse de C.Marques. Cette étude a été poursuivie dans deux directions.

Si la partie soluble des copolymères est bidisperse il a été montré qu'il se forme en général des micelles mixtes contenant les deux polymères. La couche adsorbée sur la surface solide est enrichie en polymère de plus faible masse.

Le rôle des micelles dans la cinétique d'adsorption a été précisé. Les micelles ne s'adsorbent pas directement mais servent de réservoir à chaînes qui vont s'adsorber. La cinétique d'adsorption comprend une étape lente dominée par la relaxation des micelles et une étape lente contrôlée par la barrière de potentiel due à l'étirement des chaînes dans la couche adsorbée. Des expériences sont menées au laboratoire sur ce problème dans le groupe de E.Pefferkorn.

Nous avons en projet d'étendre ces études à des copolymères dont une séquence est neutre et l'autre est chargée. Ceci constituera une partie de la thèse de J.Wittmer.

Les copolymères séquencés en volume s'organisent sous forme de mésophases. Si le copolymère est symétrique la structure est lamellaire et la période est fixée par la compétition entre l'étirement des chaînes et la tension interfaciale entre les deux blocs. A faible vecteur d'onde, la phase lamellaire se comporte comme un smectique usuel et une ondulation de vecteur d'onde  $q$  pénètre sur une longueur proportionnelle à  $q^{-2}$ . A plus grand vecteur d'onde, la tension interfaciale domine et l'interface entre les blocs A et B doit être plane. les deux surfaces d'une même lamelle oscillent donc en opposition de phase. Le comportement de films copolymères sur une surface rugueuse dont l'étude a commencé à l'Institut Curie est donc très différent de celui de films liquides minces. Nous souhaitons étendre ce travail à l'étude des défauts dans les phases lamellaires qui doivent jouer un rôle fondamental dans la rhéologie de ces phases étudiée à l'EAHP.

## IV.2. POLYMERES HYDROSOLUBLES

La description théorique des solutions et des gels polyélectrolytes est compliquée à la fois du fait de la longue portée de l'interaction Coulombienne et du fait de la présence des contreions. Nous avons essayé de cerner certains cas où les propriétés ne sont pas entièrement dominées par les interactions électrostatiques : polyélectrolytes en mauvais solvant et gels à l'équilibre de gonflement. Nous avons bénéficié sur ce sujet de contacts étroits avec le groupe de J.François au laboratoire et surtout avec le groupe de J.Candau à l'université de Strasbourg. Les interactions électrostatiques jouent aussi un rôle important pour des polymères plus compliqués tels les polyampholytes et les polysavons étudiés au laboratoire dans les groupes de F.Candau et R.Zana.

### IV.2.1. Polyélectrolytes en mauvais solvant <sup>[4-8-25-28]</sup>

La structure de polyélectrolytes faiblement chargés en mauvais solvant résulte de la compétition entre les répulsions électrostatiques et les attractions de type Van der Waals entre monomères neutres. A basse température la théorie prévoit la formation de mésophases similaires à celles formées par les tensioactifs. Les mésophases n'ont pas été observées expérimentalement mais le modèle semble bien décrire les expériences récentes de neutron sur l'acide polyacrylique et l'acide polymétacrylique au dessus de la transition de mésophases.

Le modèle a été étendu pour tenir compte de la mobilité des charges le long de la chaîne, on attend dans ce cas une transition d'effondrement discontinue des chaînes qui peut expliquer les courbes de titration non monotones.

La relaxation des fluctuations de concentration a aussi été calculée et conduit à trois modes de relaxation, un mode plasmon, un mode de diffusion des petits ions et un mode coopératif dont le coefficient de diffusion décroît avec la concentration contrairement aux polymères neutres et en accord avec les résultats expérimentaux.

### IV.2.2. Gels polyélectrolytes <sup>[38]</sup>

A l'équilibre, le gonflement des gels chargés est dominé par la pression osmotique de translation des petits ions, les chaînes élastiques du gel se comportent donc comme des chaînes sous tension. Ceci permet de calculer le facteur de structure de ce gels qui est mesuré par diffusion de rayonnement. Ce facteur de structure peut être décomposé en une composante figée qui ne relaxe pas et une composante thermodynamique qui relaxe de façon diffusive à faible vecteur d'onde.

### IV.2.3. Polyampholytes et polysavons <sup>[18]</sup>

Les polyampholytes sont des copolymères qui contiennent des monomères avec des charges des deux signes et éventuellement des monomères neutres. Les attractions entre charges de signe contraire provoquent un effondrement des chaînes qui se manifeste par une précipitation de la solution. Nous avons étudié cette transition en fonction de la force ionique, de la charge totale de la chaîne et de la proportion de monomères neutres.

Les polysavons sont des polymères qui portent des groupes pendants qui sont eux-mêmes des tensioactifs. Une étude de la formation d'un chapelet de micelles à l'intérieur d'une chaîne isolée a été entreprise. A plus forte concentration, les micelles peuvent servir de point de réticulation pour la formation de gels physique.

Un prolongement naturel de ces travaux est l'étude des phénomènes d'association des polymères hydrosolubles. Là aussi les interactions entre les polymères et des tensioactifs classiques peuvent jouer un rôle important.

## IV.3. TENSIOACTIFS

### IV.3.1. Interactions électrostatiques dans les phases lamellaires gonflées<sup>[5-7-32]</sup>

Helfrich a montré que les phases lamellaires gonflées de certains tensioactifs sont stabilisées par des forces entropiques dues aux ondulations des lamelles contrôlées par l'énergie de courbure. Si les tensioactifs sont ioniques, deux effets nouveaux doivent être pris en compte : l'interaction électrostatique entre membranes voisines réduit les ondulations ce qui conduit à un écrantage de l'interaction de Helfrich et les interactions électrostatiques accroissent la constante de courbure des membranes. Nous avons calculé la contribution électrostatique à la constante de courbure en fonction de la force ionique, de la densité de charge de la membrane et du gonflement de la phase lamellaire. La contribution électrostatique domine la constante de courbure dans le cas où la densité de charge des membranes est élevée, les membranes sont alors très rigides ; en l'absence de sel, la constante de courbure augmente linéairement avec la distance intermembranaire et peut devenir beaucoup plus grande que l'excitation thermique  $kT$ . Des expériences de diffusion de rayons X sur des phases lamellaires gonflées sont en cours à Bordeaux (F.Nallet, D.Roux).

### IV.3.2. Polymères vivants <sup>[13-15]</sup>

Ces travaux ont été initiés lors du stage postdoctoral de C.Marques à Cambridge avec M.Cates et sont reliés au travail expérimental important mené dans l'équipe de J.Candau à l'Université de Strasbourg. Les polymères vivants sont des formes associatives linéaires ("vermicelles") de tensioactifs en solution. Nous avons étudié plus particulièrement la relaxation thermodynamique de vermicelles rigides, nécessaire à la caractérisation de ces systèmes par diffusion quasi-élastique de rayonnement (lumière, neutrons...) et le comportement d'une solution de polymères vivants soumis à de grands sauts de température. La réponse non-linéaire pourrait apporter un éclairage nouveau sur les mécanismes qui gouvernent la cinétique de ces systèmes. Les travaux en cours concernent l'étude des vermicelles en milieu confiné.

D'autres problèmes concernant les tensioactifs, ont été étudiés notamment l'effet d'un cisaillement sur la formation de mésophases <sup>[1-2]</sup> et le rôle des harmoniques à la transition ordre-désordre <sup>[3]</sup>.

### IV.4. THERMODYNAMIQUE DES MELANGES DE POLYMERES

Ces travaux constituent la thèse de F.Roby. Plusieurs aspects ont été abordés, la thermodynamique des mélanges entre polymères linéaires et polymères branchés<sup>[17]</sup>, la solubilité des polymères confinés<sup>[26]</sup> et la relaxation des fluctuations de concentration dans les mélanges ternaires polymèreA-polymèreB-solvant <sup>[36]</sup>.

La théorie de Flory-Huggins décrit au moins qualitativement les propriétés thermodynamiques des mélanges de polymères linéaires. Nous avons étendu cette théorie au cas où l'un des polymères est branché aléatoirement pour tenir compte de l'interpénétration entre un polymère branché et une chaîne linéaire qui est beaucoup plus faible que celle entre deux chaînes linéaires. Cette étude pourrait avoir des applications notamment pour les problèmes de renforcement de résines.

En confinant une solution de polymère on abaisse la température  $\theta$  au dessous de laquelle la solution est en mauvais solvant est précipite. L'effet de cette diminution sur le diagramme de phase de la solution a été étudié dans le cadre de la théorie de Flory.

La relaxation des fluctuations de concentration dans les solutions ternaires a été étudiée pour des systèmes symétriques où les deux polymères ont la même masse moléculaire. Il ya deux modes propres de relaxation, un mode propre associé aux fluctuations de concentration totale et un mode interdiffusif. Nous avons obtenu des lois d'échelle pour les temps de relaxation en tenant compte des corrélations de volume exclu, des interactions hydrodynamiques et des enchevêtrements.

Le dernier problème abordé concerne le diagramme de phase de gels dont les noeuds sont en mauvais solvant et ont tendance à s'agréger.

Enfin, il faut noter quelques travaux sur le mouillage <sup>(19-31)</sup> et sur l'ellipsométrie <sup>(12-29)</sup> qui s'ajoutent aux travaux en optique effectués par A.Johner en collaboration avec le groupe Colloïdes et Interfaces du laboratoire.

- 1) C.M. Marques, M.E. Cates. *Journal de Physique* 51 1733 (1990).  
"Hexagonal and Lamellar Mesophases Induced by Shear"
- 2) C.M. Marques, M.E. Cates. *Proceedings of the 10th General Conference of the EPS Condensed Matter Division*.  
"Shear Induced Order in Dilute Lamellar Systems"
- 3) C.M. Marques, M.E. Cates. *Europhysics Letters* 13 267 (1990).  
"Harmonic Corrections near the Ordering Transition"
- 4) J.F. Joanny, L. Leibler. *Journal de Physique* 51 545 (1990)  
"Harmonic Corrections near the Ordering Transition"
- 5) P. Pincus, J.F. Joanny, D. Andelman. *Europhysics Letters* 11 763 (1990)  
"Electrostatic interactions, curvature elasticity and steric repulsions in multilamellar system"
- 6) A. Johner, J.F. Joanny. *Macromolecules* 29 5299 (1990)  
"Block copolymer adsorption in a selective solvent"
- 7) P. Higgs, J.F. Joanny. *Journal de Physique* 51 2307 (1990)  
"Enhanced membrane rigidity in charged lamellar phases"
- 8) E. Raphael, J.F. Joanny. *Europhysics Letters* 13 623 (1990)  
"Annealed and quenched polyelectrolytes"
- 9) M. Daoud, B. Farnoux, G. Jannink, A. Johner. *Can. J. Phys.* 68 1089 (1990)  
"Adsorption of linear polymers"
- 10) A. Johner, E. Bouchaud, M. Daoud. *J. Phys.* 51 495 (1990)  
"Stretching of a polymer by an attractive wall"
- 11) J.T. Brooks, C.M. Marques, M.E. Cates. *Europhysics Letters* 14 713 (1991).  
"Role of Adsorbed Polymer in Bilayer Elasticity"
- 12) C.M. Marques; J.M. Frigerio; J. Rivory. *J. Opt. Soc. Am.* 12 2523 (1991).  
"The Ellipsometric Effective Thickness of an Inhomogeneous Layer"
- 13) M.E. Cates, C.M. Marques, J.P. Bouchaud. *J. Chem. Phys.* 94 8529 (1991).  
"Dynamic Relaxation of Rod-Like Micelles"
- 14) D.F.K. Shim, C.M. Marques, M.E. Cates. *Macromolecules* 24, 5309 (1991).  
"Diblock Copolymers: Micellization and Coadsorption"
- 15) C.M. Marques, M.E. Cates. *J. Phys. II (Paris)* 1 489 (1991).  
"Nonlinear Thermodynamic Relaxation in Living Polymer Systems"
- 16) J.T. Brooks, C.M. Marques, M.E. Cates. *J. Phys. II (Paris)* 1 673 (1991).  
"The Effect of the Adsorbed Polymer on the Elastic Moduli of Surfactant Bilayers"
- 17) F. Roby, J.F. Joanny. *Macromolecules* 24 2060 (1991)  
"Mixtures of randomly branched polymers and linear polymers in the melt"
- 18) P. Higgs, J.F. Joanny. *J. Chem. Phys.* 94 1543 (1991)  
"Theory of Polyampholyte solutions"
- 19) M.O. Robbins, D. Andelman, J.F. Joanny. *Phys. Rev. A* 43 4344 (1991)  
"Thin liquid films on rough or heterogeneous solids"
- 20) A. Johner, J.F. Joanny. *Journal de Physique II* 1 181 (1991)  
"Polymer adsorption in a poor solvent"
- 21) A. Johner, C. Marques, J.F. Joanny. *Physica A* 172 285 (1991)  
"Diblock copolymers in selective solvents"
- 22) A. Johner, J.F. Joanny. *Europhysics Letters* 15 265 (1991)  
"End adsorption of polymer brushes"
- 23) A. Halperin, J.F. Joanny. *Journal de Physique II* 1 623 (1991)  
"Adsorption of star polymers"
- 24) D. Andelman, J.F. Joanny. *Macromolecules* 24 6040 (1991)  
"On the adsorption of polymer solutions on random surfaces : the annealed case"

- 25) A.Ajdari, L.Leibler, J.F.Joanny. *J.Chem.Phys.* **95** 4580 (1991)  
 "Cooperative diffusion in weakly charged polyelectrolyte solutions"
- 26) F.Roby, A.Johner. *C.R.A.S.* **312** 1083 (1991)  
 "Conformation et solubilité de polymères confinés"
- 27) R.Varoqui, A.Johner, A.Elaissari. *J.Chem.Phys.* **94** 6373 (1991)  
 "Conformation of weakly charged polyelectrolytes at a solid liquid interface"
- 28) P.Higgs, E.Raphael. *J.Phys.* **11** 1 (1991)  
 "Conformation changes of a polyelectrolyte chain in a poor solvent"
- 29) J. Rivory; J.M. Frigerio, C.M. Marques. *Opt Comm.*, submitted.  
 "Characterization of Interfacial Index Gradients by Spectroscopic Ellipsometry at Variable Angle of Incidence"
- 30) A.Johner, C.M. Marques. *Phys.Rev.Lett.*, submitted.Can a "Polymer Brush Trap a Wetting Layer?"
- 31) L.Leger, J.F.Joanny. *Reports on Progress in Physics* sous presse  
 "Liquid Spreading"
- 32) J.Harden, C.Marques, J.F.Joanny, D.Andelman. *Langmuir* sous presse  
 "Membrane Curvature Elasticity in Weakly charged Lamellar Phases"
- 33) J.F.Joanny. *Langmuir* sous presse  
 "Lubrication by molten polymer brushes"
- 34) D.Andelman, J.F.Joanny. *Makromolekulare Chemie Symposia*  
 "Adsorption of polymer solutions on heterogeneous surfaces"
- 35) A.Johner, J.F.Joanny. *J.Chem.Phys.* sous presse  
 "Adsorption of polymeric brushes : bridging"
- 36) F.Roby, J.F.Joanny. *Macromolecules*, sous presse  
 "Dynamics of concentration fluctuations in ternary polymer solutions"
- 37) M.S.Turner, J.F.Joanny. *Macromolecules* soumis  
 "Diblock copolymer lamellae at rough surfaces"
- 38) J.L.Barrat, J.F.Joanny, P.Pincus. *Journal de Physique*, sous presse  
 "On the scattering properties of polyelectrolyte gels"

# **COLLOIDES ET INTERFACES**



## COLLOIDES ET INTERFACES

### Chercheurs Permanents

F. CANDAU  
 J. DAYANTIS  
 Ph. DEJARDIN  
 A. JOHNER  
 J. LANG  
 E. PEFFERKORN  
 P. SCHAAF  
 A. SCHMITT  
 J. SELB  
 J. STURM  
 R. VAROQUI  
 R. ZANA

### Chercheur Associé

G. CHAUVETEAU

### Thésards et Stagiaires

E. ALAMI  
 M. BENRRAOU  
 S. BIGGS (post-doc)  
 W. BINANA-LIMBELE  
 D. COCHIN  
 J.M. CORPART  
 A. ELAISSARI  
 A. HILL  
 C. HUGUENARD  
 A.C. JEAN-CHRONBERG  
 N. LALEM  
 E. LUTANIE  
 P. MAYER  
 E. RINGENBACH  
 S. STOLL  
 F. WENDLING  
 F. YAN

La présentation de l'activité du groupe suit le schéma du rapport précédent :

- I. Colloïdes d'Association**
- II. Particules Colloïdales**
- III. Mécanisme d'Adsorption des Polymères aux Interfaces**
- IV. Matériaux Biocompatibles et Séparations Chromatographiques**

En règle générale, les travaux s'adressent à des systèmes modèles en vue du développement de concepts, mais aussi de matériaux originaux. Par exemple dans le thème (I), l'intérêt est porté aux systèmes organisés (micelles, microémulsions, vésicules, etc...) pour en étudier les propriétés structurales et dynamiques en fonction de l'architecture des molécules de base. Par ailleurs, la mise en oeuvre de réactions chimiques au sein de ces édifices plurimoléculaires a permis de synthétiser des polymères originaux : polyamphiphiles, polyampholites contenant à la fois des motifs cationiques et anioniques. Le concept de polymère à structure hydrophile/hydrophobe a connu un fort développement. Les recherches portent actuellement sur un contrôle de la balance hydrophile/hydrophobe pour aboutir aux polymères "associatifs" qui forment des gels "physiques", réversibles doués de propriétés rhéologiques intéressantes. Cela justifie l'effort porté sur les structures de ces polymères amphiphiles et l'étude de leur interaction avec les composés tensioactifs qui permettent de moduler l'association.

Dans le deuxième chapitre sont décrites les études menées sur les particules colloïdales (échelle de taille entre 0,1 et 10  $\mu\text{m}$ ). Ces particules peuvent s'agréger en présence de polymères dans une suspension. Les travaux portent sur les structures des floccs, leur mode de formation et leur croissance dans le temps sont décrits. L'étude des structures des couches bidimensionnelles relève sensiblement des mêmes préoccupations : mode de formation, détermination des fonctions de distributions radiales. Cette discipline repose cependant sur la mise en oeuvre de techniques d'investigation très spécifiques : la technique de réflectométrie a été développée avec une automatisation très poussée ce qui permet d'espérer dans un proche avenir une "percée" dans ce domaine, notamment dans la détermination des propriétés optiques des couches minces inhomogènes.

**Macromolécules et Interfaces** : les recherches ont essentiellement porté sur les aspects dynamiques de cinétique d'adsorption qui sont souvent corrélés avec des effets complexes de reconfiguration interfaciale et de surface exclue.

Enfin, un chapitre est réservé aux matériaux biocompatibles et à la séparation des biopolymères. L'objectif est d'ouvrir la voie à la préparation de nouveaux supports industriels en modulant les propriétés de l'interface support/solution par adsorption de polymères originaux. Ce thème qui a eu un succès de démarrage (sur la chromatographie de protéines et hémodialyse) grâce à la collaboration des équipes de chimistes de l'ICS et d'équipes extérieures (Inserm, CTR Odontologie, le thème est fortement pluridisciplinaire) mériterait d'être accéléré. Nous présentons aussi un bref résumé sur la séparation de biopolymères par électrophorèse sur gel, technique utilisée en biologie et génétique et qui a pris une importance considérable ces dernières années.

Notons que le classement des travaux par thèmes est un peu arbitraire dans la mesure où il existe de fortes relations mutuelles entre les différents aspects. Par exemple, l'étude des propriétés thermodynamiques des suspensions de colloïdes en présence de polymères (thème II) suppose bien connue la dynamique et les structures interfaciales décrites en (III) ; idem pour la préparation de matériaux hémocompatibles qui nécessite d'étudier conjointement l'adsorption des protéines décrites dans le chapitre (III).

Enfin, sur le plan du matériel, il faut souligner outre le développement de la technique de réflectométrie déjà mentionnée, l'acquisition récente de la technique de microscopie de proximité à force atomique. Cette technique qui permet de "voir" dans l'espace direct est tout à fait adaptée à nos recherches sur les structures colloïdales, sur les textures de surface, etc ... Un souhait, l'acquisition prochaine de la machine de force d'Israelachvili qui compléterait notre arsenal d'investigation.

# I. COLLOIDES D'ASSOCIATION

## I.1. POLYMERISATION EN MILIEUX ORGANISES : POLYMERES HYDROSOLUBLES A FONCTIONNALITE CONTROLEE

**Situation générale du sujet :** La polymérisation en milieux organisés (micelles, microémulsions) est un procédé conduisant à des polymères de masse moléculaire élevée, du fait de la compartimentalisation des radicaux en croissance et de la forte concentration locale en monomère. En particulier, la polymérisation en microémulsion inverse est un procédé développé ces dernières années au laboratoire et qui conduit à des polymères hydrosolubles de grande masse moléculaire dispersés dans une huile sous forme de particules de microlatex. Un tel conditionnement est particulièrement favorable pour les applications industrielles. De tels polymères sont en effet couramment utilisés comme agents épaississants pour contrôler les propriétés rhéologiques de solutions ou suspensions aqueuses notamment dans le domaine des peintures à base de latex et en Récupération Assistée du Pétrole. Au cours de ces dernières années, un intérêt croissant s'est manifesté pour un nouveau type d'agents épaississants constitués de polymères hydrosolubles modifiés hydrophobiquement. Les solutions aqueuses de ces polymères présentent des propriétés rhéologiques très particulières en raison d'association par interactions hydrophobes : (i) les viscosités sont nettement supérieures à celles d'homopolymères par suite d'associations intermoléculaires ; (ii) le caractère rhéofluidifiant très marqué résulte du phénomène de dissociation réversible sous l'action du cisaillement.

Un autre aspect de la polymérisation en milieux organisés concerne la polymérisation de monomères tensio-actifs engagés dans des agrégats moléculaires. Ces systèmes ont fait l'objet de fort peu d'études et les résultats rapportés sont fragmentaires et souvent contradictoires. De tels systèmes seraient susceptibles de trouver des applications (microencapsulation, stabilisation de latex ...) pour lesquelles les assemblages non polymérisés se sont avérés inadéquats par suite de leur temps de vie limité.

**Objectifs :** Explorer les techniques de polymérisation en milieux organisés pour préparer et caractériser des polymères doués de fonctionnalité variable et en particulier :

- Synthèse en microémulsion de polyélectrolytes et de polyampholytes contenant à la fois des motifs cationiques et anioniques répartis le long des chaînes. Etude de la structure et des propriétés en solution aqueuse.
- Utilisation d'un procédé de copolymérisation micellaire pour la préparation de polymères hydrosolubles modifiés hydrophobiquement.

- Polymérisation de la structure labile de systèmes micellaires en vue de l'obtention d'agrégats stables. Applications à la synthèse et à la caractérisation de polyélectrolytes/polysavons formés à partir de tensio-actifs polymérisables.

## Résultats

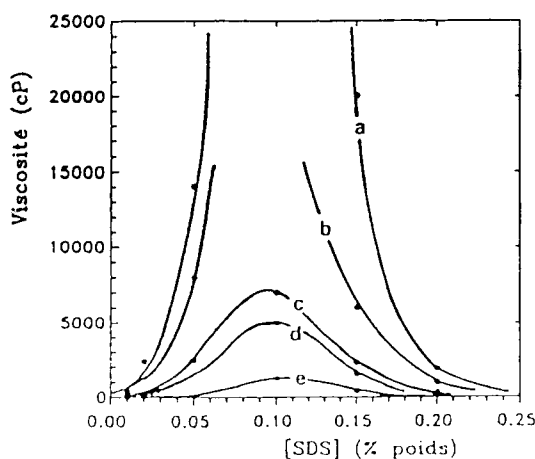
### I.1.1. Polymères hydrosolubles modifiés hydrophobiquement

J. Selb, F. Candau

Nous avons établi des relations synthèse-structure-propriétés d'une série de polyacrylamides comportant un faible nombre de séquences hydrophobes d'éthylphénylacrylamide<sup>(1-2)</sup> (thèse A. Hill, stage post-doctoral S. Biggs). Pour pallier l'insolubilité du monomère hydrophobe dans l'eau, nous avons utilisé une technique de polymérisation micellaire dans laquelle celui-ci est piégé à l'intérieur de micelles directes de dodécylsulfate de sodium (SDS), l'acrylamide étant dispersé dans la phase aqueuse.

Un des résultats essentiels de cette étude est d'avoir mis clairement en évidence l'influence des conditions de synthèse des copolymères sur leur structure et par suite sur leurs propriétés rhéologiques en solution. Une étude détaillée du mécanisme de polymérisation micellaire a montré que le paramètre clé est le nombre de monomères hydrophobes solubilisés dans chaque micelle : à teneur constante en groupements hydrophobes, il est possible de modifier le mode de distribution des séquences hydrophobes dans le copolymère (statistique ou blocs de longueur variable) en jouant simplement sur la concentration micellaire initiale. Ceci permet alors de modifier et donc de contrôler les interactions interchaînes, ces dernières augmentant avec la longueur des blocs hydrophobes<sup>(1-3)</sup>.

Le tensio-actif n'intervient pas seulement dans le procédé de synthèse mais il joue également un rôle essentiel sur les propriétés en solution. L'addition de tensio-actif à une concentration inférieure à sa CMC aux solutions de copolymères entraîne la formation de micelles mixtes tensio-actifs/groupements hydrophobes le long du squelette de la chaîne. Il en résulte des accroissements spectaculaires de la viscosité ( $> 10^4$ ) (cf. Fig.1). Par



**Fig.1** : Viscosité de solutions de polymères associatifs à teneurs variables en hydrophobes (1.3-1% pour les courbes a-e) en fonction de la concentration en dodécylsulfate de sodium .

contre, aux concentrations très supérieures à la CMC, il y a solubilisation des séquences hydrophobes par les micelles de tensio-actif et donc diminution des interactions polymère-polymère. En contrôlant les interactions hydrophobes, l'addition de tensio-actif offre donc un autre moyen de régler la viscosité des solutions<sup>(4)</sup>.

Les polymères associatifs présentent des comportements rhéologiques variés et complexes: rhéofluidifiant, rhéoépaississant, thixotropique ... qui ont pu être qualitativement expliqués en termes d'équilibre entre liaisons inter et intrachânes et leurs influences respectives sur les dimensions des chaînes. Les résultats rhéologiques ont pu être corroborés par des mesures de conductivité et de fluorescence<sup>(1,2-4)</sup>.

### I.1.2. Polymérisation en microémulsion inverse

F. Candau, J. Selb

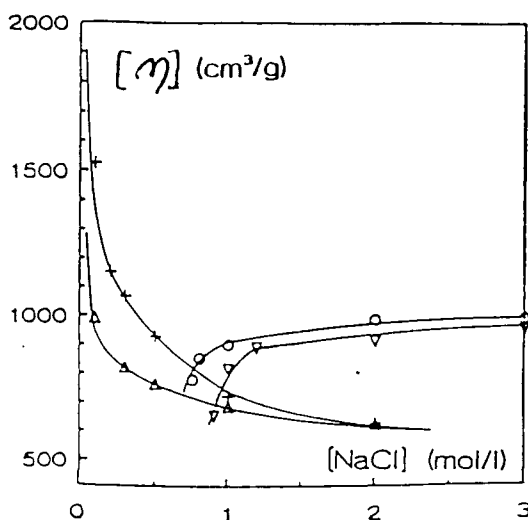
Nous avons appliqué le procédé de polymérisation en microémulsion inverse<sup>(6-22)</sup> à la synthèse de copolymères de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium (MADQUAT) et de 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonate de sodium (AMPS.Na)<sup>(28,29)</sup> ainsi que des homopolymères correspondants<sup>(23-25,27)</sup> (thèses P. Buchert et J.M. Corpart).

En utilisant une procédure de sélection fondée sur les concepts d'équilibre hydrophile-lipophile (HLB) et de paramètres de solubilité<sup>(8)</sup>, nous avons réussi à élaborer des microémulsions contenant ces deux monomères en proportions variables et à les copolymériser radicalement. Les produits de la réaction sont des microlatex fluides, clairs et stables avec des particules polymères de faibles dimensions ( $d < 100\text{nm}$ ) dispersées dans une phase organique. Les polymères ainsi formés ont des masses moléculaires très élevées ( $> 10^7$ ) et sont donc potentiellement intéressants pour des applications.

Une analyse détaillée de la microstructure des copolymères indique une répartition quasi-statistique des motifs monomères ( $r_A r_B = 1.6$ ) alors que celle des mêmes copolymères préparés en solution aqueuse se caractérise par une forte tendance à l'alternance ( $r_A r_B = 0.04$ ). Le mécanisme particulier lié au procédé et la forte concentration locale en monomères dans une microémulsion entraînant un écrantage des interactions permettent d'expliquer ce résultat.

Le comportement en solution aqueuse des copolymères statistiques d'AMPS.Na et de MADQUAT est étroitement dépendant de leurs compositions. En fait, il est contrôlé par la compétition entre les forces électrostatiques répulsives (effet polyélectrolyte) et attractives (effet polyampholyte). Ainsi, un polyampholyte neutre est effondré dans l'eau pure et adopte une conformation gaussienne quand la concentration saline est élevée. Un copolymère avec une charge nette élevée se comporte essentiellement comme un polyélectrolyte classique (cf.Fig.2). Entre ces deux cas extrêmes, et suivant la force

ionique, l'un ou l'autre de ces deux effets antagonistes peut l'emporter. Les résultats déduits de mesures de turbidimétrie et de viscosimétrie en milieu salé sont, qualitativement, en bon accord avec une théorie récente de Higgs et Joanny.

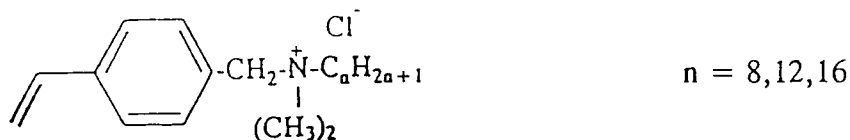


**Fig.2** : Viscosité intrinsèque des copolymères en fonction de la teneur en sel ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ).  
 (+) p-AMPS.Na ; ( $\Delta$ ) 80:20 ; (O) 60:40 ; ( $\nabla$ ) 50:50 (le premier nombre se rapporte au pourcentage molaire d'AMPS.Na).

### I.1.3. Tensio-actifs polymérisables

F. Candau, R. Zana

Notre étude a porté sur la polymérisation de chlorures de vinylbenzylalkyldiméthylammonium<sup>(30-32)</sup> (thèse D. Cochin).



L'étude des solutions micellaires initiales a mis en évidence des caractéristiques (concentration micellaire critique, nombre d'agrégation ...) proches de celles des tensio-actifs cationiques classiques. Leur polymérisation sous irradiation UV conduit à des solutions stables, limpides ou légèrement opalescentes. Une étude dilatométrique a conduit à des lois cinétiques proches de celles établies pour la polymérisation du styrène en émulsion. Comme dans ce dernier cas, le mécanisme de polymérisation fait intervenir des micelles réservoirs et des micelles nucléées dans lesquelles la polymérisation s'amorce. En outre, différents cas sont possibles selon la durée de vie de la micelle (liée à la longueur de la chaîne alkyle) et la fraction de tensio-actif micellisé relativement au tensio-actif libre.

Les systèmes polymérisés p(Cn-STY) et les polymères ainsi formés ont été caractérisés à l'aide de techniques complémentaires : diffusion de la lumière, fluorescence, viscosimétrie, cryomicroscopie (en collaboration avec I. Talmon, Israël). Les polymères ont des masses moléculaires élevées ( $3 \times 10^5$  à  $3 \times 10^6$ ) ce qui confirme que la structure micellaire initiale n'est pas conservée, en accord avec le mécanisme proposé. La structure des systèmes polymérisés dépend de la longueur de la chaîne alkyle. Le p(C16-STY) présente une structure similaire à celle d'un polysavon constitué de microdomaines hydrophobes formés intramoléculairement alors que le p(C8-STY) se comporte comme un polyélectrolyte classique.

**Perspectives :** - Contrôle de l'équilibre hydrophile-hydrophobe des polymères associatifs par introduction de sites ioniques (par hydrolyse du polyacrylamide).

- Etude du mécanisme d'association par des techniques de fluorescence.

- Extension de l'étude sur les polyampholytes à la synthèse de terpolymères, par l'ajout d'un monomère neutre de façon à moduler le taux de charge. Ceci permettrait d'une part une meilleure comparaison avec les théories qui portent sur des échantillons peu chargés et d'autre part de fournir une vaste gamme de matériaux à viscosité contrôlée.

---

1) A. Hill. Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1991)

"Synthèse, caractérisation et propriétés de polyacrylamides s'associant par interactions hydrophobes"

2) A. Hill, F. Candau, J. Selb. Prog. Colloid Polym. Sci., 84, 65 (1991)

"Aqueous solutions properties of hydrophobically associating copolymers"

3) S. Biggs, A. Hill, J. Selb, F. Candau. J. Phys. Chem., 96, 1505 (1992)

"Copolymerization of acrylamide and a hydrophobic monomer in an aqueous medium. Effect of the surfactant on the copolymer microstructure"

4) S. Biggs, J. Selb, F. Candau. Langmuir, 8, 839 (1992)

"The effect of surfactant on the solution properties of hydrophobically modified polyacrylamide"

5) S. Biggs, J. Selb, F. Candau. Polymer (sous presse)

"Copolymers of acrylamide N-alkylacrylamide in aqueous solution : The effects of hydrolysis on hydrophobic interactions"

6) F. Candau. in Comprehensive Polymer Science : Chain Polymerization II, G.C. Eastmond, A. Ledwith, P. Sigwalt Eds., Pergamon Press, Oxford, 4, p.225-230 (1988)

"Polymerization in inverse microemulsions"

7) C. Holtzschler and F. Candau. J. Colloid Interface Sci., 125, 97-110 (1988)

"Salt effect on solutions of nonionic surfactants and its influence on the stability of polymerized microemulsions"

8) C. Holtzschler, F. Candau. Colloids Surf., 29, 411-423 (1988)

"Application of the energy ratio concept (CER) to the formation of polymerizable microemulsions"

9) M.T. Carver, F. Candau and R.M. Fitch. J. Polym. Sci. A, Polym. Chem., 27, 2179-2188 (1989)

"Effect of solution components on the termination mechanism in acrylamide microemulsion polymerizations"

10) M.T. Carver, U. Dreyer, R. Knoesel, F. Candau and R.M. Fitch. J. Polym. Sci. A, Polym. Chem., 27, 2161-2177 (1989)

"Kinetics of photopolymerization of acrylamide in AOT reverse micelles"

11) M.T. Carver, E. Hirsch, J.C. Wittmann, R.M. Fitch and F. Candau. J. Phys. Chem., 93, 4867-4873 (1989)

"Percolation and particle nucleation in inverse microemulsion polymerization"



- 12) F. Candau. in *Polymer Associations Structures : Microemulsions and Liquid Crystals*, M. El Nokaly Ed., ACS Symposium series 384, 47-61, (1989)  
 "Polymerization of water-soluble monomers in microemulsions and their potential applications"
- 13) C. Holtzschere and F. Candau. in *Surfactants in Solution*, K.L. Mittal Ed., Plenum Press, 223-231, vol.10 (1989)  
 "Influence of electrolytes on the stability of polymerized microemulsions"
- 14) F. Candau and M.T. Carver. in *Structure and Reactivity in Reverse Micelles*, M.P. Pileni Ed., Elsevier Science Publ., Amsterdam, Chap.19, p. 361-370 (1989)  
 "Inverse microlatexes : mechanism of formation and characterization"
- 15) F. Candau et C. Holtzschere. *J. Chim. Phys. Phys-Chim.Biol.*, 86, 2096-2110 (1989)  
 "Formulation de microémulsions polymérisables"
- 16) C. Holtzschere, J.C. Wittmann, D. Guillon and F. Candau. *Polymer*, 31, 1977-1985 (1990)  
 "Polymerization of acrylamide in a swollen lamellar mesophase"
- 17) C. Holtzschere, F. Candau and R. Ottewill. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 86, 81-86 (1990)  
 "A small angle neutron scattering study on AOT/toluene/(water+acrylamide) micellar solutions"
- 18) F. Candau. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 31, 27-40 (1990)  
 "Mechanism and kinetics of the radical polymerization of acrylamide in inverse micelles"
- 19) F. Candau. in *Scientific Methods for the Study of Polymer Colloids and their Applications*, F. Candau and R.H. Ottewill Eds., NATO ASI Series, D. Reidel Publ., 73-96 (1990)  
 "Polymerization in inverse emulsions and microemulsions"
- 20) F. Candau. in *Polymer Based Molecular Composites*, D. Schaefer and J. Mark Eds., Mater. Res. Soc. Proc., Boston, 171, 71-77 (1990)  
 "Synthetic polymers in water-in-oil microemulsions"
- 21) F. Candau. in *Macromolecular Liquids*, C. Safinya, S. Safran and P. Pincus Eds., Mater. Res. Soc. Proc., Boston, 177, 88-95 (1990)  
 "Microscopic processes in microemulsion polymerizations"
- 22) F. Candau. *Actualités GFP*, 56, 6-11 (1990)  
 "Polymérisation en microémulsion inverse"
- 23) P. Buchert and F. Candau. *J. Colloid Interface Sci.*, 136, 527-540 (1990)  
 "Polymerization in microemulsion : formulation and structural properties of microemulsions containing a cationic monomer"
- 24) F. Candau and P. Buchert. *Colloids Surf.*, 48, 107-122 (1990)  
 "Polymerization of methacrylate of trimethylaminoethyl chloride in microemulsions : formulation, characterization and rheological behavior of the microlatexes"
- 25) F. Candau, P. Buchert and I. Krieger. *J. Colloid Interface Sci.*, 140, 466-473 (1990)  
 "Rheological studies on inverse microlatexes"
- 26) F. Candau, D. Collin and F. Kern. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 35/36, 105-119 (1990)  
 "Properties of copolymer latexes prepared in inverse microemulsions"
- 27) P. Buchert. Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1988)  
 "Polymérisation d'un monomère cationique, le chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium, en microémulsion inverse : Formulation, caractérisation et comportement rhéologique des microlatex formés"
- 28) J.M. Corpart. Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1991)  
 "Copolymères statistiques à caractère ampholytique : synthèse en microémulsion, structure et propriétés en solution aqueuse"
- 29) J.M. Corpart, J. Selb and F. Candau. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 53, 253 (1992)  
 "Synthesis and properties of polyampholytes prepared in microemulsions"
- 30) D. Cochin. Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1991)  
 "Polymérisation de tensio-actifs sous forme micellaire : Etude du mécanisme et caractérisation des systèmes avant et après polymérisation"
- 31) D. Cochin, R. Zana, F. Candau. *Polym. International*, Elsevier Science (sous presse)  
 "Polymerization of micelle-forming monomers : mechanistic study and characterization of the systems before and after polymerization"
- 32) D. Cochin, F. Candau, R. Zana, I. Talmon. *Macromolecules* (sous presse)  
 "Direct imaging of microstructures formed in aqueous solutions of polyamphiphiles"

## I.2. STRUCTURE ET DYNAMIQUE D'ASSOCIATION DES COLLOIDES FORMES PAR LES COMPOSES AMPHIPHILES

### I.2.1. Solutions aqueuses de tensioactifs

R. Zana, J. Lang

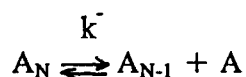
**Situation du sujet :** Il est difficile de donner ici un état du sujet, celui couvrant l'ensemble des solutions aqueuses de tensioactifs ou de mélanges de tensioactifs. Disons simplement que les études effectuées concernent des systèmes originaux par la nature du ou des constituants, ou doués de propriétés originales (formation de vésicules ou de micelles géantes).

**Objectif :** Poursuite de notre étude des relations structure du(des) tensioactif(s)-structure et propriétés des assemblées organisées formées par ces tensioactifs.

**Résultats :** Nous illustrerons les résultats sur quatre exemples :

#### *a) Dynamique des solutions de tensioactifs nonioniques*

Une étude systématique par absorption ultrasonore sur trois familles de tensioactifs nonioniques à tête polaire polyol<sup>(1)</sup>, polyoxyéthylène<sup>(2)</sup> et sucre (en collaboration avec B. Michels et M. Frindi, Institut Le Bel, Strasbourg) a permis de montrer la validité de la théorie d'Aniansson et Wall qui décrit l'échange d'un tensioactif A monomère entre deux agrégats  $A_N$  et  $A_{N-1}$  de nombres d'agrégation N et N-1 selon



La conclusion générale de ces études est l'établissement d'une relation approchée entre  $k^-$  (en  $s^{-1}$ ) et la CMC (en mole) du tensioactif nonionique

$$k^- = 5 \times 10^9 \text{ CMC}$$

qui permet de remplacer les déterminations longues et fastidieuses de  $k^-$  par des mesures généralement rapides de CMC.

#### *b) Relation entre la structure du tensioactif et la taille et la polydispersité des micelles<sup>(3,4)</sup>*

En étudiant par déclin de fluorescence, la variation du nombre d'agrégation en fonction de

la concentration en inhibiteur, on peut déterminer l'agrégation moyenne en nombre et l'écart quadratique. L'étude a concerné deux familles de tensioactifs à chaîne alkyle ramifiée : alkylbenzènesulfonates de sodium et iodures de C-alkyl-N-méthylpyridinium. Les résultats ont été analysés en fonction de l'effet du paramètre d'empilement du tensioactif (en collaboration avec N.M. Van Os et L.A.M. Ruppert, Shell, Amsterdam et J.N. Engberts, Wageningen).

***c) Propriétés des tensioactifs alcanediyl-bis(bromure de diméthylalkylammonium)***

Ces tensioactifs comportent deux chaînes alkyles chacune liée à un groupe ionique, ces deux groupes étant eux-mêmes reliés par un espaceur (groupe alcanediyl) de longueur ajustable. Ces tensioactifs peuvent être considérés comme les dimères de tensioactifs conventionnels. Notre objectif lors de la synthèse et de l'étude de ces composés originaux était de comprendre l'effet de la contrainte chimique qui lie les tensioactifs deux à deux sur l'ensemble des propriétés de ces tensioactifs aussi bien en solution micellaire diluée qu'en milieu concentré lors de l'apparition des phases lyotropes (cette dernière partie du travail est effectuée en collaboration avec MM. A. Skoulios et E. Alami). Nous avons ainsi pu montrer que la CMC des tensioactifs dimères est fortement abaissée par rapport à celle des monomères<sup>(5)</sup>. Par ailleurs il apparaît une très rapide augmentation du nombre d'agrégation avec la concentration et l'obtention de systèmes viscoélastiques pour les composés à espaceur court.

***d) Systèmes à base de tensioactifs anionique + cationique***

Le système étudié comporte du dodécylsulfate de sodium (SDS) et du bromure de dodécyl-triméthylammonium (DTAB). L'utilisation d'électrodes spécifiques aux ions bromure et dodécylsulfate et des mesures de diffusion ont permis de montrer que les ions  $\text{Br}^-$  ne se fixent pas aux micelles mixtes en SDS, tandis que les ions  $\text{Na}^+$  ne se fixent pas aux micelles riches en DTAB. Par ailleurs nous avons pu montrer par cryomicroscopie électronique à transmission la formation de vésicules polydisperses, comportant parfois des défauts, pour certaines compositions des mélanges<sup>(6)</sup> (en collaboration avec N. Kamenka, Montpellier, Y. Talmon, Israël).

Pour plus de détails sur ce chapitre "Solutions aqueuses de tensioactifs", voir aussi les références 7-21.

1) M. Frindi, B. Michels, R. Zana. J. Phys. Chem., 95, 4832 (1991)

"Ultrasonic absorption studies of surfactant exchange between micelles and bulk phase in aqueous micellar solutions of nonionic surfactants with short alkyl chains. 1. 1,2-hexanediol and 1,2,3-octanetriol"

- 2) M. Frindi, B. Michels, R. Zana. *J. Phys. Chem.* (sous presse)  
 "Ultrasonic absorption studies of surfactant exchange between micelles and bulk phase in aqueous micellar solutions of nonionic surfactants with short alkyl chains. 2. Ethoxylated surfactants"
- 3) W. Binana-Limbélé, N.M. Van Os, L.A.M. Ruppert, R. Zana. *J. Colloid Interface Sci.*, 141, 157 (1991)  
 "Micelle aggregation numbers in aqueous solutions of sodium alkylbenzenesulfonates"
- 4) J. Lang. *J. Phys. Chem.*, 94, 3734 (1990)  
 "Surfactant aggregation number and polydispersity of SDS + 1-pentanol mixed micelles in brine determined by time-resolved fluorescence quenching"
- 5) R. Zana, M. Benraou, R. Rueff. *Langmuir*, 7, 1072 (1991)  
 "Alkanediyl- $\alpha$ - $\omega$ -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 1. Effect of the spacer chain length on the critical micelle concentration and micelle ionization degree"
- 6) N. Kamenka, M. Chonno, Y. Talmon, R. Zana. *Colloids Surf.* (sous presse)  
 "Study of mixed aggregates in aqueous solutions of sodium dodecylsulfate and dodecyltrimethylammonium bromide"
- 7) W. Binana-Limbélé, R. Zana, E. Platone. *J. Colloid Interface Sci.*, 124, 647 (1988)  
 "Micellar properties of ethoxylated sodium alkylcarboxylates"
- 8) S.J. Candau, E. Hirsch, R. Zana, M. Adam. *J. Colloid Interface Sci.*, 122, 430 (1988)  
 "Network properties of semidilute aqueous KBR solutions of cetyltrimethylammonium bromide"
- 9) E. Hirsch, S.J. Candau, R. Zana, M. Adam. *Rhéologie des fluides hétérogènes, C.R. 21e Colloque GFR, 1986* ; 6, 41 (1988)  
 "Etude rhéologique de systèmes micellaires isotropes à forte viscosité"
- 10) K. Ikeda, M. Ishikawa, M. Yasuda, K. Esumi, K. Meguro, W. Binana-Limbélé and R. Zana. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 1032-1036 (1989)  
 "Physicochemical properties of  $\alpha$ , $\omega$ -type surfactant in aqueous solution. Bis(triethylammonium) 1,20-eicosanediyl disulfate"
- 11) R. Zana, Y. Muto, K. Esumi and K. Meguro. *J. Colloid Interface Sci.*, 123, 502-511 (1988)  
 "Mixed micelle formation between alkyltrimethylammonium bromide and alkane- $\alpha$ , $\omega$ -bis(trimethylammonium) bromide in aqueous solution"
- 12) W. Binana-Limbélé and R. Zana. *Colloid Polym. Sci.*, 267, 440-447 (1989)  
 "Electrical conductivity study of the self-association of ionic surfactants in solution in ethyleneglycol, formic acid and formamide"
- 13) S.J. Candau, E. Hirsch, R. Zana and M. Delsanti. *Langmuir*, 5, 1225-1229 (1989)  
 "Rheological properties of semidilute and concentrated aqueous solutions of cetyltrimethylammonium bromide in the presence of potassium bromide"
- 14) K. Ikeda, K. Esumi, K. Meguro, W. Binana-Limbélé, R. Zana and B. Lindman. *J. Colloid Interface Sci.*, 130, 290-292 (1989)  
 "Re-examination of aggregation behavior of disodium 1,12-dodecane disulfate"
- 15) R. Makhloufi, E. Hirsch, S.J. Candau, W. Binana-Limbélé and R. Zana. *J. Phys. Chem.*, 93, 8095-8101 (1989)  
 "Fluorescence quenching and elastic and quasi-elastic light scattering studies of elongated micelles in solutions of cetyltrimethylammonium chloride in the presence of sodium salicylate"
- 16) A. Malliaris, J. Lang and R. Zana. *Surfactants in solution*, K.L. Mittal Ed., Plenum Press, New-York, vol.7, pp.125-139 (1989)  
 "Fluorescence quenching and the study of micellar systems : possibilities and limitations of the method"
- 17) Y. Muto, K. Yoda, N. Yoshida, K. Esumi, K. Meguro, W. Binana-Limbélé and R. Zana. *J. Colloid Interface Sci.*, 130, 165-175 (1989)  
 "The effect of alcohols on the properties of aqueous solutions of hydrocarbon and fluorocarbon surfactants"
- 18) R.E. Verrall, S. Milioto, A. Gireau deau and R. Zana. *Langmuir*, 5, 1242-1249 (1989)  
 "Polarographic measurements of micellar diffusion coefficients : new results and implications of surfactant adsorption at the mercury-solution interface"
- 19) R. Zana and A. Djavanbakht. *Tenside Surfactants Detergents*, 26, 227-230 (1989)  
 "Effect of additives on the c.m.c. and on the degree of micelle ionization of tetradecyltrimethylammonium bromide in aqueous solutions"

20) F. Kern, R. Zana, S.J. Candau. *Langmuir*, 7, 1344 (1991)

"Rheological properties of semidilute and concentrated aqueous solutions of cetyltrimethylammonium chloride in the presence of sodium salicylate and sodium chloride"

21) W. Binana-Limbélé, N.M. Van Os, L.A.M. Ruppert, R. Zana. *J. Colloid Interface Sci.*, 144, 458 (1991)

"Aggregation behavior and micellar dynamics in aqueous solutions of the nonionic surfactant pentaerythritol monoethyl ether : Effect of sodium halides"

## 1.2.2. Polyamphiphiles

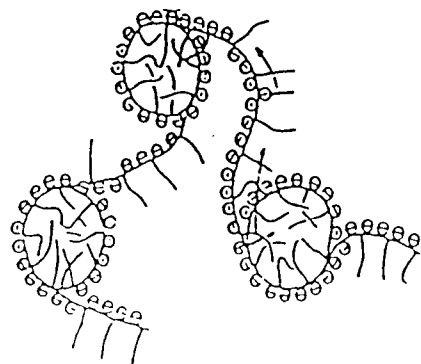
R. Zana, J. Lang, F. Candau

**Situation générale :** Les polyamphiphiles sont des polymères dont le motif élémentaire a la structure d'un amphiphile. Dans les solutions aqueuses de polyamphiphiles comportant une chaîne alkyle suffisamment longue, des études antérieures ont mis en évidence des conformations compactes. Grâce aux techniques de fluorescence nous avons précédemment confirmé l'existence de domaines hydrophobes. Toutefois, l'auto-association des chaînes alkyles n'avait pas fait l'objet d'une étude quantitative. De même l'étude des interactions polymères-tensioactifs en fonction de la microstructure du polyamphiphile revêt une grande importance.

**Objectif :** i) utilisation des techniques de déclin de fluorescence et de microscopie électronique à transmission pour caractériser les domaines hydrophobes ; ii) étudier le rôle de l'hydrophobicité du polymère sur la nature des interactions avec les ions tensioactifs.

**Résultats :** Ils concernent deux familles de polymères : les chlorures de polyvinylbenzyl-alkyldiméthylammonium (alkyl = C<sub>8</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>16</sub>) (cf. I.1.3.) et les copolymères maléate de sodium-co-alkylvinyléther (alkyl = C<sub>10</sub>, C<sub>16</sub>). Les résultats montrent une très grande influence de la nature du polymère sur l'aptitude à former des microdomaines. Ainsi seul le composé à C<sub>16</sub> de la première série en forme alors que pour la seconde série les solutions (cf. I.1.3.) des deux copolymères étudiés comportent des microdomaines<sup>(1,2)</sup> (thèse W. Binana-Limbélé ; thèse D. Cochin ; collaboration Y. Talmon, Israël).

Par ailleurs la taille des microdomaines et leur densité le long du squelette du polymère dépendent beaucoup de la longueur de la chaîne alkyle latérale. Par exemple pour le copolymère à C<sub>10</sub>, un microdomaine comporte environ 15 unités répétitives et l'on a un microdomaine pour 100 unités répétitives. La Figure 1 donne une représentation



**Fig.1 :** Représentation schématique de la microstructure d'un polyamphiphile.

schématique de cette situation. Avec le copolymère à  $C_{16}$  les domaines sont plus grands et beaucoup plus rapprochés, pratiquement en contact, comme dans un collier de perles. La cryomicroscopie électronique a confirmé ce modèle (collaboration Y. Talmon, Israël). Nous représentons ci-dessous des clichés relatifs aux deux copolymères (Figs.2 et 3). Le cliché relatif au  $C_{10}$  montre des microdomaines distincts. Celui relatif au  $C_{16}$  montre des micelles filiformes dont la longueur laisse supposer des liaisons entre polymères au niveau de leurs extrémités.

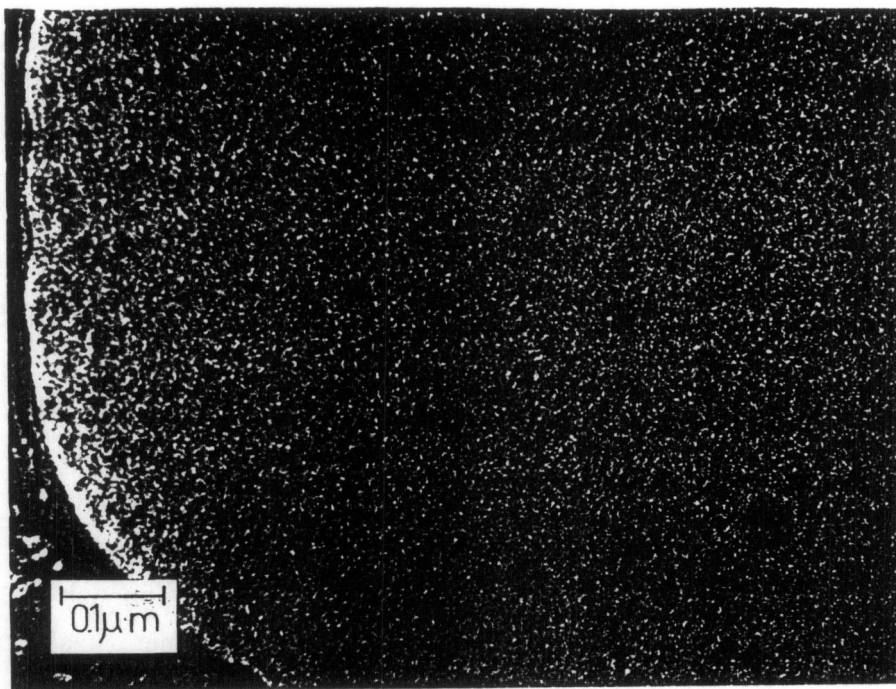


Figure 2  
PS 10

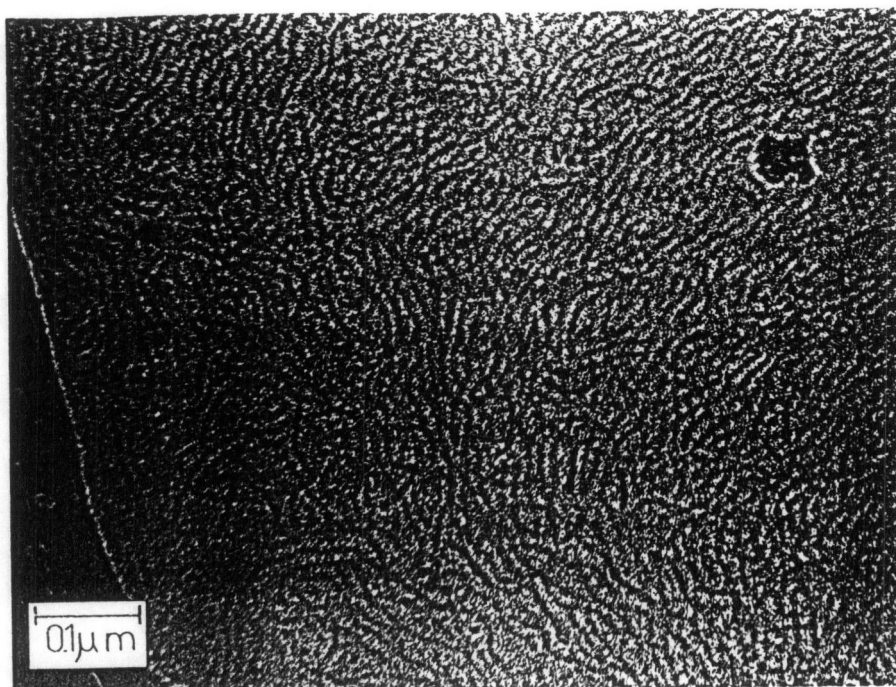


Figure 3  
PS 16

La mise au point d'électrodes spécifiques aux ions tensioactifs a permis de montrer que la fixation des tensioactifs sur une famille de copolymères alternés hydrosolubles (copolymères maléate de sodium-alkylvinyléthers) perd rapidement son caractère coopératif, pour se transformer en interaction anticoopérative lorsqu'est accru le caractère hydrophobe du polymère, par augmentation de la longueur de la chaîne alkyle latérale<sup>(3)</sup> (thèse M. Benrraou).

Par ailleurs nous avons pu montrer que dans les systèmes éthylhydroxyéthylcellulose-tensioactifs la gélification qui se produit à haute température est le résultat d'une interaction polymère-tensioactif accrue, qui se traduit par une diminution de la taille des micelles et donc une augmentation de leur concentration et par là du nombre de points de réticulation dans le système<sup>(4)</sup>.

---

1) W. Binana-Limbélé, R. Zana. *Macromolecules*, 23, 2731 (1990)

"Fluorescence probing of microdomains in aqueous solutions of polysoaps. 2. Study of the size of the microdomains"

2) Didier Cochin. Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1991)

"Polymérisation de tensio-actifs sous forme micellaire : Etude du mécanisme et caractérisation des systèmes avant et après polymérisation"

3) M. Benrraou, R. Zana, R. Varoqui, E. Pefferkorn. *J. Phys. Chem.*, 96, 1468 (1992)

"Study of the interaction between dodecyltrimethylammonium bromide and poly(maleic-acid-co-alkylvinyl-ether) in aqueous solution by potentiometry and fluorescence probing"

4) R. Zana, W. Binana-Limbélé, N. Kamenka, B. Lindman. *J. Phys. Chem.* (sous presse)

"Ethylhydroxyethylcellulose - Cationic surfactant interactions : Electrical conductivity, self-diffusion and time resolved fluorescence quenching investigations"

### 1.2.3. Microémulsions eau dans huile

J. Lang et R. Zana

**Situation générale du sujet :** Afin de mieux comprendre les propriétés des microémulsions dans des domaines aussi variés que la récupération assistée du pétrole, le nettoyage, l'industrie des cosmétiques ou la catalyse chimique par exemple, il est nécessaire de mieux connaître leur structure et leur aspect dynamique. Nous nous intéressons ici aux microémulsions eau dans huile (E/H) qui sont des systèmes formés de fines gouttelettes d'eau dispersées dans une huile, l'eau et l'huile étant séparées par un film de molécules tensioactives.

**Objectifs :** La structure et la dynamique des microémulsions E/H dépendent de la nature des différents composés qui constituent la microémulsion. Nous avons étudié l'influence de la structure de l'huile, du tensioactif et du cotensioactif et de la nature d'additifs sur le rayon des gouttelettes et sur l'intensité des interactions attractives entre gouttelettes.

**Résultats :** Le rayon des gouttelettes a été mesuré par une méthode de déclin de

fluorescence<sup>(1)</sup>. Les forces attractives entre gouttelettes se manifestent sur la constante de vitesse d'échange de matière entre gouttelettes (caractérisée par la constante de vitesse  $k_e$ , voir Figure 4), sur le second coefficient du viriel  $\alpha$  du coefficient de diffusion de

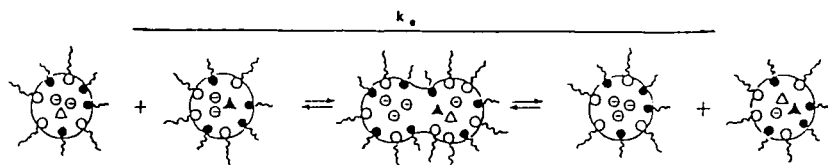


Figure 4. Echange de matière entre deux gouttelettes qui diffusent l'une vers l'autre, entre en collision, fusionnent temporairement et se séparent, caractérisé par la constante d'échange  $k_e$ . Molécules sondes ( $\Delta$ ,  $\triangle$ ) et contreions ( $\ominus$ ) révèlent les échanges de matières entre gouttelettes ; tensioactif :  $\circ$ ~~~~, cotensioactif :  $\bullet$ ~~~~

translation des gouttelettes mesuré par diffusion quasiélastique de la lumière et sur le seuil  $\omega_p$  d'apparition du phénomène de percolation électrique dans la variation de la conductivité électrique  $K$  en fonction du rapport molaire  $\omega = [\text{eau}]/[\text{tensioactif}]$ . Notons que  $k_e$  augmente,  $\alpha$  devient plus négatif et  $\omega_p$  diminue lorsque les forces attractives entre gouttelettes augmentent. Les études sur l'effet de la nature de l'huile (n-alkane à n atomes de carbone)<sup>(2,3)</sup> ont été étendues :

- à des microémulsions eau/huile/tensioactif cationique pour étudier l'effet de la longueur de la chaîne alkyle du tensioactif (à  $m$  atomes de carbone compris entre 10 et 18)<sup>(4-8)</sup>
- à des microémulsions quaternaires eau/huile/tensioactif cationique/ cotensioactif pour étudier l'effet de la nature du tensioactif (n-alcools, n-acides carboxyliques) et la longueur de sa chaîne alkyle (à  $n_c$  atomes de carbones compris entre 3 et 12)<sup>(9-11)</sup>
- à des microémulsions E/H comportant des mélanges d'huiles<sup>(12)</sup>.

Les paramètres  $m$  et  $n_c$  ont des effets similaires sur la taille des gouttelettes et les interactions attractives entre gouttelettes qui augmentent quand  $m$  et  $n_c$  diminuent. Ces effets sont opposés de ceux de  $n$  en accord avec des prévisions théoriques. La Figure 5 illustre l'effet de  $n_c$  sur la taille ( $N$ ) des gouttelettes et les interactions attractives ( $k_e$  et  $K$ )

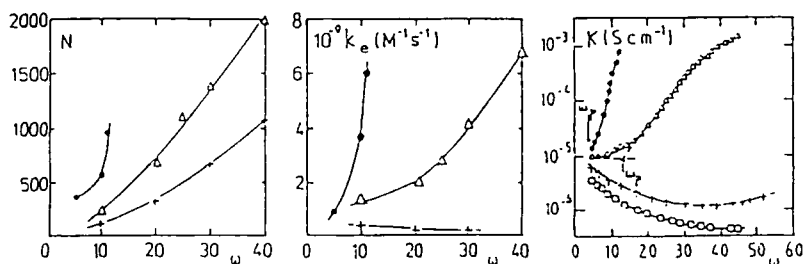


Figure 5. Variation du nombre d'agrégation  $N$  du tensioactif, de la constante de vitesse  $k_e$  et de la conductivité électrique  $K$  pour des microémulsions eau/chlorobenzène/bromure de tétradécyltriméthylammonium/cotensioactif (1-propanol ( $\bullet$ ), 1-butanol ( $\Delta$ ), 1-pentanol ( $+$ ) et 1-heptanol ( $\square$ )) avec  $\omega$ ; [tensioactif] = 0.27 M, rapport molaire [cotensioactif]/[tensioactif] = 2.5,  $T = 20^\circ\text{C}$ .



entre gouttelettes. Ces études ont aussi mis en évidence un résultat fondamental, à savoir que la percolation électrique n'apparaît que pour des systèmes caractérisés par une constante d'échange  $k_c$  supérieure à  $(1-2) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  qui a conduit à attribuer la conductivité électrique au-dessus du seuil de percolation au mouvement des contreions dans des tubes d'eau temporaires. Des corrélations ont aussi été établies entre solubilité de l'eau et tailles des gouttelettes et interactions entre gouttelettes<sup>(5,6,9-11)</sup> (en collaboration avec D. Canet, Nancy). Enfin ces études ont permis de montrer que des mesures en fonction d'un paramètre donné ( $n$ ,  $m$  ou  $n_c$  par exemple) permettent de prévoir le sens de variation de la taille des gouttelettes et des interactions attractives entre gouttelettes en fonction de ce paramètre.

**Perspectives :** Etudier l'influence de la nature et de la concentration d'additifs (glycérol, polyoxyéthylène) dans le coeur aqueux, sur la taille des gouttelettes et les interactions entre gouttelettes.

#### **I.2.4. Auto-réplication de micelles directes et inverses**

**J. Lang**

**Situation générale du sujet :** Une des caractéristiques les plus importantes des systèmes vivants est leur capacité à se reproduire. Essayer de trouver des systèmes chimiques capables de se répliquer est un problème fascinant qui a motivé ce travail.

**Objectifs :** Utiliser les micelles directes et inverses comme système modèle pour l'auto-réplication. En particulier, réaliser à l'intérieur même de la micelle la synthèse des constituants qui forment le film interfacial de la micelle.

**Résultats :** L'auto-réplication de différentes micelles a été réalisée<sup>(13-16)</sup> (en collaboration avec P.L. Luisi, P.A. Bachmann, P. Walde, Zürich). Par exemple la synthèse de l'octanoate de sodium (tensioactif) et de l'octanol (cotensioactif) par hydrolyse basique (LiOH) de l'ester correspondant a été réalisée en micelles inverses formées des mêmes tensioactifs et cotensioactifs que ceux produits par la réaction. Il y a donc synthèse du film interfacial à l'intérieur même des micelles et, comme conséquence, accroissement du nombre de micelles au cours du temps jusqu'à épuisement de l'ester.

**Perspectives :** Jusqu'à présent les micelles inverses qui se répliquent diminuent en taille car le contenu en eau est constant dans le système au cours de la réaction. Pour améliorer le modèle, il faudra soit produire de l'eau au cours de la réaction, soit fournir de l'eau aux micelles inverses en utilisant un système ouvert ou biphasique.

- 1) J. Lang. in *The structure, dynamics and equilibrium properties of colloidal systems*, D.M. Bloor and E. Wyn-Jones Eds., 1-38 (1990)  
"The time-resolved fluorescence quenching method for the study of micellar systems and microemulsions : principle and limitations of the method"
- 2) J. Lang, A. Jada and A. Malliaris. *J. Phys. Chem.*, 92, 1946-1953 (1988)  
"Structure and dynamics of water-in-oil droplets stabilized by sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate"
- 3) A. Jada, J. Lang and R. Zana. *J. Phys. Chem.*, 93, 9-12 (1989)  
"Relation between electrical percolation and rate constant for exchange of material between droplets in water-in-oil microemulsions"
- 4) A. Jada, J. Lang, S.J. Candau and R. Zana. *Colloids Surf.*, 38, 251-261 (1989)  
"Structure and dynamics of water-in-oil microemulsions"
- 5) A. Jada, J. Lang and R. Zana. *J. Phys. Chem.*, 94, 381-387 (1990)  
"Ternary water in oil microemulsions made of cationic surfactants, water, and aromatic solvents. 1. Water solubility studies"
- 6) A. Jada, J. Lang, R. Zana, R. Makhloufi, E. Hirsch and S.J. Candau. *J. Phys. Chem.*, 94, 387-395 (1990)  
"Ternary water in oil microemulsions made of cationic surfactants, water, and aromatic solvents. 2. Droplets sizes and interactions and exchange of material between droplets"
- 7) R. Zana and J. Lang. *Colloids Surf.*, 48, 153-171 (1990)  
"Recent developments in fluorescence probing of micellar solutions and microemulsions"
- 8) R. Zana, J. Lang and D. Canet. *J. Phys. Chem.*, 95, 3364-3367 (1991)  
"Ternary water-in-oil microemulsions made of cationic surfactants, water and aromatic solvents. 3. Self-diffusion studies in relation to exchange of material between droplets and percolation"
- 9) J. Lang, N. Lalem and R. Zana. in *The structure, dynamics and equilibrium properties of colloidal systems*, D.M. Bloor and E. Wyn-Jones Eds., 253-278 (1990)  
"Droplet size and dynamics in water in oil microemulsions. Correlations between results from time-resolved fluorescence quenching, quasielastic light scattering, electrical conductivity and water solubility measurements"
- 10) J. Lang, N. Lalem and R. Zana. *J. Phys. Chem.*, 95, 9533-9541 (1991)  
"Quaternary water in oil microemulsions. 1. Effect of alcohol chain length and concentration on droplet size and exchange of material between droplets"
- 11) J. Lang, N. Lalem and R. Zana. *J. Phys. Chem.* (1992) (sous presse)  
"Quaternary water in oil microemulsions. 2. Effect of carboxylic acid chain length on droplet size and exchange of material between droplets"
- 12) J. Lang, G. Mascolo and R. Zana. *J. Phys. Chem.*, 94, 3069-3074 (1990)  
"Structure and dynamics of cetyltrimethylammonium bromide in water-in-oil microemulsions"
- 13) G. Mascolo, M. Giustini, P.L. Luisi and J. Lang. *J. Colloid Interface Sci.*, 140, 401-407 (1990)  
"Endogenous growth of the population of reverse micelles"
- 14) P.A. Bachmann, P. Walde, P.L. Luisi and J. Lang. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 8200-8201 (1990)  
"Self-replicating reverse micelles and chemical autopoiesis"
- 15) P.A. Bachmann, P. Walde, P.L. Luisi and J. Lang. *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 8204-8209 (1991)  
"Self-replicating micelles : Aqueous micelles and enzymatically driven reactions in reverse micelles"
- 16) P.A. Bachmann, P.L. Luisi and J. Lang. *Chimia*, 45, 266-268 (1991)  
"Self-replicating reverse micelles"

## II. PARTICULES COLLOIDALES

### II.1. STABILITE DES SUSPENSIONS COLLOIDALES

#### E. Pefferkorn

##### II.1.1. Mécanismes de l'agrégation colloïdale

**Situation générale du sujet :** En 1986 ont paru les premiers résultats sur la cinétique des processus d'agrégation obtenue par simulation sur ordinateurs. Cette approche s'est révélée extrêmement fructueuse dans la mesure où toutes les caractéristiques de la suspension colloïdale ont pu être déterminées. C'est à cette époque, que nous avons démarré les travaux sur la stabilité des colloïdes, dans le cadre d'une Action Concertée du CNRS et du PIRSEM "Floculation" (1986-1990)<sup>(1)</sup>. Dans l'approche expérimentale, nous avons tout de suite privilégié une technique de comptage de particules, qui permet d'obtenir des informations très précises sur les courbes de fréquence en taille des agrégats et sur les masses moyennes en poids et en nombre des colloïdes.

**Objectifs :** Etablir les lois de la cinétique de l'agrégation colloïdale en présence d'électrolytes et de polyélectrolytes. Déterminer les caractéristiques de l'agrégation (i) par annihilation des charges de surface du colloïde et (ii) par pontage interparticulaire.

Déterminer les dimensions fractales des agrégats.

**Résultats :** Depuis 1988, deux orientations ont été définies simultanément:

- étude des processus d'agrégation induits par les électrolytes et dans un deuxième temps, étude des processus d'agrégation perturbés par des processus de fragmentation<sup>(2-5)</sup> (thèse S. Stoll).

- étude des processus d'agrégation induits par les polymères hydrosolubles. Dans un premier temps, nous avons démontré la validité des lois dynamiques de l'agrégation pour les complexes colloïdes-polymères<sup>(6)</sup>. Dans un deuxième temps, nous avons mis en évidence et interprété les processus transitoires qui apparaissent durant la floculation induite par polymère et qui sont propre aux systèmes macromoléculaires. En effet, comme décrit précédemment, la conformation des interfaces polymères évolue dans le temps et ce phénomène est responsable des différents modes d'agrégation que l'on a observés successivement au sein d'une suspension instable<sup>(7)</sup> (thèse A. Elaissari).

Il a paru très important de caractériser le processus de floculation par pontage interparticulaire. Les deux directions suivantes ont été retenues. Dans une première étude, l'agent de pontage était un polymère hydrosoluble flexible<sup>(6)</sup>. Dans la seconde étude, le

pontage était provoqué par l'adsorption d'une macromolécule globulaire peu déformable, en l'occurrence, une micelle de copolymère séquencé ayant un cœur dense de polystyrène<sup>(8)</sup> (thèse A. Elaissari).

Dans la dernière phase de l'étude sur la stabilité des complexes colloïdes-polyélectrolytes, nous nous sommes intéressés à un modèle présentant un grand intérêt fondamental et pratique, celui de la collection de colloïdes de très faible taille par un polymère flexible de grande masse moléculaire<sup>(9)</sup>.

De la confrontation de l'ensemble des résultats obtenus dans l'étude de l'agrégation colloïdale induite par les électrolytes et les polyélectrolytes flexibles et rigides, en déterminant de façon très précise les paramètres cinétiques de la floculation par le biais des exposants des lois d'échelle dynamiques et les paramètres structuraux des suspensions caractérisés par des courbes de fréquence en tailles auto-similaires, nous avons caractérisé les mécanismes responsables de l'évolution des suspensions instables dans les différents cas et, finalement, mis en évidence que les processus de déstabilisation des complexes colloïde/polymère sont basés sur la réactivité intrinsèque site-ligand<sup>(10)</sup>.

**Perspectives:** Etude des mécanisme et cinétique des réactions antigène-anticorps. Détermination de la réactivité des sites dans un processus interfacial. Caractéristiques des processus d'agglutination.

### II.1.2. Mécanismes de la fragmentation provoquée

**Situation générale du sujet :** Plus récemment, en démarrage d'une Action du PIRSEM "Rhéologie des Suspensions Colloïdales Concentrées" nous avons étudié les modes de fragmentation d'agrégats colloïdaux utilisés comme modèle de poudre ou d'agglomérat solide.

Pour provoquer la fragmentation au sein de l'agrégat, nous avons choisi de transférer les agrégats dans un milieu très dilué en électrolyte, correspondant à des conditions favorables à la peptisation. Dans ces conditions, le transfert d'énergie est obtenu à partir des profils énergie-distance correspondant aux systèmes initial et final.

La démarche était donc de fabriquer des agrégats selon un processus bien établi et de déterminer les courbes de distribution en taille des colloïdes avant et après fragmentation provoquée.

**Objectif :** Etude des modifications structurales de la suspension au cours de la floculation et après fragmentation. Analyse du mode de fragmentation en utilisant les lois d'échelle dynamiques de la vitesse d'agrégation et en se basant sur le principe de l'évolution auto-similaire des suspensions colloïdales instables.

**Résultats :** Nous avons montré que la fragmentation provoquée d'agrégats obtenus dans un processus d'agrégation de type diffusionnel s'apparente à une usure superficielle des

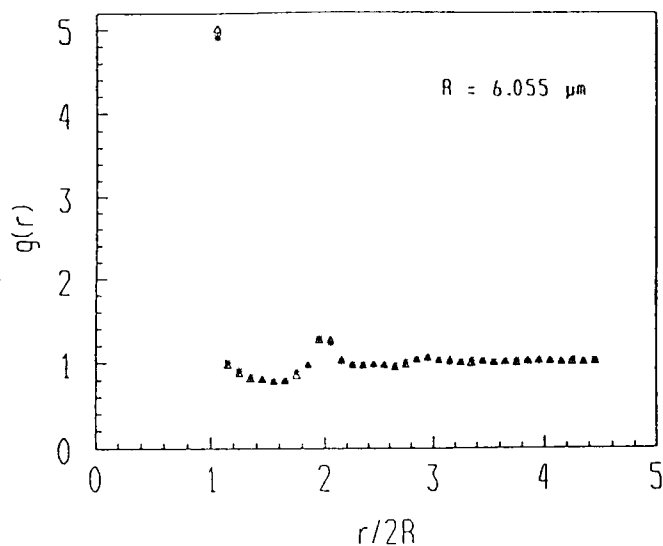


Figure 1

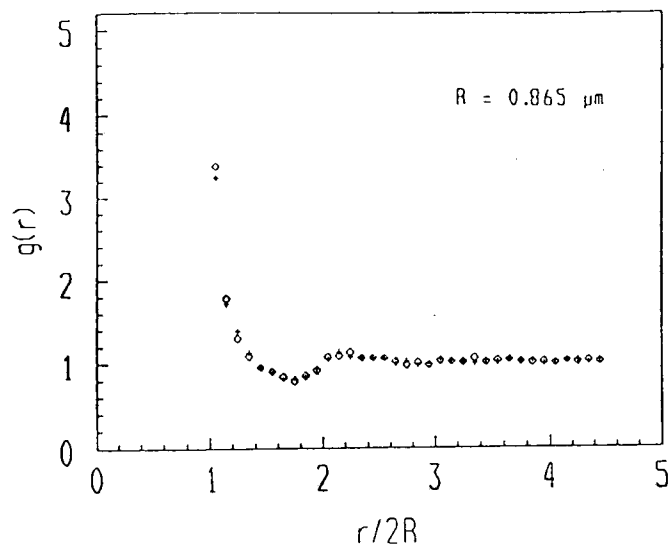


Figure 2

Courbes de distribution radiale  $g(r)$

Figure 1 : en présence d'un champ de force (gravité,  $R = 6,055 \mu\text{m}$ )

Figure 2 : en présence d'un champ de force ( $R = 0,865 \mu\text{m}$ )

1) P. Schaaf, J. Talbot. Phys. Rev. Let., 62, 175 (1989)

"Kinetics of random sequential adsorption"

2) P. Schaaf, J. Talbot. J. Chem. Phys., 93, 8352 (1990)

"Surface exclusion effects in adsorption processes"

3) P. Schaaf, A. Johner, J. Talbot. Phys. Rev. Let., 66, 1603 (1991)

"Asymptotic behavior of particles deposition"

4) B. Senger, J.C. Voegel, P. Schaaf, A. Johner, A. Schmitt, J. Talbot. Phys. Rev. A., 44, 6926 (1991)

"Properties of jamming configurations built up by the adsorption of Brownian particles onto solid surfaces"

5) J. Talbot, P. Schaaf, G. Tarjus. Molecular Physics, 1379, 72 (1991)

"Random sequential addition of hard spheres"

## II.2.2. Propriétés optiques des couches bidimensionnelles

**Situation générale du sujet :** Parmi les propriétés physiques les plus intéressantes à étudier pour ce type de système figurent les propriétés optiques. En effet, la longueur d'onde de la lumière est du même ordre de grandeur que celles des particules. Or, alors que les propriétés optiques des couches minces stratifiées sont bien connues, celles des surfaces inhomogènes sont encore à l'état quasi-natif.

**Objectif :** Utiliser la réflectométrie à balayage angulaire pour caractériser les propriétés optiques des couches bidimensionnelles de latex adsorbées sur la silice.

**Résultats :** Nous avons mis au point un réflectomètre automatique à balayage angulaire qui permet des mesures avec une reproductibilité angulaire supérieure à  $0.01^\circ$ . Une automatisation complète de l'appareil a été réalisée pour suivre l'évolution au cours du phénomène d'adsorption (domaine angulaire d'investigation est de  $6^\circ$  et un temps

d'acquisition d'environ 5mn pour une courbe de distribution).

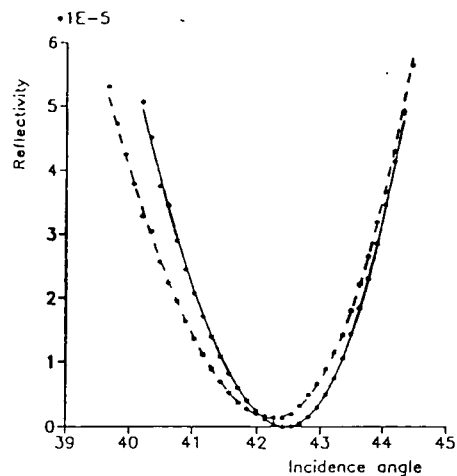


Figure 3 : Exemple de courbe de réflectivité.

—— avant adsorption (courbes de Fresnel théorique)  
 ----- après adsorption de latex (PS) de  $0,7 \mu\text{m}$  de diamètre

Il a paru important de reprendre l'analyse théorique de la réflectivité sur des bases fondamentales. Cette approche est tout à fait originale par rapport aux travaux fondés sur la résolution d'une équation d'onde ou d'une équation de Schrödinger. Elle poursuit une description analytique, riche de sens physique et remarquablement précise de la réflectivité d'interfaces<sup>(1-3)</sup>.

L'étude de la réflectométrie des surfaces recouvertes de billes de latex de diamètre  $0,7 \mu\text{m}$  semble confirmer les théories des Professeurs Bedeaux et Vlieger de l'Université de Leiden. En particulier on arrive à déterminer 3 invariants optiques qui sont des caractéristiques de la couche adsorbée. L'évolution de ces invariants avec la concentration de particules en surface, ainsi que leur ordre de grandeur sont également en accord avec la théorie.

1) A. Johner, P. Schaaf, A. Schmitt. J. Optics, Paris, 19(5/6), 207 (1988)

"Approche microscopique de la réflexion optique sous incidence normale, validité de la formule de Lorentz pour l'interprétation d'un profil d'indice"

2) A. Johner, P. Schaaf. Phys. Rev. B., 40, 10231 (1989)

"Réflexion of light at a flat interface under normal incidence : A reversed macroscopic description"

3) A. Johner, P. Schaaf. Phys. Rev. B., 42, 5516 (1990)

"Calculation of the reflection coefficients of interfaces : A scattering approach"

**Perspectives :** Affiner les résultats concernant les propriétés optiques des surfaces recouvertes par les billes de latex. On réalisera, en particulier, une étude en fonction de la taille des billes.

Démarrer une étude sur la charge apparente de telle surface. Cette étude se fera par la détermination de potentiels d'écoulement à travers des capillaires recouverts de billes de latex.

### III. ADSORPTION DES POLYMERES SYNTHETIQUES ET BIOLOGIQUES AUX INTERFACES SOLIDES/LIQUIDES

#### III.1. MECANISME ET CINETIQUE DE L'ADSORPTION DE CHAINES

E. Pefferkorn, R. Varoqui

**Situation du sujet :** La richesse des informations relatives à la formation et aux propriétés des interfaces polymères obtenues par l'étude de la dynamique des transferts de chaînes entre la solution et une surface solide adsorbante a fait que ce domaine a été développé pour étudier, dès 1988, les mécanisme et cinétique de formation de couches polyélectrolytiques sur des adsorbants chargés et depuis 1990, l'adsorption de chaînes en phase organisée.

**Objectif :** Etude des mécanismes de formation des interfaces polymères. Adsorption réversible ou irréversible. Corrélation entre mécanisme de formation et stabilité des couches.

**Résultats :** Plusieurs résultats émergent de l'ensemble de ces travaux.

- l'adsorption procède par interaction des chaînes avec des sites préférentiels de la surface de l'adsorbant. Lorsque la densité des sites est faible, la couche polymère interfaciale est constituée de boucles qui s'étendent au loin dans la solution, alors que si la densité des sites d'adsorption est élevée, la couche initialement formée est plate et pratiquement exempte de boucles<sup>(1-4)</sup>.

- la réversibilité ou l'irréversibilité de l'adsorption a été interprétée à partir d'une analyse des mécanismes de transfert de matière de la solution vers le solide basée sur deux modèles d'adsorption: adsorption "localisée" dans le cas de systèmes polymère-adsorbant neutres conduisant à une couche stable, adsorption "mobile" dans le cas de systèmes chargés pour lesquels la dilution de la phase surnageante entraîne la désorption du

polymère<sup>(5,6)</sup> (thèse A. Elaissari, thèse C. Huguenard).

- la reconformation des polymères à l'état adsorbé a été mise en évidence. En effet, bien qu'il était connu que les chaînes peuvent adopter à l'état adsorbé un grand nombre de conformations, la cinétique des modifications conformationnelles à l'interface solide/liquide était totalement ignorée. Cet aspect nous semblait primordial, notamment pour aborder l'étude de la stabilité/instabilité des colloïdes en présence de polymère et dans ce but, nous avons porté tout notre effort sur l'étude expérimentale et théorique des corrélations existant entre la relaxation structurale des chaînes adsorbées et l'effet de surface exclue qui gouverne la vitesse du transfert des chaînes de la solution vers la surface dans les processus d'adsorption<sup>(5,7-9)</sup> (thèse A.C. Jean-Chronberg, thèse A. Elaissari).

Nous indiquons brièvement comment nous avons interprété (i) des cinétiques d'adsorption différentes et (ii) la variation du taux d'adsorption en fonction de la vitesse de mise en contact des chaînes et de l'adsorbant.

### *Mécanisme d'adsorption*

La cinétique de formation des couches insaturées a été étudiée expérimentalement et par simulation sur ordinateur. L'application de l'algorithme de l'adsorption séquentielle aléatoire pour simuler une adsorption localisée a permis de modéliser l'étape de l'adsorption correspondant au remplissage de l'interface et de décrire les vitesses d'adsorption dans le cas des systèmes neutres. Cet algorithme a ensuite été modifié pour tenir compte des forces interagissant à grande distance entre adsorbant et macromolécule dans le cas des polyélectrolytes s'adsorbant sur des colloïdes électriquement chargés (adsorption mobile) et a fourni le profil de vitesse déterminé par l'expérience<sup>(4,6)</sup>. Cette modélisation des processus réels a permis de corréler mode de formation de la couche interfaciale et stabilité vis à vis de la désorption.

### *Reconformation à l'état adsorbé*

L'adsorption induit des modifications importantes et généralement rapides de la conformation des macromolécules en solvant apolaire. Cela n'est plus vrai pour des polyélectrolytes s'adsorbant en milieu aqueux à des interfaces portant des charges électriques. La transition conformationnelle est alors très fortement ralentie et contrôlée, dans certaines conditions, le processus de recouvrement de la surface.



### a) Etude expérimentale

La reconformation de la chaîne au cours de l'adsorption a été étudiée sur différents systèmes chargés. Dans un cas, l'adsorbant était de nature colloïdale<sup>(5,7,8)</sup>.

En contrôlant la vitesse de transfert des macromolécules de la solution vers l'interface, il était possible d'influer sur l'ampleur des effets de la relaxation interfaciale. En effet, un transfert lent des chaînes vers la surface autorise chacune d'elles à s'étendre au maximum dans l'interface, tandis qu'un transfert rapide limite l'aire occupée par une macromolécule adsorbée, le contact entre proches voisines étant susceptible de restreindre l'amplitude de la reconformation interfaciale.

### b) Etude par simulation

Le procédé expérimental dans lequel on contrôle parfaitement la vitesse de mise en contact des chaînes avec l'adsorbant a été simulé par un processus d'adsorption séquentielle aléatoire dans lequel nous avons introduit un mode de relaxation structurale du polymère à l'interface pour décrire l'étalement des chaînes. La comparaison avec les résultats expérimentaux a permis de déterminer la variation avec le temps de l'aire occupée par une chaîne lorsque la reconformation dans l'interface n'est pas inhibée par la présence de chaînes voisines. Ce résultat permet chiffrer la variation avec le temps de la surface de l'adsorbant recouverte de chaînes.

**Perspectives :** L'adsorption de polyélectrolyte s'accompagne d'une redistribution des petits ions compensateurs de charge du colloïde entre la zone interfaciale et la phase liquide. L'étude de la migration des petits ions et des perturbations de l'ionisation superficielle du colloïde, résultant de la neutralisation des charges de surface par un macro-ion multivalent constitue notre axe de recherche.

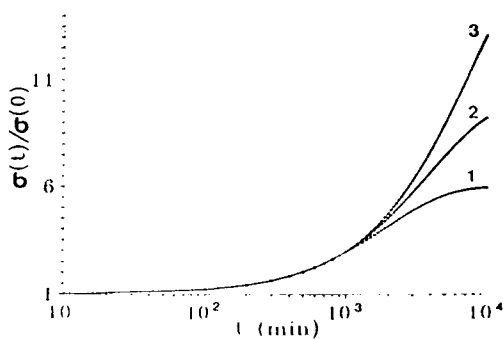


Fig.1 : Représentation de la variation temporelle de l'aire relative  $\sigma(t)/\sigma(0)$ ,  $\sigma(0)$  étant l'aire occupée par une chaîne à  $t=0$ <sup>(9)</sup>.

1) E. Pefferkorn, A.C. Jean-Chronberg, G. Chauveteau et R. Varoqui. J. Colloid Interface Sci., 137, 66-74 (1990)

"Adsorption of hydrolyzed polyacrylamides onto amphoteric surfaces"

- 2) R. Varoqui et E. Pefferkorn. *Prog. Polym. Colloid Sci.*, 83, 96-103 (1990)  
"Self-mobility of flexible polymers at a solid/liquid interface"
- 3) C. Huguenard, R. Varoqui et E. Pefferkorn. *Macromolecules*, 24, 2226-2230 (1991)  
"Kinetics of block copolymer adsorption"
- 4) E. Pefferkorn, A. Elaissari et C. Huguenard. *Macromolecular Reports (sous presse)*  
"Rate limiting processes in diblock copolymer adsorption at solid-liquid interfaces"
- 5) E. Pefferkorn et A. Elaissari. *J. Colloid Interface Sci.*, 138, 187-194 (1990)  
"Adsorption-desorption processes in charged polymer/colloid systems; Structural relaxation of adsorbed macromolecules"
- 6) A. Elaissari, A. Haouam, C. Huguenard et E. Pefferkorn. *J. Colloid Interface Sci.*, 149, 68-83 (1992)  
"Kinetic factor in polymer adsorption at solid/liquid interfaces. Methods of study of the adsorption mechanism"
- 7) E. Pefferkorn, A. C. Jean-Chronberg et R. Varoqui. *C.R. Acad. Sci. Paris, t. 308, Série II*, 1203-1208 (1989)  
"Relaxations structurales de polyélectrolytes adsorbés à une interface solide- liquide"
- 8) E. Pefferkorn, A.C. Jean-Chronberg et R. Varoqui. *Macromolecules*, 23, 1735-1741 (1990)  
"Conformational relaxation of polyelectrolytes at a solid-liquid interface"
- 9) A. Elaissari et E. Pefferkorn. *J. Colloid Interface Sci.*, 143, 85-91 (1991)  
"Polyelectrolyte adsorption at solid/liquid interfaces: a simple model for the structural relaxation and excluded area effects"

## III.2. ETUDE DE L'ADSORPTION DES BIOPOLYMERES

Ph. Déjardin, P. Schaaf, A. Schmitt

### III.2.1. Conformations interfaciales des fibrinogènes

**Situation du sujet :** Une fois piégés dans le champ interfacial, les biopolymères de forme ellipsoïdale peuvent subir un mécanisme de transition orientationnelle par rapport à la surface, suivi d'une relaxation conformationnelle (dénaturation et stabilisation des liens superficiels).

**Résultats :** Dans le précédent rapport d'activité nous avons mentionné l'étude de l'adsorption du fibrinogène par réflectométrie. Le fibrinogène est une protéine du plasma de structure originale (trinodulaire de forme allongée). Ces travaux ont été complétés et nous avons pu déterminer deux temps caractéristiques intervenant dans l'adsorption de la molécule de fibrinogène sur la silice<sup>(1,2)</sup>. Le premier temps caractéristique  $\tau_1$  ( $\approx 1\text{mn}$ ) correspond à l'adsorption des molécules dans la configuration couchée. Le second temps  $\tau_2$  (de l'ordre de l'heure) est caractéristique de la formation d'une couche de molécules irréversiblement adsorbées sur la surface.

---

1) P. Schaaf, Ph. Déjardin, A. Johner, A. Schmitt. *Langmuir*, 514,8 (1992)

"Characteristic time scale for the adsorption process of fibrinogen on silica"

2) P. Schaaf, Ph. Déjardin. *Colloids Surf.*, 31, 89 (1988)

"Structural changes within an adsorbed fibrinogen layer during the adsorption process : a study by scanning angle reflectometry"

### III.2.2. Etude cinétique de l'adsorption protéique en écoulement contrôlé

**Situation générale du sujet :** L'étude cinétique des phénomènes d'adsorption doit prendre en compte les phénomènes de transport et de réaction à l'interface<sup>(1)</sup>. Les géométries de cellules autorisant une bonne description des conditions hydrodynamiques sont relativement limitées. La géométrie d'une fente est ainsi utilisée dans la technique TIRF (Total Internal Reflection Fluorescence), qui nécessite une surface optiquement plane.

**Objectif :** Développer une technique moins restrictive quant aux qualités du support et donnant accès aux mêmes paramètres physico-chimiques. Appliquer celle-ci en particulier à la géométrie cylindrique (tube, fibre).

**Résultats :** A l'aide du marquage radioactif  $\gamma$ , nous avons pu mettre au point une telle technique et décrire les résultats expérimentaux en tenant compte des conditions hydrodynamiques qui sont bien connues. Celle-ci a été appliquée à l'étude de l'adsorption du fibrinogène dans des faisceaux de fibres creuses polymères<sup>(2)</sup> (F. Yan, post-doc) et dans un tube de verre Pyrex<sup>(3)</sup> (thèse F. Boumaza, F. Bauduin, DEA, collaboration Y. Holl). Le contrôle initial de la réaction d'adsorption par la diffusion a été démontrée jusqu'à une concentration interfaciale critique, pour le verre, correspondant en gros à la couverture de la surface par les molécules de fibrinogène adsorbées dans la position "couchée".

**Perspectives :** En relation avec les aspects développés en a), une analyse de cinétiques d'adsorption en milieu complexe devrait pouvoir être éclairée par des études à partir de solutions à 2 ou 3 solutés macromoléculaires.

---

1) Ph. Déjardin. J. Colloid Interface Sci., 133, 418 (1989)

"Coupling between bulk diffusion/convection and interfacial adsorption/desorption. The linear gradient approximation with Langmuir excluded surface effect"

2) F. Yan and Ph. Déjardin. Langmuir, 7, 2230-2235 (1991)

"Kinetics of fibrinogen adsorption from flowing solutions through polymer hollow fibers"

3) F. Boumaza, Ph. Déjardin, F. Yan, F. Bauduin and Y. Holl. Biophys. Chem., 42, 87-92 (1992)

"Fibrinogen adsorption on pyrex glass tubes : a continuous kinetic study"

### III.3. ANALYSE DE STRUCTURES INTERFACIALES CHARGÉES

**R. Varoqui, A. Johner**

**Situation du sujet :** Si la conformation d'un polymère non chargé à une interface en bon solvant a fait l'objet d'un grand nombre de travaux théoriques, la structure des polymères chargés (polyélectrolytes) dans un état "confiné" est encore très mal comprise. L'incorporation de force à longue portée est un problème difficile.

**Résultats :** a) Nous avons dérivé une expression analytique qui permet de définir les paramètres structuraux (distribution des monomères, épaisseur moyenne de la couche, adsorption) en fonction du paramètre de charge. Elle est valable dans l'approximation de polymères faiblement chargés. Pour vérifier et étendre son domaine d'application une résolution numérique des équations a été entreprise <sup>(1)</sup>.

b) Lorsqu'un polymère s'adsorbe sur un colloïde, la structure de la double couche électrique (couche de Debye) peut-être considérablement modifiée. Les effets ont été mis en évidence sur des particules colloïdales de formes ellipsoïdales (oxyde de fer) en déterminant par diffusion de lumière sous champ électrique la polarisabilité de la double couche (effet électro-optique) ainsi que les courbes de dispersion avec la fréquence (en collaboration extérieure avec I. Petkanchin, Bulgarie) <sup>(2)</sup>.

---

1) R. Varoqui, A. Johner, A. Elaissari. *J. Chem. Phys.*, 94, 6873 (1991)

"Conformation of weakly charged polyelectrolytes at a solid-liquid interface"

2) T. Radeva, I. Petkanchin, R. Varoqui. *Langmuir* (sous presse)

"Electrical and hydrodynamical properties of colloid-polymer surface layers investigated by electro-optics"

## IV. MATERIAUX BIOCOMPATIBLES PROCESSUS DE SEPARATION DE BIOPOLYMERES

### IV.1. MISE AU POINT DE MATERIAUX BIOCOMPATIBLES A PARTIR DE POLYMERES A BASE DE POLYOXYETHYLENE

Ph. Déjardin, A. Schmitt (coll. Ph. Gramain, J.C. Galin)

**Situation générale du sujet :** Le POE est connu pour être un matériau d'une assez bonne biocompatibilité. Seul, cependant, il présente souvent une interaction trop faible avec les surfaces solides et peut donc être déplacé en présence de solutions diverses.

**Objectif :** Entreprendre une étude de l'adsorption de copolymères séquencés ou en peigne présentant des séquences POE, d'une part, et des séquences ou unités susceptibles d'ancrage sur le solide, d'autre part. Tester la passivation de surfaces traitées par préadsorption de ces polymères vis-à-vis de l'adsorption de protéines.

**Résultats :** a) Nous avons pu montrer que l'adsorption de polymères de méthacrylates de

méthoxypoly(éthylèneglycol) sur la silice passivait correctement cette surface. En même temps, à l'aide du marquage radioactif  $\beta$ , les différentes cinétiques d'échange homogène et hétérogène (POE linéaire) ont été comparées : le POE linéaire déplace moins facilement le polymère en peigne<sup>(1-2)</sup>. Synthèse et analyse des polymères en peigne à base de POE ont été approfondis au laboratoire<sup>(3-4-5)</sup>.

b) La préadsorption des polymères séquencés poly(N-acétyléthylèneimine) - POE-poly(N-acétyléthylèneimine) donne également une bonne passivation de la silice ou du verre, y compris en ce qui concerne l'adhésion des plaquettes<sup>(6-7)</sup>.

c) Sur des membranes de dialyse rénale et de plasmaphérèse, l'adsorbance des polymères en peigne est particulièrement élevée et est fonction du pH et de la concentration saline<sup>(8-9)</sup>. Cette adsorption a été examinée en ce qui concerne ses implications industrielles possibles dans le fonctionnement d'un pancréas artificiel<sup>(10)</sup>. La synthèse d'un terpolymère adapté au cas du traitement d'une membrane de dialyse rénale conduit à une nette amélioration de son hémocompatibilité<sup>(11)</sup>.

**Perspectives :** Les résultats obtenus nous incite à regarder de manière plus fondamentale les phénomènes interfaciaux impliqués par le contact de matériaux avec le sang. En outre, des polymères de structure différente pourront aussi être examinés, comme, par exemple, des polymères en étoile.

- 
- 1) C. Orgeret-Ravanat, Ph. Gramain, Ph. Déjardin and A. Schmitt. *Colloids Surf.*, 33, 109 (1988)  
"Adsorption/desorption of a PEO-rich comb-like polymer at a silica/aqueous solution interface"
  - 2) P. Déjardin, C. Ravanat, Ph. Gramain, J.C. Galin et A. Schmitt. in *Biotechnology of plasma proteins*, J.F. Stoltz, C. Rivat Eds., Colloque INSERM, 175, 163 (1989)  
"Une stratégie pour préparer de nouveaux supports HPLC. Première évaluation à l'aide de solutions de fibrinogène"
  - 3) F. Yan, Ph. Déjardin, Y. Frere and Ph. Gramain. *Polymer*, 31, 736 (1990)  
"Hydrophilic graft polyacrylonitrile polymers. I. - Synthesis and characterization in dilute solution"
  - 4) F. Yan, Ph. Déjardin, Y. Frere and Ph. Gramain. *Makromol. Chem.*, 191, 1197-1207 (1990)  
"Glass transition temperatures of comb-like polymers. Poly(ethylene-oxide)-polyacrylates and methacrylates"
  - 5) F. Yan, Ph. Déjardin, Y. Frere and Ph. Gramain. *Makromol. Chem.*, 191, 1209-1217 (1990)  
"Side-chain crystallinity in comb-like polymers. Poly(ethyleneoxide)-acrylates and methacrylates"
  - 6) C. Maechling-Strasser, Ph. Déjardin, J.C. Galin and A. Schmitt. *J. Biomed. Mater. Res.*, 23, 1385 (1989)  
"Preadsorption of various polymers on glass and silica to reduce fibrinogen adsorption at the interface"
  - 7) C. Maechling-Strasser, Ph. Déjardin, J.C. Galin and A. Schmitt, V. Housse-Ferrari and B. Sébille ; J.N. Mulvihill and J.P. Cazenave. *J. Biomed. Mater. Res.*, 23, 1395 (1989)  
"Synthesis and adsorption of a poly(N-acetyléthylèneimine) - polyéthylèneoxyde - poly(N-acétyléthylèneimine) triblock copolymer at a silica/solution interface. Influence of its preadsorption on platelet adhesion and fibrinogen adsorption"
  - 8) F. Yan, Ph. Déjardin, Ph. Gramain and A. Schmitt. *Colloid Polym. Sci.*, 269, 36-42 (1991)  
"Transient adsorption of a tri(éthylèneglycol)polyacrylate on a plasmapheresis membrane"
  - 9) F. Yan, Ph. Déjardin, J.-C. Galin and A. Schmitt. *Colloid Polym. Sci.*, 269, 1021-1025 (1991)  
"Adsorption of an amphipatic copolymer on a kidney dialysis membrane"

10) L. Kessler, M. Pinget, M. Aprahamian, Ph. Déjardin and C. Damgé. Hormone and metabolic research, 23, 312-317 (1991)

"In vitro and in vivo studies of the properties of an artificial membrane for pancreatic islet encapsulation"

11) F. Yan, Ph. Déjardin and A. Schmitt. Hemocompatible composite membrane. Nouveau matériau hémocompatible.

Brevet Français, demande N° 90 07984, 25-6-90

European Patent Application N° 91420199.1-, 18-6-91

U.S. Patent Application N° 07/719,245, 21-6-91

## IV.2. DYNAMIQUE DE L'ADN PENDANT L'ELECTROPHORESE SUR GEL EN CHAMPS PULSES

J. Sturm, G. Weill

**Situation générale du sujet :** La séparation des ADN de grande masse par électrophorèse sur gel est possible par l'utilisation de champs électriques pulsés, suggérant le rôle important joué par les conformations transitoires de ces molécules lors de l'établissement ou de la coupure du champ. Or les théories qui tentaient d'expliquer le phénomène de séparation au début de ce travail ne prenaient en compte que le processus d'alignement de la chaîne avec le champ électrique (reptation biaisée) et ne pouvaient expliquer la séparation dans les durées d'expériences utilisées effectivement lors des électrophorèses en champs pulsés.

**Objectifs :** Comprendre le mécanisme d'orientation et de migration des ADN de grande taille dans un gel d'agarose afin de pouvoir optimiser les conditions expérimentales de l'électrophorèse en champs pulsés et repousser ainsi les limites de séparabilité des ADN en fonction de leur longueur. Fournir aux théoriciens des données expérimentales qualitatives et quantitatives pour affiner les modèles permettant de déterminer ces conditions optimales.

**Résultats :** La construction d'un appareillage entièrement automatisé permettant de mesurer la variation de biréfringence de l'ADN dans un gel lors de l'établissement et de la coupure du champ électrique dans les conditions de l'électrophorèse en champs pulsés a permis de montrer l'existence de 2 phénomènes juxtaposés : l'alignement de la chaîne dans la direction du champ électrique (étirement du vecteur bout à bout) et un allongement de son chemin primitif dans le gel (que nous avons appelé surétirement)<sup>(1-2)</sup>. L'excellent rapport signal sur bruit de notre dispositif expérimental nous a permis d'étudier quantitativement ces 2 phénomènes en fonction de l'intensité du champ électrique, de la longueur de l'ADN et de la concentration en agarose : la relaxation de la biréfringence après la coupure du champ électrique donne d'abord lieu à une décroissance rapide du surétirement sous forme d'exponentielle étirée; elle représente la contribution majeure à l'amplitude de la biréfringence; elle est suivie par la disparition de l'alignement

représentée par une exponentielle dont le temps de reptation et le facteur d'orientation du tube qu'on en déduit sont prédits quantitativement par la théorie de la reptation biaisée sans surétirement. D'autre part, l'application du champ électrique donne lieu à une apparition de biréfringence d'allure complexe qui passe par un maximum, puis par un minimum avant d'atteindre une valeur plateau. Pour les ADN les plus longs, on peut même observer plusieurs extremums avant que le signal ne s'amortisse à la valeur plateau. Le dépassement de signal a été analysé en détail et s'avère être entièrement dû au surétirement. Le temps d'atteinte du dépassement suit une loi en bon accord avec les théories apparues récemment (Lim et al., Duke) et correspond au temps mis par l'ADN à quitter son tube initial<sup>(3-5)</sup>.

Les résultats obtenus (thèse P. Mayer) ont également permis de déterminer la taille des pores vus par l'ADN dans le gel d'agarose (4400 Å dans un gel à 0,7%) ainsi que la charge effective portée par une paire de base (0,22e en  $10^{-2}$  M, ce qui beaucoup plus faible que la valeur 0,5e prédite par la théorie de la condensation).

Sur le plan théorique, un modèle simple de reptation a été appliqué à l'étude de la variation de la mobilité électrophorétique en champ faible statique en tenant compte du temps de vie associé à chaque configuration<sup>(6)</sup>. Ce modèle prévoit l'existence d'un minimum pour la mobilité en fonction de la masse et du champ.

**Perspectives :** Nous comptons mettre à profit l'expérience acquise dans l'étude de l'électrophorèse en champs pulsés des ADN de grande taille pour analyser le mécanisme de l'électrophorèse des ADN en simple brin. La compréhension et l'optimisation de cette technique est en effet cruciale dans la chaîne expérimentale du séquençage des ADN. La possibilité de pouvoir repousser la limite de taille séparable peut en effet diminuer considérablement le temps nécessaire à décrypter le génôme humain.

1) J. Sturm, G. Weill. in *Dynamic Behavior of Macromolecules, Colloids, Liquid Crystals and Biological Systems by Optical and Electro-Optical Methods*, H. Watanabe Ed., 257-62 (1988)

"Direct observation of DNA chain orientation and relaxation during pulsed field gel electrophoresis"

2) J. Sturm, G. Weill. *Phys. Rev. Lett.*, 62, 1484-87 (1989)

"Direct observation of DNA chain orientation and relaxation by electric birefringence. Implications for the mechanism of separation during pulsed-field gel electrophoresis"

3) P. Mayer, J. Sturm, G. Weill. *C. R. Acad. Sci.*, 312, Série III, 587-592 (1991)

"Alignment and stretching of DNA chains during pulsed field gel electrophoresis"

4) P. Mayer, J. Sturm, G. Weill. *Biopolymers* (en préparation)

"Stretching and overstretching of DNA in pulsed field gel electrophoresis. I. A quantitative study from the steady state birefringence decay"

5) P. Mayer, J. Sturm, G. Weill. *Biopolymers* (en préparation)

"Stretching and overstretching of DNA in pulsed field gel electrophoresis. II. Coupling of orientation and transport in the initial response to the field"

6) Ph. Déjardin. *Phys. Rev. A*, 40, 4752 (1989)

"Expression of the electrophoretic mobility of polyelectrolytes through gels"

# **STRUCTURE ET DYNAMIQUE**



# STRUCTURE ET DYNAMIQUE

## Chercheurs Permanents

J.J. ANDRE  
A. BIEBER  
B. LOTZ  
E. MARCHAL  
B. MEURER  
N. PARIZEL  
P. PETIT  
P. SPEGT  
A. THIERRY  
P. TUREK  
G. WEILL  
J.C. WITTMANN

## Thésards et Stagiaires

F. BENSEBAA  
M. BELKORFI  
L. HAJJI  
C. HAUBTMANN  
B. FILLON  
S. KEMPF (post-doc)  
S. KOPP  
L. LOOS  
G. LUTRINGER  
D. MARING  
S. MEYER  
P. NOYREZ  
M. SCHWEYER  
Y. SHEN (post-doc)  
D. TIRRELL (Prof.)  
A. WACHTEL (post-doc)  
A. WICKER

Les approches de la structure et de la dynamique des polymères sont très diverses en raison de la nature et la sélectivité des sondes utilisées : microscopies sous diverses formes, résonances magnétique nucléaire et paramagnétique électronique, relaxation diélectrique.

Les propriétés étudiées vont donc de l'organisation quasi-macroscopique des polymères cristallins à la structure électronique de matériaux semi-conducteurs, les mouvements étudiés vont de la diffusion de défauts dans des lamelles cristallines ou des mélanges de polymères aux relaxations liées aux transitions moléculaires. Les expertises techniques développées sont aussi sources d'ouverture scientifique à travers des collaborations sur des thèmes extérieurs au strict domaine polymère (cf. les fullerènes étudiés par RPE).

Si, au sein du groupe, les différentes équipes ont donc des domaines de recherche autonomes, il faut souligner l'évolution encourageante et souhaitée vers certaines recherches concertées, pour lesquelles la diversité des approches est source d'enrichissement : la maîtrise des méthodes d'orientation, et de formation de films minces et de phases originales sont exploitées pour les études RMN et RPE, les mouvements moléculaires et la structure lamellaire et cristalline sont étudiées dans des phases cristallines originales, etc ...

L'intégration des recherches au sein du laboratoire, les contacts nationaux et internationaux sont des signes encourageants sur le dynamisme et l'activité du groupe. Mentionnons enfin que, si l'opération de jouvence de la RMN peut-être menée à bien, les équipements dont nous disposerons maintiendront notre compétitivité sur le plan technique et nous assureront même un avantage grâce à l'accès au microscope AFM-STM de dernière génération nouvellement installé à l'ICS.

# I. STRUCTURE, MORPHOLOGIE ET INTERACTIONS MOLECULAIRES DES POLYMERES

**B. Lotz, A. Thierry, J.C. Wittmann**

**Situation Générale du Sujet :** Les polymères cristallins à l'état solide se caractérisent par une organisation "spontanée" basée sur la formation de lamelles cristallines avec repliement des chaînes, et leur assemblage en sphérolites. Les propriétés (optiques, mécaniques ...) des polymères sont conditionnées par le fractionnement de l'espace polymère à l'échelle de quelques dizaines de nm (lamelles) ou microns (sphérolites).

L'étude de cette organisation permet de comprendre l'origine des propriétés en cause (par ex. faible module) ; la modification de cette organisation par tous moyens appropriés (mécaniques, additifs, orientation) permet d'obtenir des propriétés nouvelles.

**Objectifs :** Dans les thèmes définis ci-dessus les travaux de l'équipe portent sur les deux aspects de structure "spontanée" et de modification de structures, l'aspect "modification" prenant progressivement la première place.

Les modifications introduites sont essentiellement liées à des mécanismes d'interactions interfaciales et d'orientation dans des systèmes binaires à base polymère. Un fort volet de notre activité porte sur l'analyse des interactions. Plus récemment, l'accent a été mis sur la formation de couches minces de polymères, et leur étude physique. Dans cette voie, une technique originale de préparation de films de PTFE orientés est appelée à devenir une méthode standard, car elle permet de produire une grande variété de films minces d'autres polymères.

Les techniques de microscopie optique et électronique, et de diffraction ou de microdiffraction restent des portes d'entrée privilégiées (mais non limitatives) pour un grand nombre de nos études, compte tenu des échelles mises en jeu dans les polymères cristallins (Å ou microns). Signalons à ce sujet l'apport décisif de la microscopie à force atomique pour deux travaux récents. Ces études ont été menées en collaboration avec des laboratoires étrangers. L'installation d'un appareil équivalent à l'ICS nous permettra de développer ces nouvelles voies de recherche de manière autonome.

## I.1. MICROSTRUCTURE LAMELLAIRE ET RELATIONS AVEC L'ORGANISATION CRISTALLINE

B. Lotz, A. Thierry, J.C. Wittmann

Le thème de recherche a vu la rédaction d'une revue sur la structure de monocristaux<sup>(1)</sup>, des avancées dans l'analyse de la géométrie des lamelles, l'étude des structures cristallines du polypropylène isotactique (phase  $\gamma$ ) et syndiotactique, une étude sur des composés binaires polymères et sur des modèles polypeptidiques produits par génie génétique.

\* Les lamelles constitutives de nombreux polymères sont vrillées. Cette caractéristique fondamentale, reconnue depuis quarante ans, restait mystérieuse : impact de dislocations-vis, du repliement des chaînes, modes de croissance, impuretés ? En 1984, Keith et Padden ont proposé que l'inclinaison des chaînes dans les lamelles entraîne des différences de structure des plis génératrices de contraintes superficielles différenciées. En utilisant la décoration polymère, ces différences de structure des plis, et l'existence des contraintes associées ont pu être mises en évidence<sup>(2)</sup> et la géométrie de surface des sphérolites analysées (collaboration ATT-Bell Labs, USA). Des travaux sont actuellement poursuivis par l'étude de PEBDL dans le cadre d'un travail avec support industriel (thèse L. Loos en cours).

\* La structure en hélice de nombreux polymères suppose que des règles d'empaquetage des hélices droites et gauches soient respectées (sélection d'une chiralité unique, ou alternance droite-gauche, etc ...), les erreurs de sélection se traduisant par des défauts d'empaquetage cristallographiques. Les polypropylènes iso et syndiotactique sont des matériaux de choix pour mettre en évidence ces règles et analyser l'impact de ces défauts. Un défaut dans l'alternance des chiralités est à l'origine du branchement lamellaire caractéristique de la phase  $\alpha$  du polypropylène isotactique (PPi) (cf. RA 1986 pour l'analyse moléculaire du phénomène). Deux chercheurs italiens ont proposé en 1989 que ce défaut est systématique dans la phase  $\gamma$  du PPi, dans laquelle les chaînes ne seraient donc pas parallèles. Nous avons soumis des monocristaux de phase  $\gamma$  à un test structural contraignant (exploration de tout l'espace réciproque) et confirmé cette structure originale<sup>(4)</sup>.

Dans le polypropylène syndiotactique (PPs) les défauts d'empaquetage d'hélices droites et gauches se traduisent par des symétries de maille originales et par un "streaking" caractéristique des clichés de diffraction. Ce phénomène a été analysé à l'échelle moléculaire<sup>(5)</sup>. Il ne dépend pas de la constitution chimique du PPs<sup>(6)</sup> mais de la température de cristallisation<sup>(7)</sup> et se traduit par une maille cristalline stable différente de celle postulée (collaboration ATT-Bell Labs, USA).

\* Les systèmes binaires mettant en jeu le PVDF, des polyamides et les EVOH ont des

propriétés inhabituelles de transparence liées à la dispersion des phases. Leur étude, qui visait au départ à déterminer la nature des interactions physiques, a surtout mis en évidence l'impact des interactions chimiques fortes entre ces polymères (P. Noyrez, thèse 1991).

\* Une étude structurale originale a été entamée sur des polypeptides et des modèles de protéines fibreuses produits par génie génétique. Avec D. Tirrell (Univ. Mass.), nous avons caractérisé la structure  $\beta$  de ces systèmes, mais l'organisation lamellaire semble perturbée par des séquences moins régulières introduites dans le code génétique pour permettre la biosynthèse.

## I.2. INTERFACES ET INTERPHASES CRISTALLINES POLYMERES

**B. Lotz, A. Thierry, J.C. Wittmann**

L'exploitation des techniques de cristallisation épitaxique et d'orientation est l'une des originalités du laboratoire. Un article-revue nous a été commandé sur ce thème <sup>(8)</sup>.

Les interactions et les mécanismes d'orientation sont étudiés au niveau moléculaire (maille cristalline) et sont exploités dans la germination provoquée des polymères, et pour induire des phases cristallines instables ou à propriétés particulières du fait de l'orientation ou de la structure.

### I.2.1. Epitaxie polymères/substrats organiques

L'épitaxie du PVDF a été étudiée sur de nombreux substrats, en vue d'obtenir la phase ferroélectrique  $\beta$ . Elle a mené à une application originale de la "décoration" polymère : cette technique (utilisant soit le PE, soit le PVDF) a permis de visualiser les domaines ferroélectriques dans des cristaux de TGS (triglycine sulfate) <sup>(9,10)</sup> (thèse A. Wicker, 1990). La phase  $\beta$  n'a pu être obtenue par épitaxie, mais les films minces orientés peuvent servir de base à des transducteurs. Cette voie de recherche est poursuivie dans le cadre d'un contrat européen (collaboration Thomson, Univ. de Grenoble, Univ. de Saarbrücken, Melle S. Kempf, post-doc, en cours).

La cristallisation épitaxique du PPI sur l'acide benzoïque a été étudiée par microscopie à force atomique. L'AFM a permis de trancher, entre deux faces de contact possibles du PPI sur le substrat, en faveur de la face de contact avec la moindre densité de groupes  $\text{CH}_3$  (collaboration F.M.F. Freiburg i.B., RFA) <sup>(11)</sup>. Cette technique promet d'être une aide précieuse dans l'étude des films minces de polymères (cf. PTFE ci-dessous) et des interactions polymère-substrat.

Les travaux actuels portent sur le polybutène-1, pour lequel nous avons à présent des

substrats capables d'induire spécifiquement les trois phases cristallines connues, dont les géométries d'hélices sont différentes (thèse S. Kopp en cours).

### **I.2.2. Applications : épipolymérisation et germination provoquée**

\* Les propriétés optiques et électroniques des polymères insaturés à haut degré de polymérisation sont établies depuis quelques années. Après une période d'interrogation concernant leur résistance sous haut flux d'énergie, leur intérêt pour l'optoélectronique future est à présent reconnue. Les polydiacétylènes sont dotés de susceptibilités moléculaires non linéaires d'ordre trois élevées. A l'échelle macroscopique, ces propriétés sont optimisées par des degrés élevés d'orientation de la chaîne. Ces orientations peuvent être induites par un mécanisme d'épipolymérisation sur substrat organique : le monomère est condensé-cristallisé et la polymérisation induite par tout moyen approprié (chauffage, UV ...). L'étude morphologique des polymères épitaxiés sur substrats minéraux ou organiques révèle une orientation quasi-monocristalline suivant une ou deux directions, accompagnée parfois de réarrangements mineurs de la structure après polymérisation. Les films ainsi formés ont des propriétés d'optique non linéaire exceptionnelles :  $\chi^{(3)}$  macroscopique élevé, diffusion négligeable<sup>(12,13)</sup> (collaboration J. Le Moigne, IPCMS).

\* La germination spontanée ou artificiellement provoquée de polymères est un facteur essentiel qui influe sur leurs propriétés physiques : propriétés mécaniques (par ex. résistance au choc), transparence ... Une méthode originale d'étude des agents de germination a été mise au point (couplage DSC-études de structure par M.O., M.E., R.X., diffusion de la lumière ...) L'autoensemencement en DSC permet de définir une échelle d'efficacité et donc d'évaluer les agents de germination (cf. R.A. 1988, thèse B. Fillon, 1989).

Ces méthodes d'étude ont permis d'analyser les mécanismes de germination originaux opérant dans la phase  $\beta$  du PPI qui, après fusion partielle, recristallise dans la phase  $\alpha$ . Deux processus de germination distincts, tous deux liés à des transitions de croissance  $\beta$ - $\alpha$  localisées à 140 et 105°C, ont été mis en évidence<sup>(14)</sup>.

L'efficacité des agents de germination est déterminée par deux critères essentiels : la qualité des interactions avec le polymère (cf. épitaxie, ci-dessus), et par leur dispersion dans le polymère fondu. La dispersion des sels (infusibles) est en général assurée par une cristallogénèse appropriée (cristaux de petite taille). Le DBS (dibenzylidène sorbitol, un dérivé de sucre) confère une transparence remarquable au PPI. Cette dispersion exceptionnelle résulte d'une dissolution-recristallisation sous forme d'un gel physique dans le polymère fondu : la structure moléculaire du DBS entraîne la formation de filaments vrillés, de longueur quasi-infinie mais limités latéralement à quelque 10 nm, qui servent

de supports à la cristallisation ultérieure (épitaxique) du polymère<sup>(15)</sup>. Ce mécanisme étant analysé, et son origine dans la structure moléculaire du DBS reconnue, les efforts actuels portent sur la conception de molécules présentant des propriétés similaires.

### I.3. FILMS MINCES DE PTFE

J.C. Wittmann

Les couches minces de polymères décrites ci-dessus et élaborées par croissance épitaxique sur divers substrats organiques sont parfaitement adaptées aux études structurales par microscopie électronique et diffraction des électrons. Les méthodes mises au point pour les polymères ont pu être étendues avec succès aux molécules à chaîne plus courte telles que les paraffines ou les phospholipides (membranes orientées "sur la tranche"). Malheureusement, la taille des domaines "monocristallins" formés sur ces substrats reste très limitée ( $\ll 1\text{mm}^2$ ). Elle est inadéquate pour l'étude et surtout l'exploitation d'un grand nombre de propriétés physiques intéressantes : mécaniques, optiques, opto-électroniques, etc ...

La découverte récente de substrats de polytétrafluoroéthylène (PTFE) transféré par simple friction sur des supports variés (verre, électrode ITO, couche métallique ..) laisse entrevoir une solution à ces problèmes<sup>(16)</sup> (collaboration Univ. Santa-Barbara, USA). Les avantages des substrats PTFE sont nombreux :

- grande surface homogène :  $> 10\text{ cm}^2$
- structure adéquate comme en témoignent les premiers travaux en microscopie à force atomique<sup>(17)</sup> (collaboration Univ. Santa-Barbara, USA)
- très bonne résistance thermique (jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ ) et chimique même aux acides les plus corrosifs et surtout,
- très grande efficacité vis à vis d'un grand nombre de matériaux (sels, molécules organiques, paraffines) et notamment de polymères dits de "haute technologie" (polymères cristaux liquides ou thermostables).

Cette nouvelle méthode d'orientation a suscité un très vif intérêt dès sa publication et a fait l'objet d'une conférence invitée au dernier meeting de l'American Physical Society<sup>(18)</sup>. Elle ouvre la voie à la fabrication de couches minces à forte orientation pour de nombreux matériaux. Dans le cadre de diverses collaborations avec des laboratoires français et étrangers, les films de PTFE et des dépôts sont étudiés par des techniques qui étaient inapplicables dans le cas des substrats organiques, notamment diverses formes de spectroscopie (Brillouin, IRTF, HREELS ...) <sup>(19)</sup> (collaboration Univ. de Saarbrücken, RFA). Au laboratoire, ces films sont exploités pour orienter divers polymères cristallisables (Shen Yu, post-doc), thermostables (S. Meyer, thèse en cours), des PVDF

et copolymères PVDF-TrFE pour la fabrication de divers composants (contrat Thomson/Brite-Euram, S. Kempf, post-doc).

**Perspectives :** Les recherches sur la structure et la morphologie des polymères semi-cristallins, et sur les interactions dans les systèmes binaires à base polymère seront poursuivies dans deux voies :

- étude de la morphologie spontanée des systèmes d'un intérêt particulier : polymères cristallins thermiquement stables, modèles de protéines et de la soie
- mise à profit des interactions dans les systèmes binaires. Dans ce cadre, deux voies se dessinent : (a) l'exploitation de la division des substrats pour jouer sur les propriétés en masse (par ex. germination provoquée, qui peut nécessiter la formation de  $\approx 10^{14}$  centres actifs/cm<sup>3</sup> ; (b) l'utilisation des interactions pour former des échantillons macroscopiques avec des orientations contrôlées et qui ne seraient pas induites mécaniquement : compte tenu de mécanismes intrinsèques de désorientation possibles (lamellar twist ...), les films minces ( $< \approx 50$ nm) doivent être privilégiés. Dans cette voie, l'exploitation de substrats monocristallins de grande taille et des films orientés de PTFE sera poursuivie activement, tant au laboratoire que dans le cadre de collaborations extérieures. Parmi ces dernières, mentionnons pour finir les diverses sollicitations industrielles auxquelles nous devons répondre (souvent avec plaisir) car elles contribuent pour une part très importante à l'équilibre financier de nos techniques d'étude, onéreuses et grosses consommatrices de temps de maintenance.

- 
- 1) B. Lotz et J.C. Wittmann. *Materials Science and Technology*, Vol.12, Structure and Properties of Polymers (à paraître)  
"Structure of polymer single crystals"
  - 2) H.D. Keith, F.J. Padden Jr., B. Lotz, J.C. Wittmann. *Macromolecules*, 22, 2230-2238 (1989)  
"Asymmetries of habit in polyethylene crystals from the melt"
  - 3) A. Lustiger, B. Lotz, T.S. Duff. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 27, 561-579 (1989)  
"The morphology of the spherulitic surface in polyethylene"
  - 4) B. Lotz, S. Graff, C. Straupe, J.C. Wittmann. *Polymer*, 32, 2902-2910 (1991)  
"Single crystals of  $\gamma$  phase isotactic polypropylene : combined diffraction and morphological support for a structure with non-parallel chains"
  - 5) B. Lotz, A.J. Lovinger, R.E. Cais. *Macromolecules*, 21, 2375-2382 (1988)  
"Crystal structure and morphology of syndiotactic polypropylene crystals"
  - 6) A.J. Lovinger, B. Lotz, D.D. Davis. *Polymer*, 31, 2253-2259 (1990)  
"Interchain packing and unit cell of syndiotactic polypropylene"
  - 7) A.J. Lovinger, D.D. Davis, B. Lotz. *Macromolecules*, 24, 552-560 (1991)  
"Temperature dependence of structure and morphology of syndiotactic polypropylene and epitaxial relationships with isotactic polypropylene"
  - 8) J.C. Wittmann, B. Lotz. *Prog. Polym. Sci.*, 15, 900-948 (1990)  
"Epitaxial crystallization of polymers on organic and polymeric substrates"
  - 9) A. Wicker, B. Lotz, J.C. Wittmann, J.F. Legrand. *Polym. Commun.*, 30, 251-253 (1989)  
"Electron microscope studies of ferroelectric domain structures of triglycine sulphate crystals using polymer decoration"



- 10) A. Wicker, J.F. Legrand, B. Lotz, J.C. Wittmann. Proc. Seventh International Meeting Ferroelectricity, Saarbrücken, 106, 51-56 (1990)  
 "Polymer decoration of ferroelectric domains in TGS, "Ferroelectrics"
- 11) B. Lotz, J.C. Wittmann, W. Stocker, S.N. Magonov, H.J. Cantow. Polym. Bull., 26, 209-214 (1991)  
 "Atomic force microscopy on epitaxially crystallized isotactic polypropylene"
- 12) J. Le Moigne, A. Hilberer, F. Kajzar and A. Thierry. Nato ASI Series, 194, 327 (1991)  
 "Oriented conjugated polymers for non linear optics : properties of a liquid crystalline polyacetylene; epitaxial growth of a polydiacetylene pDCH"
- 13) J. Le Moigne, F. Kajzar and A. Thierry. Macromolecules, 24, 2622 (1991)  
 "Single orientation in poly(diacetylene) films for non linear optics. Molecular epitaxy of 1,6-bis(9-carbazolyl)-2,4 hexadiyne on organic crystals"
- 14) B. Lotz, B. Fillon, A. Thierry, J.C. Wittmann. Polym. Bull., 25, 101-105 (1991)  
 "Low  $T_C$  growth transitions in isotactic polypropylene :  $\beta$  to  $\alpha$  and  $\alpha$  to smectic phases"
- 15) A. Thierry, C. Straupe, B. Lotz, J.C. Wittmann. Polym. Commun., 31, 299-301 (1990)  
 "Physical gelation : a path towards "ideal" dispersion of additives in polymers"
- 16) J.C. Wittmann and P. Smith. Nature, 352, 414 (1991)  
 "Highly oriented thin films of poly(tetrafluoroethylene) as a substrate for oriented growth of materials"
- 17) H. Hansma, F. Motamedi, P. Smith, P. Hansma and J.C. Wittmann. Polymer, 33, 647 (1992)  
 "Molecular resolution of thin, highly oriented poly(tetrafluoroethylene) films with the atomic force microscope"
- 18) J.C. Wittmann. A.P.S. Bulletin, 37, 203 (1992)  
 "Oriented growth of crystals and liquid crystals on polymer layers"
- 19) J.K. Kruger, M. Prechtel, J.C. Wittmann, S. Meyer, P. Smith. J. Polym. Sci., (1992)(soumis)  
 "Structure and properties of semi-crystalline polymers via high frequency acoustic and X-ray measurements"

## II. DYNAMIQUE DES POLYMERES A L'ETAT SOLIDE

**Situation générale du sujet :** De nombreuses propriétés macroscopiques des matériaux polymères (mécaniques, diélectriques, piézoélectriques) sont liées à la dynamique locale des chaînes macromoléculaires. L'identification des unités en mouvement, la caractérisation des formes des fonctions de relaxation, sont une étape nécessaire pour comprendre et prévoir l'effet de la structure sur ces propriétés. Simultanément, les méthodes de caractérisation locale de la mobilité peuvent être utilisées pour analyser les microséparations de phase qui peuvent intervenir dans les copolymères ou les mélanges de polymères. Les progrès de la Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide fournissent constamment de nouvelles méthodes, en large bande ou en haute résolution, permettant d'analyser la structure et la dynamique locale. Par ailleurs, l'empirisme d'une description des fonctions de relaxation à l'aide d'un spectre de temps de relaxation cède la place à des formes de fonctions de relaxation basées sur des modèles généraux de mouvements dans les systèmes désordonnés, ou prenant en compte la diffusion quasi-unidimensionnelle de défauts le long des chaînes de polymères. Elles imposent de réexaminer les paramètres pertinents des expériences et leur mode d'analyse.

**Objectifs :** i) Mettre au point les méthodes de Résonance Magnétique Nucléaire et de Thermocourants de Dépolarisation en vue d'une analyse fine des structures et des mouvements. ii) Utiliser ces méthodes pour caractériser les mouvements dans des systèmes où ils gouvernent des propriétés intéressantes et où l'analyse effectuée peut être confrontée à d'autres techniques d'étude de la dynamique locale et aux propriétés qu'elles contrôlent. iii) Utiliser les méthodes RMN comme moyen d'analyse de matériaux finement hétérogènes afin de corrélérer cette inhomogénéité aux propriétés.

**Résultats**

### II.1. CARACTERISATION DES MOUVEMENTS

#### II.1.1. Etude de polymères à propriétés piézoélectriques

**B.Meurer, G.Weill**

La mise en oeuvre d'un ensemble de mesures de relaxations ( $T_1, T_{1\rho}, T_{1\rho\theta}$ , effet Overhauser dynamique) en fonction de la fréquence et de la température nous a permis d'analyser la transition ferro-paraélectrique des copolymères PVF<sub>2</sub>-PVF<sub>3</sub> et de proposer un modèle de mouvement des défauts dans la phase paraélectrique où l'hélice paraît désordonnée<sup>(1)</sup> (voir

rapport précédent). En collaboration avec J.F. Legrand (Univ. de Grenoble) une étude systématique de l'effet de la pression a été entreprise par RMN et diffusion élastique et quasiélastique des neutrons pour comparer les temps de corrélations qu'ils fournissent, l'énergie et le volume d'activation<sup>(2)</sup>, (thèses en cours de E. Amalrich, ILL Grenoble et M. Schweyer, ICS). La mise à disposition d'un échantillon de PVF<sub>2</sub>-PVF<sub>3</sub> perdeutérié (T. Cais) a permis de compléter cette étude par l'observation directe de l'effet du mouvement sur la raie quadrupolaire du deutérium. Les mouvements étant rapides, on ne peut observer les évolutions discrètes mais seulement leur effet moyenné. L'obtention d'un échantillon fortement orienté uniaxe par laminage permet toutefois de préciser l'anisotropie de ces mouvements par rapport aux chaînes.

L'influence de la microstructure sur le polymorphisme et la dynamique des chaînes dans les cristaux de copolymères de PVF<sub>2</sub> a conduit à pousser l'analyse des spectres haute résolution en solution de PVF<sub>2</sub> et de ses copolymères avec VF<sub>3</sub> et VF<sub>4</sub>,<sup>(3-6)</sup> (thèse G. Lutringer en cours).

### **II.1.2. Mouvements moléculaires au cours des transformations cristallines du poly-1-butène**

**B.Meurer, G.Weill**

La dynamique moléculaire des transformations cristal-cristal reste encore très mal connue. On peut supposer qu'elle est reliée aux fluctuations thermiques prétransitionnelles, qui contrôlent la relaxation nucléaire.

En collaboration avec B. Lotz et J.C. Wittmann, une étude moléculaire de la transformation cristal-cristal du poly-1-butène isotactique a été entreprise. Elle met à profit la mise au point d'agents de germination des principaux polymorphes de ce polymère (thèse en cours de S. Kopp). La comparaison des densités spectrales de la fonction de corrélation des mouvements dans les formes I, I' et II en fonction de la température et dans le domaine de transformation est en cours (thèse en cours de D. Maring).

### **II.1.3. Nouvelle analyse des thermocourants de dépolarisation**

**E.Marchal**

La technique des thermocourants de dépolarisation (TCD) est utilisée pour caractériser les relaxations d'origine dipolaire (intrinsèques) ou ionique (extrinsèque) dans les polymères, copolymères, mélanges de polymères ou de polymères et d'additifs, homogènes ou non. Les mesures sont généralement interprétées par comparaison. Un traitement théorique fait encore défaut, même pour rendre compte des résultats obtenus dans le cas d'un processus

de relaxation distribué.

Notre objectif est de proposer une nouvelle analyse des TCD.

L'emploi du modèle général de Ngai, dans lequel le mouvement d'espèces élémentaires identiques dont le temps de relaxation  $\tau_0$  obéit à la loi d'Arrhénius est ralenti à des temps  $> \tau_c$  ( $\tau_c = 10^{-12}$  sec) par couplage entre elles et avec l'environnement complexe, permet de décrire les pics larges observés en TCD des polymères<sup>(7)</sup>. Précisons que seule la forme dérivée de la fonction de relaxation proposée par Ngai est utilisée dans notre calcul et est directement accessible expérimentalement : on peut en principe déterminer les 4 paramètres du modèle par TCD. La signification de la loi de compensation est donnée dans le cadre du modèle. On montre aussi qu'aux températures supérieures à  $T_g$ , on obtient une loi de type WLF pour le temps de relaxation macroscopique. Une définition de la température de transition vitreuse  $T_g$  apparaît : elle serait la plus basse température pour laquelle le paramètre de couplage  $\beta$  ne dépend plus du temps.

Le modèle proposé doit être vérifié expérimentalement : les 2 paramètres qui caractérisent  $\tau_0$  déterminés par TCD doivent être constants. Dans quel domaine de température ? La réponse permettra de dire si des processus de relaxation bien séparés ont une origine commune.

#### II.1.4. Collaborations diverses

##### B.Meurer

L'automatisation poussée des mesures de forme de raie et de temps de relaxation dans le domaine 6-90 MHz et 77-500K développée au laboratoire nous amène de nombreux stagiaires et collaborations.

- Etude des mouvements de réorientation dans des composés utilisés en optique non-linéaire (penta methyl ammonium chlorobismuth) sélectivement deutériés avec J.P. Amoureux (Univ. de Lille, thèse de E. Cochon) et dans le cristal plastique de sélénophène (H. Swarc, Orsay).
- Etude de la dynamique des inclusions de tétrapropylammonium dans les canaux de zéolithes (J.B. Chézeau, Mulhouse ; thèse en cours de R. Goujon).

## II.2. ANALYSE DE SYSTEMES FINEMENT HETEROPHASES

Peu de méthodes permettent de caractériser la composition et la taille des hétérogénéités dans les copolymères ou les mélanges de polymères<sup>(8)</sup>. La mise en évidence d'une hétérogénéité de mobilité à partir de l'évolution des formes de raie en fonction de la température fournit une indication rapide et quantitative par la RMN large bande. Celle-ci

doit être complétée par des mesures permettant une caractérisation plus fine de leur nature et de la distribution des tailles, qui, en RMN large bande ou en RMN haute résolution solide, sont basées sur des évaluations quantitatives de la diffusion de spin.

### II.2.1. Copolymères à groupes zwitterioniques

**B.Meurer**

Les fortes interactions dipolaires électriques conduisent à la formation d'aggrégats de groupes zwitterioniques qui jouent le rôle de noeuds physiques et confèrent à ces polymères des propriétés comparables à celles des ionomères. Les techniques RMN ont permis de caractériser la fraction des monomères immobilisée par les interactions électriques dans les copolymères zwitterioniques d'acrylate de butyle (zwitterion : sulfobétaïne  $\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_3^-$ ) en fonction de la composition et de les relier à l'évolution des températures de transition vitreuse. Les mesures de diffusion de spin fournissent des tailles de domaines (2nm pour 4%, 4nm pour 12% molaire de zwitterions), renseignement très difficile à extraire des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles, la taille des domaines étant de l'ordre de grandeur de leur distance moyenne.<sup>(9,10)</sup> (collaboration J.C. Galin, A. Mathis).

### II.2.2. Réseaux interpénétrés

**N.Parizel, G.Weill**

La formation de réseaux interpénétrés (RPI) constitue l'une des stratégies de fine dispersion de deux polymères incompatibles. Suivant les conditions de préparation, on peut espérer contrôler la taille des domaines et les propriétés de l'interphase. G. Meyer et J.M. Widmaier ont largement exploré les conditions d'obtention de RPI polyuréthanes (PUR) polyméthylméthacrylate (PMMA). Les méthodes classiques de caractérisation (RX, microscopie électronique) s'appliquent difficilement (voir le rapport du groupe : Elaboration et Mise en Oeuvre). En utilisant deux RPI à 25% de PMMA préparés soit séquentiellement soit simultanément et conduisant, à en juger par des mesures mécaniques de l'angle de perte, à des différences marquées de comportement, on a cherché à évaluer dans quelle mesure les hétérogénéités peuvent être quantifiées par RMN. L'analyse de la forme de raie large bande à des températures comprises entre les  $T_g$  des deux constituants est ici compliquée par le fait que chacun d'entre eux présente une raie composite. Dans le PUR, cette complexité est due à l'existence de noeuds "durs" et de segments "mous". Dans le PMMA, le méthyl ester en rotation est faiblement couplé par interactions dipolaires magnétiques aux protons de la chaîne. L'analyse permet cependant de montrer la plus grande homogénéité du RPI synthétisé séquentiellement (collaboration G. Meyer, J.M. Widmaier).

### II.2.3. Corrélation entre hétérogénéité structurale et élasticité de parois artérielles

#### B.Meurer

Dans le cadre d'une étude biomécanique de la paroi artérielle humaine, l'élasticité en élongation des tissus a été corrélée à la composante la plus large de la raie RMN large bande. Cette composante a été attribuée au collagène par l'analyse histologique (lyses sélectives) et par la modélisation du second moment RMN<sup>(11,12)</sup> (collaboration Ph.Vinée, thèse médecine, 1991). La sensibilité de l'approche RMN est actuellement testée sur des échantillons de parois pathologiques. Ce travail n'a été possible que par la digitalisation performante de notre spectromètre SXP, le signal de la composante étudiée ne représentant qu'au maximum 8% du signal et sa durée est 100 fois inférieure aux signaux des tissus mous et de l'eau .

**Perspectives :** Les spins nucléaires constituent des sondes quasi-universelles. Le nombre croissant de séquences d'irradiation permettant d'isoler l'interaction intéressante suppose un effort méthodologique constant. Il ne se justifie cependant que pour résoudre des problèmes non solubles par d'autres techniques. Ceux que nous avons choisis s'insèrent de manière croissante dans les études du laboratoire sur les matériaux polymères. L'accès à la RMN multidimensionnelle qui nous est interdit par l'instrument dont nous disposons sera rapidement autorisé par le remplacement de la console du spectromètre CXP 200. L'étude des polymères fluorés piézoélectriques touche à sa fin. L'accent sera mis sur les milieux finement hétérophasés, en liaison en particulier avec le travail entrepris dans le groupe de Physicochimie sur le contrôle de la séparation spinodale.

- 
- 1) J. Hirschinger, B. Meurer et G. Weill. *J. Phys. France*, 50, 563-582 (1989)  
1. "Dynamics and morphology in the ferroelectric phase"  
*J. Phys. France*, 50, 583-597 (1989)  
2. "The one dimensional fluctuation in the paraelectric phase"  
"Nuclear spin relaxation in a vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymer 70\30"
  - 2) J.F. Legrand, B. Frick, B. Meurer, V.H. Schmidt, M. Bee et J. Lajzerowicz. *Proceedings of the seventh International Meeting on Ferroelectricity*, Sept. 89, Saarbrucken  
"Neutron scattering studies of the ferroelectric transition in P(VdF-TrFE) copolymers"
  - 3) G. Lutringer, B. Meurer et G. Weill. *Makromol. Chem., Macro. Chem. Phys.*, 190, 2815-9 (1989).  
"Analysis of fluorinated polymers. Several approaches by wide line NMR"
  - 4) G. Lutringer et G. Weill. *Polymer*, 22, 877-84 (1991)  
"Solution properties of polyvinylidene fluoride. 1 Macromolecular characterization of soluble samples"
  - 5) G. Lutringer, B. Meurer et G. Weill. *Polymer*, 22, 884-92 (1991)  
"Solution properties of polyvinylidene fluoride. 2. Relation between microgel formation and microstructure"
  - 6) G. Lutringer, B. Meurer et G. Weill. *Polymer* (sous presse)  
"Microstructure of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene copolymers by high resolution <sup>19</sup>F NMR"
  - 7) E. Marchal. *J. Chem. Phys.*, (1992) (soumis)  
"Thermally stimulated depolarization currents : a new analysis and significance of the compensation law"
  - 8) G. Weill. *J. Macromol. Sci., Chem.* A27, 1769-80 (1990)  
"Characterization of highly dispersed phases in polymer blends"

- 9) M. Ehrmann, A. Mathis, B. Meurer, M. Scheer et J.C. Galin. *Macromolecules* (sous presse)  
 "Statistical N-butyl acrylate sulphonatopropylbetaine copolymers.2.Structural studies"
- 10) M. Ehrmann, B. Meurer et J.C. Galin. *Macromolecules* (soumis)
3. "Domain size determination by solid state NMR spectroscopy"
- 11) P. Vinee, B.Meurer, A. Constantinesco, B. Kohlberger, K.Hauenstein et S. Petkov. *Investigative Radiology* (sous presse)  
 "NMR proton relaxation times and biomechanical properties of human vascular wall : in vitro study at 4 MHz"
- 12) P. Vinee, B. Meurer et A. Constantinesco. *Magn. Res. Imaging* (soumis)  
 "Proton NMR line shape analysis of human aortic wall"

### III. SEMI-CONDUCTEURS ET CONDUCTEURS MOLECULAIRES

**Situation générale du sujet** : L'existence de semi-conducteurs moléculaires intrinsèques est maintenant bien établie selon des critères dont les plus importants sont liés à la possibilité de réaliser des composants actifs impliquant ces molécules.

Une faible génération des porteurs de charge et le caractère macromoléculaire des systèmes recherchés conduisent aux composés à couches électroniques incomplètes. Notre choix s'est porté sur les phtalocyanines radicalaires, molécules remarquablement stables. L'étude des propriétés de transport et du comportement magnétique de ces systèmes est l'activité centrale du groupe "Matériaux Moléculaires-RPE" menée en étroite collaboration avec le Pr. J. Simon (ESPCI, Paris) et le Pr. M. Maitrot et G. Guillaud (UCL, Lyon).

**Objectifs** : Le développement de ces systèmes, leur caractérisation et la compréhension des mécanismes mis en jeu nous ont amenés à aborder les problèmes fondamentaux suivants :

- 1) mécanismes de transport : création de porteurs et leur mobilité ;
  - 2) diffusion de spin et rôle de la dimensionalité de cette dynamique ;
  - 3) influence du désordre sur les interactions électroniques intermoléculaires ;
  - 4) adsorption et absorption d'oxygène et les effets de ce dernier sur les propriétés intrinsèques ;
  - 5) couplages magnétiques, antiferromagnétiques et ferromagnétiques, entre les molécules.
- L'étude de ces problèmes fait appel à de nombreuses techniques soit propres à l'équipe ou

au groupe (RPE en onde continue, RPE en mode pulsé<sup>(1)</sup>, conductivité en fonction de la fréquence jusqu'à 10 GHz, RMN du solide, microscopie et diffraction électronique, épitaxie de couches minces) soit extérieures (irradiations  $\gamma$ ,  $\text{Ar}^+$ , électrons et neutrons, SQUID, RX). Des efforts importants ont été consacrés au développement de la RPE pulsée et à l'implantation des méthodes de calcul de propriétés électroniques adaptées à nos problèmes (MOPAC, INDO, ...).

Enfin la mise en commun des appareillages spécifiques et des compétences du groupe a permis, par diverses collaborations, d'étendre, nos études à d'autres systèmes qui ne sont pas mentionnés dans ce rapport : divers complexes à transfert de charge<sup>(2-5)</sup>, les ferromagnétiques 1D étudiés par Ph. Turek pendant son stage post-doctoral à Tokyo (Pr. Kinoshita)<sup>(6-8)</sup>, les fullerènes<sup>(9)</sup> et un travail important sur les alliages métalliques magnétiques de A. Bieber en collaboration avec F. Gautier (IPCMS)<sup>(10)</sup>.

**Résultats :** L'activité de l'équipe peut être regroupée sous six thèmes :

- 1) Semi-conducteurs moléculaires
- 2) Diffusion de spin et dimensionnalité
- 3) Diffusion de l'oxygène et oxymétrie
- 4) Ordre-désordre : cristaux liquides et couches minces
- 5) Couplages ferro - et antiferromagnétiques
- 6) Propriétés électroniques calculées

### III.1. SEMI-CONDUCTEURS MOLECULAIRES

**J.-J. André, A. Bieber, P. Petit, Ph. Turek**

A l'état solide,  $\text{Pc}_2\text{Lu}$  est un semi-conducteur intrinsèque à bandes étroites ( $E_g = 0,6 \text{ eV}$ ,  $W = 0,05 \text{ eV}$ ) et  $\text{PcLi}$  un semi-conducteur à larges bandes et faible gap ( $E_g = 0,2 \text{ eV}$ ,  $W > 1 \text{ eV}$ )<sup>(11-15)</sup>.  $\text{Pc}_2\text{Lu}$  se présente sous plusieurs formes cristallines. La largeur de bande interdite (0,6 eV) permet d'atteindre le comportement intrinsèque dans certains cas et extrinsèque dans d'autres alors que pour  $\text{PcLi}$  la conduction est toujours intrinsèque. Sa faible valeur de bande interdite ne provient pas du désordre, comme c'est le cas dans les dérivés en phase liquide cristalline<sup>(16-18)</sup>.

Un troisième système dérivé substitué de  $\text{PcLi}$ , l'octaméthoxy  $\text{PcLi}$ , est en cours d'étude. Bien que n'étant pas obtenu sous forme monocristalline, ce système présente un potentiel d'application important<sup>(19-20)</sup>.



### III.2. MAGNETISME DES SYSTEMES DE BASSES DIMENSIONS

J.-J. André, P. Petit

La dimensionnalité de la diffusion de spin se révèle soit dans la variation de la largeur de raie RPE en fonction de l'orientation (minimum à l'angle magique pour 1D et 2D si les raies sont homogènes), soit par la variation de la relaxation RMN en fonction de la fréquence ( $\omega^{-1/2}$ ). Ces comportements ont été observés dans des systèmes radicalaires neutres (RN), des sels d'ions radicaux (RIS), et des complexes à transfert de charge (CTC) présentant un comportement isolant (I), semi-conducteur (SC) ou métallique (M)<sup>(21-24)</sup>.

La diffusion de spin rapide associée à la basse dimensionnalité a permis de proposer l'utilisation de PcLi en magnétométrie RPE. En collaboration avec D. Duret (LETI, Grenoble), un facteur de mérite pour la magnétométrie en champ terrestre a été défini, plaçant le PcLi parmi les meilleurs candidats comme sonde résistant à des températures de l'ordre de 150°C<sup>(25-29)</sup> (cf. R.A. 1990).

La relation entre diffusion de spin et conductivité permet de préciser les propriétés de transports intrinsèques par l'étude du comportement magnétique (anisotropie, mobilité limite ...).

### III.3. COUPLAGE MAGNETIQUE DE L'OXYGENE : OXYMETRIE

J.-J. André, Ph. Turek

L'absorption ou l'adsorption d'oxygène affectent les propriétés magnétiques des semi-conducteurs moléculaires<sup>(30-36)</sup>. Dans le cas de l'adsorption, les effets sont faibles et instantanés (exemple  $\text{Pc}_2\text{Lu}$ ) ; par contre l'oxygène peut diffuser dans des canaux libres dans PcLi et  $(\text{CH}_3\text{O})_8\text{PcLi}$ . L'interaction magnétique avec le spin de l'oxygène élargit le signal RPE de ces radicaux neutres et provoque finalement le couplage 3D. L'étude des cinétiques de diffusion 1D de l'oxygène a permis de caractériser les énergies d'interaction du processus de diffusion (0,25 eV) et la distribution de ces énergies d'activation ainsi que la mise en évidence d'interactions entre molécules d'oxygène absorbées (thèse de F. Bensebaa, 1991). La relation linéaire existant entre la pression partielle d'oxygène autour de l'échantillon et la largeur de raie RPE permet d'envisager des applications en oxymétrie soit directement par imagerie RPE, soit par effet Overhauser sur les protons environnants. Cette deuxième technique d'imagerie est envisagée (collaboration avec D. Grucker de l'Institut de Physique Médicale, ULP).

### III.4. ROLE DU DESORDRE

J.-J. André, P. Petit

Les propriétés de transport dans les cristaux liquides, les couches minces et les polymères conducteurs dépendent du désordre inhérent à ces systèmes. Une étude systématique de ces désordres a été entreprise.

Dans les cristaux liquides, la plus grande distance entre les unités constituant les phases discotiques et l'extension de l'ordre dans la colonne limitent le transport de charge. Des résultats sont obtenus pour différents substituants :  $R_1 = -(\text{CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_{11}\text{CH}_3$  ;  $R_2 = \text{-O-(CH}_2\text{)}_{11}\text{CH}_3$  et  $R_3 = 2\text{-Et-C}_6\text{H}_{12}\text{-}$  : transfert d'excitons avec  $R_1$ , ordre à plus longue distance pour  $R_2$ , existence de couplage magnétique dans les mélanges s-PcLi, s-PcH<sub>2</sub> avec  $R_3$ <sup>(16,18)</sup> (thèse de C. Hauptmann, en cours).

La réalisation de composants nécessite la maîtrise des couches minces<sup>(19)</sup>. Nous tentons actuellement de réaliser par évaporation des couches minces ayant de l'ordre à longue distance sur des substrats permettant l'épitaxie : polymères, mica, sels alcalins (H. Wachtel, post-doc, collaboration avec l'équipe J.C. Wittmann, B. Lotz). Conduction et désordre peuvent être également modifiés par irradiation, en particulier par des ions Ar. D'autres systèmes rentrent dans le cadre de ce thème (polyacétylène)<sup>37</sup>.

### III.5. ANTIFERROMAGNETISME ET FERROMAGNETISME MOLECULAIRE

J.-J. André, Ph. Turek

Les couplages magnétiques entre les unités constitutives des empilements sont en général faibles et antiferromagnétiques, d'où des températures  $\theta$  faibles (Pc<sub>2</sub>Lu :  $\theta = 6\text{K}$ ). Ce couplage peut cependant être très important : DIPS  $\Phi_4\text{-Ni(dmit)}_2$  ( $\theta = 30$  et  $50\text{K}$ ), PcLi et  $(\text{CH}_3\text{O})_8\text{PcLi}$  ( $\theta$  supérieur à la température ambiante).

Le comportement magnétique de ces systèmes a été exploré par RPE et SQUID. PcLi et  $(\text{CH}_3\text{O})_8\text{PcLi}$  présentent une raie RPE exceptionnellement étroite indiquant de très fortes interactions d'échange. L'oxygène moléculaire ( $S=1$ ) qui diffuse entre les empilements des macrocycles se couple antiferromagnétiquement avec les radicaux  $\pi$  et provoque une localisation des spins et le couplage interchaîne de ceux-ci à basse température. Le résultat est un couplage ferromagnétique (ferrimagnétique). L'espèce résultante  $J=3$  a été mise en évidence pour  $T < 20\text{K}$  par les courbes d'aimantation<sup>(32)</sup>.

En fonction du taux d'oxygène résiduel il y a donc compétition entre les couplages indirects ferro et directs antiferromagnétiques. Lors d'un stage post-doctoral dans le laboratoire du Pr. Kinoshita (ISSP, Tokyo), Ph. Turek s'est consacré à l'étude de ce type de couplage dans des dérivés nitroxydes. Ils ont en particulier mis en évidence un ferromagnétisme purement basé sur des électrons  $\pi$ <sup>(6-8)</sup>.

### III.6. STRUCTURE ELECTRONIQUE DES RADICAUX NEUTRES ET DES METALLOPHTALOCYANINES

J.-J. André, A. Bieber

La compréhension des mécanismes mis en jeu dans les phénomènes de transport et les propriétés magnétiques nécessite le calcul explicite des propriétés des molécules isolées à l'état fondamental (géométrie, densités de charge et de spin, moment dipolaire) et aux états excités (spectre optique, potentiels d'ionisation, électro-affinité). La nature des différentes interactions magnétiques (intra - et interchaînes, couplage avec l'oxygène ...) dépend autant du détail de la délocalisation que de la structure cristalline.

La localisation de l'électron sur l'anneau central des macrocycles proposée au vu des études RPE en solution semble confirmée par nos calculs : les recouvrements obtenus dans PcLi optimisent déjà la délocalisation électronique sur le macrocycle. De plus les substitutions par des groupements donateurs d'électron (par ex. chaînes paraffiniques pour obtenir des phases mésomorphes) ne perturbent pas les propriétés du macrocycle central. La substitution par des groupements accepteurs perturbe par contre le cycle central.

Le lien entre la structure électronique des composés dans les différents états ioniques et les propriétés de transport et la dynamique de spin est en cours d'élaboration<sup>(15)</sup>. D'autre part, les résultats obtenus sur différentes métallophthalocyanines permettent d'éclaircir ou de confirmer certains comportements particuliers (métal hors du plan (SnII), symétrie des deux Li dans PcLi<sub>2</sub>, position diagonale des H dans PcH<sub>2</sub>, ...). La répercussion sur les spectres optiques est en cours d'étude (thèse de L. Hajji).

**Perspectives :** Les développements du travail entrepris sur les matériaux moléculaires semi-conducteurs vont dans trois directions :

- 1) Les phases : couches minces et cristaux liquides
- 2) Les applications : oxymétrie, magnétométrie, imagerie médicale
- 3) Les aspects fondamentaux : diffusion de spins, couplage ferromagnétique.

Ces développements nécessitent un nouvel effort technique (élaboration et caractérisation de couches minces, magnétisme de systèmes partiellement orientés, SQUID, calcul de structure électronique ...) et de nombreuses collaborations qui sont actuellement en place (à l'intérieur du groupe avec J.C. Wittmann, à l'extérieur du laboratoire avec le LETI, D. RUCKER en médecine, et les équipes mentionnées au début de la section III).

Parmi les questions auxquelles nous tentons de répondre citons :

- a) Peut-on obtenir de la semi-conduction dans les phases cristallines liquides ?
- b) Peut-on optimiser encore les propriétés des semi-conducteurs moléculaires déjà proposées ?

c) Quelle est le rôle de l'ordre et de l'extension de cet ordre dans les différentes directions sur les propriétés magnétiques et de transport ?

- 
- 1) P. Petit and J.-J. André. *J. de Chim. Phys.*, 89, 567-582 (1992)  
 "Introduction to pulsed esr spectroscopy"
- 2) R. Guillard, J.-M. Barbe, P. Richard, P. Petit, J.-J. André, C. Lecomte and K.M. Kadish. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 4684-4687 (1989)  
 "Electrocrystallization and X-ray structure of partially oxidized stacked porphyrin trimer of the form [(OEP)Ga]3F2(BF4)2.C7H8"
- 3) P. Michel, A. Moradpour, M. Ribault, P. Petit and J.-J. André. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1173-1174 (1989)  
 "Does non-planarity obstruct low-dimensional conducting polyarene cation radical salts ?"
- 4) H. Strzelecka, R. Vincente, J. Ribas, J.-P. Legros, P. Cassoux, P. Petit and J.-J. André. *Polyhedron*, 10, 687-695 (1991)  
 "A new  $\pi$  donor-acceptor compound derived from tetraphenyldithia-pyranilidene and bis-(1,3-dithia-2-thione-4,5-dithiolato)-nickelate (DIPS $\Phi_4$ ) [Ni(dmit) $_2$ ] : crystal structure and epr study"
- 5) H. Strzelecka, M. Weber, P. Bassoul, P. Petit, A. Bieber and J.-J. André. soumis pour publication  
 "Bisphenylvinamidinium-TCNQ $_2$  salt (VinF $\Phi_2$ -TCNQ $_2$ ) : an example of quasi-one-dimensional magnetic behaviour along two crystallographic axes"
- 6) Ph. Turek, K. Nozawa, D. Shiomi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama and M. Kinoshita. *Chem. Phys. Lett.*, 180, 327-331 (1991)  
 "Ferromagnetic coupling in a new phase of the p-nitrophenyl nitronyl nitrooxide radical"
- 7) M. Takahashi, Ph. Turek, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, M. Ishikawa and M. Kinoshita. *Phys. Rev. Lett.*, 67, 746-748 (1991)  
 "Discovery of a quasi-1D organic ferromagnet, p-NPNN"
- 8) M. Kinoshita, Ph. Turek, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, M. Takahashi, K. Awaga, T. Inabe and Y. Maruyama. *Chem. Lett.*, 1225-1228 (1991)  
 "An organic radical ferromagnet"
- 9) W.H. Wong, M. Hanson, W.G. Clark, J.D. Thompson, R.L. Whetten, S.-M. Huang, R.B. Kaner, F. Diederich, P. Petit, J.-J. André and K. Holczer. *Europhys. Lett.*, 18, 79-84 (1992)  
 "Normal state magnetic properties of K $_3$ C $_{60}$ "
- 10) A. Bieber and F. Gautier. *J. Magn. Mat.*, 99, 293-322 (1991)  
 "Phase stability and local order in magnetic transition metal alloys. I. Electronic structure, cluster interactions and interplay between magnetic and chemical interactions"
- 11) J. Simon, J.-J. André and M. Maitrot. *Kluwer Acad. Publ.*, vol.II, pp. 599-614 (1988)  
 "Lutetium bisphthalocyanine : The first molecular semiconductor in "Molecules in physics, chemistry and biology"
- 12) J. Simon and J.-J. André. Traduction Russe, S. Brazovsky (Ed.), Mir, Moscow, 1988  
 "Molecular semiconductors - photoelectrical properties and solar cells"
- 13) P. Petit, P. Turek, J.-J. André, R. Even, J. Simon, R. Madru, M. Al Sadoun, G. Guillaud and M. Maitrot. *ICSM'88, Synth. Met.*, 29, F59-F64 (1989)  
 "Molecular semiconductors : phthalocyanine radicals. Magnetic and electrical properties, field effect transistors"
- 14) J. Simon, R. Even, J.-J. André and G. Guillaud. *Synth. Met.*, 41, 1079 (1991)  
 "Intrinsic molecular semiconductors"
- 15) J.-J. André. Proceed of the CEC-Workshop on "Nanostructures based on molecular materials", October 14-16th, Monrepos, RFA, VCH, Weinheim, 1992, in press  
 "Intrinsic molecular semiconductors : design, electrical and magnetic properties"
- 16) Z. Belarbi, C. Sirlin, J. Simon and J.-J. André. *J. Phys. Chem.*, 93, 8105-8110 (1989)  
 "Electrical and magnetic properties of liquid crystalline molecular materials : lithium and lutetium phthalocyanine derivatives"

- 17) A. Giraudeau, M. El Meray, M. Gross, C. Piechocki and M. Bernard. *Analyt. Chim. Acta*, 251, 39-46 (1991).  
 "Redox behaviour of phthalocyanines bearing aliphatic and polyethylene oxide chains"
- 18) D. Lelievre, L. Bosio, J. Simon, J.-J. André and F. Bensebaa. *J. Am. Chem. Soc.*, to be published 1992  
 "Substituted bis-copper-phthalocyanine liquid crystals. Synthesis, characterization and magnetic properties"
- 19) R. Madru, G. Guillaud, M. Al Sadoun, M. Maitrot, J.-J. André, J. Simon, and R. Even. *Chem. Phys. Lett.*, 145, 343-346 (1988)  
 "A well-behaved field effect transistor based on an intrinsic molecular semiconductor"
- 20) R. Madru, G. Guillaud, M. Al Sadoun, M. Maitrot, J.-J. André, J. Simon and R. Even. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 306, série II, 1427-1429 (1988)  
 "Description d'un transistor à effet de champ utilisant un semi-conducteur moléculaire intrinsèque"
- 21) P. Petit and J.-J. André. *J. de Phys.* 49, 2059-2063 (1988)  
 "Low dimensional molecular semiconductor. II. The two-dimensional radical bisphthalocyaninato lutetium  $Pc_2Lu$ "
- 22) P. Petit and J.-J. André. *ICM'88, J. de Phys.*, 49, suppl. n°12, C8-833-834 (1988).  
 "Low dimensional molecular semiconductors : crystals of lutetium bis-phthalocyanine radical"
- 23) P. Petit and P. Spegt. *J. de Phys.*, 51, 1645-1654 (1990)  
 "One and two dimensional high temperature spin diffusion in molecular semiconductors"
- 24) P. Petit. *Synth. Met.*, 46, 147-163 (1992)  
 "Magnetism of the lutetium bisphthalocyanine"
- 25) D. Duret, M. Beranger, M. Moussavi, P. Turek and J.-J. André. *ICSM'88, Synth. Met.*, 27, B175-B180 (1988)  
 "High resolution low field esr spectrometer"
- 26) P. Turek, M. Moussavi, P. Petit and J.-J. André. *ICSM'88, Synth. Met.*, 29, F65-70 (1989)  
 "The lithium phthalocyanine radical : a low-dimensional molecular band semiconductor"
- 27) P. Turek. Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1989  
 "Propriétés électriques et magnétiques du radical de la phtalocyanine de lithium"
- 28) D. Duret, M. Beranger, M. Moussavi, P. Turek and J.-J. André. *Rev. Sci. Instr.*, 62, 685-694 (1991)  
 "A new ultra low-field esr spectrometer"
- 29) J.-J. André, P. Turek, M. Moussavi, D. Duret and L. Secourgeon. *ISMAR'89, Bull. Magn. Res.*, 11 (1991), issue 3/4  
 "Molecular materials and low-field esr. Applications to magnetometry"
- 30) P. Turek, M. Moussavi, J.-J. André and G. Fillion. *ICM'88, J. de Phys.*, 49, suppl. n°12, C8-835-836 (1988)  
 "Ferromagnetic coupling in the lithium phthalocyanine neutral pi-radical"
- 31) P. Turek, M. Moussavi and J.-J. André. *Europhys. Lett.*, 8, 275-280 (1989)  
 "Magnetic properties of the lithium phthalocyanine pi-radical. Role of dioxygen"
- 32) P. Turek, J.-J. André, M. Moussavi and G. Fillion. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 176, 535-546 (1989)  
 "Septet spin state in the lithium phthalocyanine pi-radical compound. Role of dioxygen"
- 33) P. Petit and J.-J. André. *Bruker Report*, 2, 7-8 (1989)  
 "Application of pulsed esr to a room-temperature study of the influence of oxygen on a molecular semiconductor"
- 34) F. Bensebaa. Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1991  
 "Diffusion de l'oxygène et dynamique de spin dans les phtalocyanines radicalaires"
- 35) F. Bensebaa and J.-J. André. *J. Phys. Chem.*, to be published 1992  
 "The effect of oxygen on phthalocyanine radicals. I. ESR study of LiPc spin species at different oxygen concentrations"
- 36) F. Bensebaa, P. Petit and J.-J. André. *Synth. Met.*, to be published 1992  
 "Oxygen effect on phthalocyanine radicals. I. Comparative study of two lithium phthalocyanine powder derivatives by continuous and pulsed esr"
- 37) F. Ignatious, M. Bernard, B. François and C. Mathis. *Synth. Met.*, 33, 47-55 (1989)  
 "Tetra-alkyl ammonium complexes of  $(CH)_x$  and  $(CD)_x$ . A comparative esr investigation"
- 38) C. Rouf, S. Derrough, J.-J. André, J.-M. Widmaier and G.C. Meyer. *Adv. Chem. Series, ACS*, soumis le 3/10/91  
 "Methacrylic/allylic interpenetrating polymer networks"
- 39) L. Hajji, R. Guerrero-Santos, G. Beinert, J. Herz, A. Bieber and J.-J. André. soumis pour publication.  
 "Magnetic studies of stable radicals based on benzopinacolates"

**ELABORATION, PROPRIETES  
ET MISE EN OEUVRE  
DES MATERIAUX**

## ELABORATION, PROPRIETES ET MISE EN OEUVRE DES MATERIAUX

Enseignants/Chercheurs  
permanents

BROSSAS J.  
FROELICH D.  
LADEVEZE J.  
LAMBLA M.  
MULLER R.  
SCHIRRER R.  
TERRISSE J.  
WIPPLER C.

DANICHER L.  
HOLL Y.  
HUILIER D.  
MEYER G.  
PIXA R.  
STERZYNSKI T.  
WIDMAIER J.M.

Professeurs associés, stagiaires  
post-doctoraux et thésards

BATAILLE P.  
BERNSTEIN B.

ABOULFARAJ M.  
ALGLAVE H.  
BOUSMINA M.  
CHARMEAU J.Y.  
DERROUGH S.  
DOBLER F.  
DUFOUR D.  
FENOUILLOT F.  
FLAT J.J.  
GINGREAU C.  
GODART A.  
GOMES FREIRE T.  
GRAEBLING D.  
HE X.  
HU G.H.  
KIENTZ E.  
KWEDER M.B.  
LIN D.J.  
LOREK S.  
MAIER C.  
MAUZAC O.  
MAYER A.  
MESTANZA R.  
MONTANARI T.  
MOUSTAMSIK-BILLAH M.  
PESCE J.J.  
RIMLINGER T.  
SALMON E.  
SEADAN M.  
SUN Y.J.  
TABKA M.T.  
VAZQUEZ MORENO F.

La recherche du groupe Elaboration, Propriétés et Mise en Oeuvre des Matériaux, localisé à l'Ecole d'Application des Hauts Polymères (EAHP), fait appel à des disciplines variées de la science macromoléculaire : chimie, physico-chimie, physique, analyse numérique et technologie. En général, elle se situe au niveau du matériau macromoléculaire, soit en amont au niveau conceptuel, mais souvent en aval à cause des collaborations nombreuses et étroites que l'EAHP entretient depuis longtemps avec le milieu industriel dans le cadre de sa formation d'ingénieurs.

L'EAHP conserve cependant ses spécificités : les mélanges de polymères est un thème transversal à plusieurs équipes. La Chimie est fortement représentée par les réactions dans le fondu, les synthèses en suspension, en émulsion et les réseaux interpénétrés. La Physique, avec les problèmes de rhéologie des mélanges, des relations structure - propriétés et de fracture, regroupe des thèmes très mobilisateurs. Enfin, la Mise en Oeuvre s'est vu adjoindre un enseignant spécialiste d'analyse numérique et de modélisation.

L'EAHP forme ainsi un ensemble cohérent de la synthèse à l'obtention de matériaux finis.



# I. SYNTHÈSE ET MODIFICATION CHIMIQUE DES MATÉRIAUX POLYMERES

## I.1. POLYMERES EN PHASE DISPERSÉE

L. Danicher, Y. Holl

### I.1.1. Polymérisation en phase dispersée

#### *Synthèse de billes de type gel et de billes poreuses en microsuspension*

**Objectifs :** Synthèse en microsuspension de particules dont le diamètre est compris entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ . Le procédé doit être simple et de mise en oeuvre facile.

**Résultats :** La microsuspension comporte deux étapes bien distinctes : la dispersion puis la polymérisation proprement dite. Nous avons pu montrer que la taille des billes de synthèse est directement conditionnée par le diamètre des gouttelettes obtenues en dispersion. Le contrôle de la taille des gouttelettes de monomères dépend essentiellement de la vitesse de l'homogénéisation et de la durée de celle-ci. La nature, la masse et la concentration du colloïde protecteur interviennent pour une moindre part dans la modification du diamètre des gouttelettes.

Les dispersions de monomères, une fois réalisées, sont suffisamment stables dans le temps pour que le diamètre des billes après polymérisation ne subisse qu'une faible modification de taille. La concentration en amorceur, la nature de l'amorceur, la température de réaction, la vitesse d'agitation ont peu d'influence sur le diamètre des billes au cours de la polymérisation.

**Perspectives :** Le procédé est mis au point pour des microbilles de copolymère réticulé de type gel polystyrène-polydivinylbenzène. Il doit être adapté à d'autres couples de monomères ainsi qu'à la synthèse de particules poreuses.

*Synthèse de microbilles de macromonomères méthacrylate poly(oxyde d'éthylène) en microsuspension inverse*

**Objectifs** : L'objectif de cette étude est d'obtenir des microbilles ayant un diamètre compris entre quelques  $\mu\text{m}$  et quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  par le procédé de la microsuspension inverse.

**Résultats** : Dans la polymérisation en suspension inverse une solution aqueuse de monomères hydrophiles est dispersée dans un liquide non miscible avec l'eau sous forme de gouttelettes. Les amorceurs sont solubles dans la phase aqueuse. Les particules ou perles généralement synthétisées par ce procédé ont des diamètres compris entre 50 et 500  $\mu\text{m}$ . Les perles ainsi synthétisées sont des billes de macromonomère méthacrylate poly(oxyde d'éthylène) qui constituent une nouvelle classe de macromolécules avec des propriétés très intéressantes dues à leur structure en peigne et aux propriétés exceptionnelles des chaînes latérales de poly(oxyde d'éthylène).

**Perspectives** : Si la polymérisation en suspension inverse de ces monomères commence à être connue <sup>(1)</sup>, il y a peu d'informations sur la microsuspension inverse. Il est donc nécessaire de mettre au point le procédé en étudiant l'influence des paramètres importants qui interviennent aussi bien au moment de l'homogénéisation que la polymérisation et de l'étendre à d'autres monomères hydrophiles.

<sup>1</sup>) P. Trijasson, Y. Frère, P. Gramain Makromol. Chem. Rapid Comm. 11, 239 (1990)  
"Inverse suspension polymerization of poly(ethylene oxide) methacrylate macromonomers"

### I.1.2. Polymérisation en émulsion et propriétés des films de latex

**Situation générale du sujet** : Compte tenu de l'importance pratique des films de latex, leurs principales propriétés, telles que perméabilité, propriétés mécaniques ou adhésion, sont l'objet de nombreuses recherches dans le secteur industriel. La recherche fondamentale est également active sur plusieurs problèmes pertinents du point de vue des propriétés des films de latex : mécanismes de coalescence, interactions polymère-surfactant, rôle des interfaces interparticulaires sur les caractéristiques rhéologiques des films, phénomènes dissipatifs interfaciaux lors des ruptures film-support, pour citer quelques exemples significatifs. Tous ces points restent néanmoins à approfondir pour appréhender le vaste problème des propriétés des films de latex dans sa globalité.

**Objectifs** : Toutes les propriétés des films de latex sont interconnectées, l'une ne peut pas être étudiée en faisant abstraction des autres. Notre objectif ultime est une

compréhension de l'ensemble des phénomènes qui conditionnent le comportement des films de latex. Il est bien évidemment nécessaire de sérier les problèmes.

Nos efforts actuels portent principalement sur l'étude :

- des mécanismes de formation des films à partir des latex,
- de la distribution des surfactants,
- de l'adhésion des films.

Toutes ces recherches nécessitent des études sur latex modèles, structurés et monodisperses, dont la synthèse constitue une part importante de notre activité. Un de nos objectifs est donc également l'approfondissement de la maîtrise de la polymérisation en émulsion.

**Résultats :** Nous avons développé une méthode d'étude de la coalescence de particules modèles<sup>(1)</sup> dans l'eau sous le seul effet de l'énergie interfaciale particule-eau<sup>(2)</sup>. La coalescence est possible dans ces conditions mais la cinétique est plus lente que dans les conditions standards (avec évaporation de l'eau) d'un facteur dix. La contribution de l'énergie interfaciale particule-eau à la coalescence est négligeable lorsque l'eau s'évapore et que le film est formé dans des conditions limites de température et d'humidité relative<sup>(3)</sup>. Il semblerait également, mais cela devrait être reconfirmé, que les forces capillaires ne soient pas déterminantes. La théorie de Sheetz serait donc la plus probable. Ces travaux s'intégraient dans une recherche coordonnée au niveau français dont un bilan a été publié<sup>(4)</sup>.

L'étude de la distribution des surfactants dans les films de latex a été entreprise il y a plusieurs années dans l'optique de l'élucidation du rôle joué par les agents tensio-actifs sur les propriétés d'adhérence des films<sup>(5,6)</sup>. Il est maintenant bien établi que le profil de concentration du surfactant dans l'épaisseur du film dépend de la nature du polymère, du surfactant et du support, de la concentration nominale en surfactant, des conditions de formation du film et du temps. Les résultats s'interprètent en termes de distribution initiale du surfactant dans le latex, de taux de désorption (pourcentage de surfactant désorbé de la surface des particules lors de la coalescence) et de mobilité. Les interactions polymère-surfactant sont également de première importance dans les phénomènes qui conditionnent la distribution du surfactant dans le film.

Du point de vue de l'adhésion, les films de latex présentent deux spécificités par rapport aux films minces de polymères obtenus par évaporation d'un solvant : la structure particulière du film due à son mécanisme de formation par coalescence d'un ensemble de particules et la présence de surfactant. Nos recherches ont principalement porté sur l'étude du rôle du surfactant. Les premiers travaux<sup>(7)</sup> ont montré qu'à faible concentration interfaciale, l'émulsifiant peut améliorer l'adhérence sur support polaire (verre) par un effet de compatibilisation entre le

polymère hydrophobe et la surface hydrophile du verre. Par contre, en cas de surconcentration en surfactant, l'adhérence est détériorée par la constitution d'une couche de faible cohésion. Les travaux actuels confirment le rôle majeur du surfactant sur l'adhérence des films de latex. En fonction du taux de surfactant dans les films, l'adhérence peut présenter des maximums ou des minimums. Les phénomènes s'avèrent plus complexes que ne le laissent supposer nos premiers résultats et mettent en jeu des phénomènes dissipatifs localisés au niveau de l'interface dont l'interprétation demeure difficile.

Nous avons étudié par ailleurs l'adhérence de films de latex, homogénéisés par traitement thermique, sous l'angle des dissipations d'énergie dans le volume du film au cours du décollement (thèse A. Mayer, 1992). Les variations de forces de pelage en fonction de la vitesse de propagation de la rupture ont pu être corrélées avec les modules de perte  $G''$  des films, déterminés par analyse mécanique dynamique.

**Perspectives :** L'étude des propriétés de films de latex modèles sera poursuivie sous l'angle adhésion et propriétés mécaniques. Des sujets plus focalisés seront approfondis : interactions surfactants-polymères hydrophobes, formation et structure fine de l'interface film de latex-support, phénomènes dissipatifs interfaciaux (sur systèmes modèles), mécanismes de coalescence des latex.

1) F. Dobler, T. Pith, Y. Holl, M. Lambla J. Appl. Polym. Sci. 44, 1075 (1992)

"Synthesis of model latices for the study of coalescence mechanisms"

2) F. Dobler, T. Pith, Y. Holl, M. Lambla J. Colloid Interface Sci., sous presse

"Coalescence mechanisms of polymer colloids - I. Coalescence under the influence of particle-water interfacial tension"

3) F. Dobler, T. Pith, M. Lambla, Y. Holl J. Colloid Interface Sci., sous presse

"Coalescence mechanisms of polymer colloids - II. Coalescence with evaporation of water"

4) A. Guyot, F. Cansell, J.Y. Cavallé, Y. Chevalier, F. Dobler, C. Graillat, J. Guillot, F. Henry, M. Hidalgo, Y. Holl, M. Lambla, J.L. Mura, J. Perez, C. Pichot, T. Pith, G. Riess, L. Rios J. Chim. Phys. 89, 745 (1992)

"Dispersions filmogènes de latex copolymères modèles. Relations synthèse-structure-propriétés"

5) C.L. Zhao, Y. Holl, T. Pith, M. Lambla Colloid Polym. Sci. 265, 823 (1987)

"FTIR-ATR spectroscopic determination of the distribution of surfactants in latex films"

6) C.L. Zhao, F. Dobler, T. Pith, Y. Holl, M. Lambla J. Colloid Interface Sci. 128, 437 (1989)

"Surface composition of coalesced acrylic latex films studied by XPS and SIMS"

7) C.L. Zhao, Y. Holl, T. Pith, M. Lambla Br. Polym. J. 21, 155 (1989)

"Surface analysis and adhesion properties of coalesced latex films"

## 1.2. RÉSEAUX POLYMÈRES INTERPÉNÉTRÉS ET MATÉRIAUX ANALOGUES

G. Meyer, J.-M. Widmaier

**Situation générale du sujet :** Les réseaux polymères interpénétrés (RPI) constituent le mode le plus récent de combinaison de deux polymères et surtout l'unique voie d'association de systèmes réticulés. Ils présentent l'avantage par rapport aux autres

mélanges de conserver la morphologie initiale vis-à-vis des contraintes externes. L'étude des RPI fait intervenir à la fois la connaissance des problèmes relatifs au domaine des mélanges de polymères et à celui des gels et réseaux.

**Objectifs :** Le but des recherches est de relier les propriétés ultimes du matériau à sa morphologie. Comme le système est figé dans un état hors-équilibre, la structure dépend principalement des conditions d'obtention. L'établissement d'une relation entre les paramètres de synthèse et la morphologie permettra d'appréhender le comportement du matériau et, inversement, un mode de synthèse particulier pourra être choisi pour satisfaire à un cahier des charges donné.

**Résultats :** Parallèlement à l'étude du système polyuréthane/poly(méthacrylate de méthyle) qui se poursuit, l'intérêt s'est porté vers des combinaisons à base de polymères diallyliques, diallyl carbonate de diéthylène glycol (CR39) ou de bisphénol A (DACBA), utilisés en optique ophtalmique bien que relativement fragiles, et d'élastomères du type polyuréthane ou (méth)acrylate de butyle. La synthèse de ces RPI s'effectue en une étape à partir du mélange de tous les monomères.

Après mise au point du processus expérimental, des RPI polyuréthane/DACBA de différentes compositions ont pu être obtenus et caractérisés. En ce qui concerne le système poly(acrylate de butyle)/DACBA, les deux constituants polymérisant par voie radicalaire, le mode de synthèse *in situ* n'est envisageable que si chaque réseau peut être formé individuellement grâce à la différence de réactivité des double liaisons acrylique et allylique. En utilisant deux amorceurs, l'azobisisobutyronitrile à 60°C pour les monomères acryliques, le triméthyl perhexanoate de butyle tertiaire à 95°C pour le diallylique, des matériaux transparents ont été obtenus. A partir d'études de la cinétique de polymérisation, de la variation de l'indice de réfraction et par résonance paramagnétique électronique, il a été établi que les deux réseaux restent individualisés, sans que des réactions de greffage inter-réseaux soient détectables<sup>(1)</sup>. Une nouvelle voie de synthèse pour combiner certains monomères sous forme de RPI a été mise au point; l'étude de la résilience de ces matériaux reste à faire.

Au cours de la synthèse de RPI, la cinétique de séparation en phases est en compétition avec la vitesse de formation des deux réseaux, ce qui conditionne la morphologie finale. Pour le couple polyuréthane/ polystyrène linéaire, la démixtion reste limitée et conduit à des matériaux transparents si la prise en gel du système polyuréthane précède la polymérisation du styrène; dans le cas contraire, elle est importante et les produits obtenus sont opaques. Ces résultats ont été affinés en ajoutant au mélange initial une très faible quantité de polystyrène "poison", de masse moléculaire connue : cette addition produit une séparation en phases dès le début de la formation du réseau polyuréthane ; son apparition et son importance dépendent

des paramètres moléculaires et de la teneur en polystyrène<sup>(2)</sup>. La conversion totale du polyuréthane et la polymérisation ultérieure du styrène n'influent pratiquement pas sur l'état de dispersion final. Une étude de la cinétique de séparation en phases par microscopie optique à contraste de phase a commencé.

L'examen des structures par résonance magnétique nucléaire et diffraction des rayons X aux petits angles se poursuit, concernant les RPI polyuréthane/poly(méthacrylate de méthyle) obtenus par les procédés *in situ* simultanés ou *in situ* séquencés. Les premiers résultats confirment les hypothèses déduites des études antérieures par spectroscopie mécanique dynamique et par microscopie électronique à transmission; toutefois, un modèle ne peut pas encore être établi.

En ce qui concerne la synthèse en deux étapes de RPI au cours de laquelle un premier réseau est formé puis plongé dans le mélange des précurseurs du deuxième réseau, l'étude de la diffusion et du gonflement, sous contrainte ou non, porte sur des réseaux de polyuréthane en présence de méthacrylate de méthyle ou de styrène. Les résultats expérimentaux sont confrontés aux modèles de diffusion et de gonflement existants (thèse S. Derrough).

Enfin, au cours de ces dernières années, les collaborations industrielles se sont intensifiées et diversifiées : les recherches portent sur des mastics à base de polydiméthylsiloxane et sur des complexes amortissant bruits et vibrations, matériaux pour lesquels les RPI apportent une synergie pour certaines propriétés.

**Perspectives :** Les matériaux élaborés jusqu'à présent ont été synthétisés selon les deux procédés *in situ* examinés au laboratoire et pour lesquels l'amorçage de la polyaddition et de la polymérisation radicalaire a lieu soit simultanément, soit successivement, après prise en gel du polyuréthane. Il reste à explorer le cas intermédiaire dans lequel la polymérisation du deuxième constituant est amorcée avant la formation complète du premier. Cette étude qui commence par l'aspect cinétique de la synthèse doit permettre à terme, par la création de nouvelles morphologies et de propriétés "sur mesure", d'élargir le domaine d'application des réseaux polymères interpénétrés.

1) S.N. Derrough, C. Rouf, J.M. Widmaier, G.C. Meyer Polym. Mat. Sci. Eng. 65, 1 (1991)

"An entirely radical *in situ* synthesis of interpenetrating polymer networks"

2) X.W. He, J.M. Widmaier, G.C. Meyer Polym. Mat. Sci. Eng. 65, 44 (1991)

"Kinetics of phase separation in polyurethane/polystyrene semi-1 IPNs"

### I. 3. CHIMIE EN COURS DE MISE EN OEUVRE

**M. Lambla**

**Situation générale du sujet :** La réalisation d'une pièce en matière plastique résulte généralement d'une succession de deux ensembles d'opérations distinctes. La synthèse et la formulation des résines industrielles sont l'oeuvre des chimistes, alors que la technologie de transformation relève de l'utilisation des machines et moules conçus par l'industrie mécanique. La modification chimique réalisée en milieu fondu dans des machines de transformation (extrudeuses ou malaxeurs) présente un grand intérêt, car elle peut être effectuée en absence de solvant, à moindre coût et de manière très flexible<sup>(2930)</sup>. Cette nouvelle technologie s'impose progressivement, car elle répond mieux aux problèmes posés par le respect de l'environnement et la préparation de mélanges cohésifs de polymères immiscibles.

**Objectifs :** L'extrusion réactive combine toute une série d'opérations chimiques, thermiques (transfert de chaleur), et mécaniques (déformation et écoulement de la matière) qui modifient sensiblement les paramètres de la technologie d'extrusion conventionnelle. Il s'y ajoute les problèmes posés par la miscibilité réciproque du ou des réactifs dans le polymère fondu et leur élimination par des procédures de dévolatilisation sous pression partielle. Pour engager ces recherches sur la voie d'une connaissance des mécanismes fondamentaux de ces réactions chimiques conduites dans des milieux de haute viscosité, à des températures souvent très élevées, il était indispensable d'étudier, de manière approfondie, quelques mécanismes et cinétiques typiques des réactions d'échange, de condensation et de greffage radicalaire.

#### Résultats

##### I.3.1. Réactions d'échange dans les copolyesters

Ces travaux font l'objet de thèses en cours (Y.J. Sun) ou déjà soutenues (G.H. Hu, S. Lorek), et sont menés en collaboration avec J. Druz.

Le premier exemple caractéristique de cette approche a été étudié à l'EAHP par A. Bouilloux (thèse 1985), qui a montré que les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) pouvaient être modifiés par transestérification dans un procédé d'extrusion réactive parfaitement contrôlé. Les premiers essais sur la réactivité potentielle des copolymères porteurs de fonctions esters acryliques ont été conduits, à

l'état fondu, dans un malaxeur discontinu de laboratoire, avant d'être extrapolés à l'échelle d'une machine industrielle : une extrudeuse double-vis modulaire ZSK 30 (Werner & Pfleiderer). Sans entrer dans le détail des résultats obtenus, il convient cependant de mentionner ceux qui sont révélateurs de la spécificité de ces réactions d'échange.

### *Aminolyse des copolyesters acryliques*

Les copolymères du styrène ou de l'éthylène et de l'acrylate de méthyle (SAM ou EAM) ont été modifiés chimiquement, à l'état fondu, par réaction avec une amine paraffinique primaire (stéarylamine). Pour faire fonctionner cette réaction d'aminolyse avec un taux de conversion satisfaisant, il a fallu trouver un système catalytique performant, car la réaction est lente et n'est pas activée suffisamment par les catalyseurs conventionnels (bases et acides). Nous avons montré que les composés tautomères (2-pyridone et ses dérivés) étaient beaucoup plus actifs et le mécanisme de cette catalyse avec transfert de proton a été complètement élucidé<sup>(1,2)</sup>. Ces résultats ont permis une évaluation complète de la cinétique de cette réaction d'échange, en solution concentrée et à l'état fondu, et cette comparaison a révélé que la différence de réactivité entre les deux systèmes est simplement liée à la différence de concentration des fonctions réactives. L'évolution du degré de conversion résultant de la réaction d'aminolyse a pu être vérifiée également par la diminution progressive de la Tg d'un copolymère styrénique ainsi modifié.

### *Alcoololyse des copolymères polyéthylène - poly(acrylate d'alkyle)*

Après avoir élucidé le mécanisme de la catalyse dans le cas des EVA<sup>(3,4)</sup>, G.H. Hu a confirmé l'intérêt majeur des réactions d'alcoololyse en étudiant la réactivité d'une série de fonctions esters acryliques pendantes (C1 à C4) vis-à-vis d'un alcool primaire, et en montrant qu'il est possible d'atteindre couramment des taux de conversion de plus de 60%, dans des conditions stoechiométriques. La formation d'un alcool plus ou moins volatil (méthanol, éthanol, butanol) et l'accessibilité des fonctions esters régissent les cinétiques de ces réactions. Les équilibres correspondants sont également affectés par l'action du malaxage, dont l'efficacité peut contribuer à l'élimination des composés volatils (thèse G.H. Hu, 1990). En remplaçant l'alcool primaire micromoléculaire (phényl -3 propanol) par des oligomères hydroxylés du styrène, de masse moléculaire comprise entre 1800 et 8000 g/mole, nous avons pu tester l'influence de la miscibilité réciproque sur la réactivité et confirmer



l'importance du malaxage dans ces conditions. Un autre phénomène très important a été mis en évidence dans ces systèmes réactifs à miscibilité réciproque variable. En effet, l'introduction d'une fraction limitée (1 à 2%) d'une molécule faiblement solvatante, qui migre préférentiellement aux interfaces, modifie très favorablement l'évolution de la conversion chimique. Cette procédure expérimentale a d'ailleurs été exploitée avec succès dans l'extrusion réactive (radicalaire) de mélanges de polymères semi-cristallins.

### I.3.2. Réactions de condensation

S. Lorek, C. Maier, F. Mazères ont contribué à cette approche. Cette démarche qui avait été à la base de nos premiers travaux <sup>(2778)</sup> a été reprise plus récemment avec deux objectifs différents. Dans le cas de S. Lorek, il s'agissait de définir les conditions propres à la réactivité quantitative, conduite en continu dans une extrudeuse double-vis, entre des oligomères polyamides mono - ou difonctionnels et des copolymères oléfiniques anhydridés (EVA malésés). Pour y parvenir, S. Lorek a caractérisé par suivi spectrométrique (IRTF) l'évolution de la réactivité d'un système modèle, fondé sur le copolymère statistique du styrène et de l'anhydride maléique (Dylark 232) et une espèce micromoléculaire, la stéarylamine. Il a confirmé que la réaction de condensation, avec formation d'acide-amide, commençait à une température inférieure de 25°C à la Tg et que la conversion en imide était accessible quantitativement, à des températures supérieures à 150°C. La préparation en continu sur extrudeuse des copolymères greffés par condensation, conduit à l'obtention de copolymères polyoléfines-polyamides, dont le comportement mécanique est proche de celui des élastomères thermoplastiques (thèse S. Lorek, 1989). Il convient cependant de tenir compte des températures limites supérieures d'utilisation des EVA. Des systèmes réactifs comparables (anhydride + alcool) ont été repris pour caractériser l'évolution d'une cinétique connue, dans les conditions variables de la transformation en extrudeuse. La réaction chimique devient un outil d'évaluation de l'influence des différents paramètres "machine" sur l'évolution du système réactif. Pour affiner l'incidence de la miscibilité réciproque, C. Maier utilise une gamme de réactifs hydroxylés de nature identique, mais de masse moléculaire croissante. Il combine ainsi les effets de la solubilité et de la diffusion, dans des conditions ajustées et variables de cisaillement et de temps de séjour <sup>(5,6)</sup>. Ces travaux seront exploités en collaboration avec M. le Professeur D. Bigio (Université du Maryland) qui a développé des modèles pour caractériser le mélange des espèces dans différents systèmes d'extrusion.

### I.3.3. Réactions radicalaires

Il faut citer parmi les différentes contributions, celles de MM. J.D. Acétarin, J. Druz, J.J. Flat, M. Seadan.

#### *Greffage radicalaire sur polypropylène*

L'étude préliminaire réalisée par S. Lorek et X.R. Yu, consacrée à l'amélioration du greffage radicalaire d'anhydride maléique sur des copolymères de propylène et d'éthylène, avait montré l'influence bénéfique d'un second monomère, le styrène, sur le rendement du greffage et la réaction de dégradation des chaînes <sup>(7)</sup>. En reprenant ces travaux avec un homopolypropylène, J.J. Flat n'a pas simplifié sa tâche, car la sensibilité à la dégradation des sites radicalaires du squelette, créés par abstraction de protons, est bien connue. Il s'agit d'une réaction de  $\beta$ -scission qui provoque une diminution importante de la masse moléculaire. Une étude RMN systématique des interactions donneur-accepteur des complexes à transfert de charge (CTC) formés entre l'anhydride maléique et divers monomères associés a montré que, sauf exception, il y avait une relation directe entre efficacité du greffage et stabilité du CTC <sup>(8,9)</sup>. De plus, J.J. Flat a confirmé que l'énergie d'activation des réactions propres à ces équilibres est faible, ce qui permet de justifier l'intervention du CTC dans les conditions du greffage en milieu fondu (220°C). En minimisant ainsi les réactions secondaires, il est possible d'obtenir simultanément des taux de greffage élevés et des dégradations de chaîne très limitées, même et surtout avec des concentrations très faibles en peroxyde. L'étude fine des espèces greffées, par spectrométrie IR et RMN, par calorimétrie différentielle et analyse mécanique dynamique, a exclu la présence de greffons longs. Enfin, en exploitant une autre forme d'activation, par introduction d'un substituant attracteur sur la double liaison, J.J. Flat a obtenu un greffage quantitatif et montré qu'il était possible d'ajuster la structure stéréorégulière du polypropylène modifié par greffage (thèse 1991).

#### *Réactivité radicalaire à l'interface de polymères immiscibles*

Le principe de ce procédé repose sur la contribution potentielle d'une réaction radicalaire de pontage réciproque, à l'interface d'un mélange de deux polymères semi-cristallins immiscibles. Les deux polymères retenus dans un premier temps sont le polyéthylène basse densité (PEBD) et le polyamide-11 (PA-11). Il a fallu sélectionner les

peroxydes susceptibles de convenir pour des réactions conduites à des températures proches de 200°C et capables d'arracher des protons sur les deux squelettes hydrocarbonés. Ces travaux préliminaires ont été réalisés par M. Seadan sur le plastographe Haake, qui permet de suivre la réactivité par variation de la consistance de la masse fondue. Ces données ont permis l'extrapolation sur un co-malaxeur Buss et la préparation de quantités suffisantes pour le moulage des éprouvettes par injection. La comparaison des propriétés mécaniques, de la morphologie et des résultats issus des techniques d'extraction au solvant, a confirmé, sans équivoque, la contribution de la réactivité radicalaire à la cohésion des mélanges malaxés. Cependant, M. Seadan a franchi un pas de plus en exploitant la contribution d'un monomère vecteur qui, non content de solubiliser le peroxyde, semble migrer préférentiellement aux interfaces et contribuer fortement à la réactivité globale <sup>(10)</sup>. Différents monomères ont été testés, mais il apparaît que les espèces polyfonctionnelles comme l'anhydride maléique et ses dérivés, l'undécenal, etc... sont plus efficaces, même à des taux faibles. Il en résulte une augmentation considérable du taux de greffages réciproques (jusqu'à près de 100% dans les mélanges 80/20), et des propriétés de cohésion des mélanges souvent supérieures à celles des systèmes stabilisés par des amphiphiles parfaitement caractérisés et introduits séparément.

*Ces recherches ont été menées en liaison avec le TECHNION de Haïfa, dans le cadre d'un contrat européen de collaboration avec MM M. Narkis et A. Siegmann.*

**Perspectives :** L'ensemble des connaissances acquises à travers ces exemples, étudiés successivement sur réacteur discontinu de laboratoire et extrapolés sur extrudeuse double-vis, permet aujourd'hui d'exploiter différents systèmes chimiques avec les particularités cinétiques propres aux réactions conduites à l'état fondu. Ces orientations facilitent la généralisation des mélanges de polymères, stabilisés par une réactivité interfaciale parfaitement contrôlée au cours d'une opération unique d'extrusion en continu. Ce principe sera appliqué, dans un premier temps, à deux options nouvelles : l'une qui vise à renforcer la résistance à l'impact des polymères thermostables fragiles, la seconde qui préfigure la diversification des polyoléfinés de base ainsi modifiées dans de nouveaux secteurs d'application, compte tenu des problèmes d'environnement. La modélisation des phénomènes de mélange et de réaction sera poursuivie, avec le soutien de spécialistes étrangers (Profs. D. Bigio et T. Lindt) et celui d'un jeune chercheur qui devrait être recruté cette année. Le soutien de la C.E.E. pour un programme BRITE-EURAM (1991-1994), en coopération avec le D.K.I. de Darmstadt et F.O.R.T.H. de Heraklion, devrait nous permettre de conforter nos travaux fondamentaux dans le domaine de la réactivité interfaciale dans les systèmes polyphasiques.

- 1) G.H. Hu, Y. Holl, M. Lambla J. Polym. Sci., A, Polym. Chem. 30, 625 (1992)  
"Catalytic aminolysis of acrylic copolymers in solution and in the melt. I. Mechanism and kinetics"
- 2) G.H. Hu, S. Lorek, Y. Holl, M. Lambla J. Polym. Sci., A, Polym. Chem., 30, 635 (1992)  
"Catalytic aminolysis of acrylic copolymers in solution and in the melt. II. Comparison between styrenic and ethylenic copolymers"
- 3) G.H. Hu, J.T. Lindt, M. Lambla J. Appl. Polym. Sci. (accepté pour publication, 1991)  
"Transesterification reaction of poly(ethylene-co-vinylacetate) with alcohols : a kinetic study in solution and in the bulk"
- 4) G. H. Hu, Y. J. Sun, M. Lambla Makromol. Chem. (soumis pour publication)  
"Catalysis of the transesterification of poly(ethylene-co-vinylacetate) copolymers by organometallic compounds in the melt"
- 5) C. Maier, M. Lambla Preprints Polymer Reaction Engineering Conf., Santa Barbara, 1991  
"Chemistry as a tool for the study of mixing efficiency in twin-screw extruders"
- 6) M. Lambla, C. Maier, R. Kowalski, B. Jones Preprints ACS Meeting, PMSE, New-York, 1991  
"Chemistry of condensation reactions carried out in polymer blends"
- 7) M. Lambla, R.X. Yu, S. Lorek ACS Symp. Series 395 "Polymer blends, IPN's and Ionomers",  
Chapter 3, 7 (1989)  
"Co-reactive polymer alloys"
- 8) J.J. Flat, M. Lambla Preprints PPS Regional Meeting, Palermo, 1991  
"Grafting of monomer mixtures onto polypropylene"
- 9) J.D. Acetarin, J. Druz, A. Anton, J. Wagner, M. Lambla Colloque Génie Electrique, Paris, 1991  
"Modification du polypropylène par greffage radicalaire"
- 10) M. Lambla, M. Seadan Polym. Eng. Sci. (accepté pour publication, 1991)  
"Interfacial crosslinking by free radical reactions in polymer blends"

## II. RHÉOLOGIE

### II.1. RHÉOLOGIE MOLÉCULAIRE DES POLYMÈRES FONDUS

D. Froelich, R. Muller Coll. J.F. Palierne, C. Picot

**Situation du sujet :** L'étude par DNPA de l'orientation des chaînes dans un fondu soumis à un écoulement élongationnel, a été poursuivie aussi bien dans le régime stationnaire <sup>(1)</sup> que dans les régimes transitoires. Le calcul du facteur de forme anisotrope à partir d'un modèle de réseau temporaire et de la déformation réversible macroscopique, a été étendu au cas de mélanges bimodaux de différentes masses moléculaires. Dans le cas où les chaînes courtes sont entièrement relaxées, cette approche permet d'estimer le nombre d'enchevêtrements entre chaînes longues et son évolution avec la composition du mélange.

Pour un écoulement en cisaillement simple, la caractérisation de l'orientation des chaînes par DNPA présente un intérêt tout particulier, puisqu'elle permet d'accéder non seulement à l'anisotropie des chaînes, mais également aux directions principales de l'orientation. Les premiers résultats ont été obtenus sur des échantillons cisailés entre disques parallèles. Dans cette géométrie d'écoulement, l'effet Weissenberg limite les essais aux faibles contraintes de cisaillement, correspondant typiquement au plateau newtonien <sup>(2)</sup>.

**Objectif :** Il s'agissait essentiellement d'améliorer la technique d'orientation des chaînes en cisaillement, le but étant de figer des orientations plus importantes, d'augmenter l'épaisseur des échantillons pour faciliter l'observation suivant les directions principales du cisaillement, tout en conservant une bonne homogénéité de l'orientation dans l'épaisseur.

**Résultats :** Pour accéder à des contraintes plus élevées, une solution consiste à déformer des échantillons en cisaillement simple entre plans parallèles. On a ainsi été amené à réaliser un dispositif expérimental permettant de cisailier puis de tremper des plaques de quelques centimètres de côté avec des contraintes de cisaillement de quelques MPa (et des contraintes normales du même ordre de grandeur). Cet appareil permet de refroidir les échantillons en maintenant constantes à la fois la contrainte de cisaillement et la contrainte normale. Pour les mesures de DPNA, on disposera ainsi d'échantillons orientés en cisaillement de manière uniforme et d'épaisseur plus importante que celle des disques utilisés jusqu'ici.

---

1) R. Muller, C. Picot, Y.H. Zang, D. Froelich *Macromolecules* 23, 2577 (1990)

"Polymer chain conformation in the melt during steady elongational flow as measured by SANS. Temporary network model"

2) R. Muller, C. Picot *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, sous presse

"Chain conformation in polymer melts during flow as measured by Small Angle Neutron Scattering"

## II.2. RHÉOLOGIE DES MÉLANGES DE POLYMÈRES

**D. Froelich, R. Muller, J.F. Palierne**

**Situation du sujet (88-90) :** Les émulsions de fluides sont connues pour avoir des propriétés élastiques, donc un temps de mémoire beaucoup plus important que ceux des composants.

Une théorie des propriétés rhéologiques linéaires d'une émulsion de fluides viscoélastiques a été développée <sup>(1)</sup>. Sa prédiction essentielle est que le temps de

mémoire est essentiellement le temps de retour à la forme sphérique des inclusions après déformation.

La théorie développée traite les interactions entre particules, et prend en compte la polydispersité en taille et en nature des inclusions, ainsi que les corrélations de paires entre position et nature de ces inclusions. Elle a pu être validée sur deux types de mélanges (thèse D. Graebling, 1990) :

- des mélanges polydiméthylsiloxane/polyoxyéthylène <sup>(2, 3)</sup> ;
- des mélanges polystyrène/polyméthacrylate de méthyle.

L'approche qui a été développée permet théoriquement de déterminer la tension interfaciale à partir de mesures de viscoélasticité <sup>(4)</sup>.

L'évolution de la morphologie des mélanges de polymères au cours d'un écoulement constitue un problème industriel crucial. L'influence des paramètres qui déterminent la déformation et la rupture des inclusions dans un mélange de deux liquides incompatibles (viscosités de la matrice et de l'inclusion, taille des inclusions, tension interfaciale, cinématique de l'écoulement) a été étudiée depuis de nombreuses années tant sur le plan théorique qu'expérimental. Cependant, l'extrapolation de ces travaux au cas des mélanges de polymères se heurte à un certain nombre de difficultés :

- dans la plupart des cas, les polymères fondus qui constituent les phases ne peuvent pas être considérés comme des liquides newtoniens ;
- les travaux théoriques restent essentiellement limités aux faibles déformations des inclusions, alors que dans les opérations de mélanges et de mise en oeuvre ultérieure de l'alliage, des grandes déformations sont imposées à la phase dispersée ;
- la rupture (par effet Rayleigh) d'un fil liquide noyé dans un autre liquide joue probablement un rôle déterminant dans les mécanismes de dispersion. L'incidence de la viscoélasticité des phases sur ce phénomène est mal connue à ce jour ;
- la concentration en phase dispersée dans les alliages d'intérêt industriel est généralement telle que les interactions hydrodynamiques entre inclusions de même que la coalescence ne peuvent être négligées.

**Objectif :** Etudier les limites de validité de la théorie d'émulsion, en particulier sur des mélanges à base de latex réticulés dispersés dans une matrice thermoplastique.

Etude expérimentale de l'évolution de la morphologie d'un mélange biphasique dans un écoulement contrôlé.

**Résultats :** Au-delà d'une certaine concentration, les mélanges PMMA/poly(acrylate de butyle) où la phase dispersée est constituée de particules de latex réticulées, présentent des propriétés rhéologiques particulières, du type liquide à seuil.

L'élasticité à basse fréquence est largement sous-estimée par le modèle d'émulsion ; elle dépend par contre de l'état d'agrégation des particules ainsi que de leur

structure, en particulier de l'existence d'une écorce de PMMA greffée sur le cœur élastomère.

Dans un écoulement permanent, les particules de latex s'organisent en couches parallèles aux plans de cisaillement. Cette structure, qui apparaît typiquement pour des contraintes supérieures à la contrainte seuil conduit à des valeurs de viscosité inférieures à celles de la matrice. Cette étude a été abordée dans le cadre du GIS "Alliages de Polymères" (thèse M. Bousmina, 1992) et est actuellement poursuivie en collaboration avec les équipes Emulsion et Chimie à l'état fondu dans le cadre d'un contrat CEE (BRITE-EURAM CT 91-511).

Pour aborder l'étude de l'évolution de la morphologie dans un écoulement, on a mis au point une méthode expérimentale originale qui permet de suivre dans un écoulement de géométrie simple (élongationnel uniaxial et dans un deuxième temps cisaillement) l'allongement et la rupture éventuelle d'une inclusion initialement sphérique en contrôlant les paramètres suivants : gradient de vitesse, viscosité et viscoélasticité des phases, taille des inclusions.

L'idée consiste à travailler sur un nombre limité d'inclusions que l'on sera à même de repérer *individuellement* avant et après écoulement et figeage. Une disposition adéquate des inclusions dans la matrice devrait permettre d'aborder également l'étude de la coalescence à l'aide de cette méthode.

Pour les écoulements en élongation, on utilisera le rhéomètre élongationnel du laboratoire qui a été conçu pour permettre une trempe rapide des échantillons étirés. Pour les écoulements en cisaillement, on se propose de travailler en géométrie plan-plan, avec des disques équipés d'un système de refroidissement à eau.

Pour tenir compte de l'instabilité mécanique de la forme d'un cylindre liquide ou viscoélastique dans une matrice, la théorie, bien connue dans le cas de liquides newtoniens (Rayleigh, 1892 et Tomotika, 1932) est en cours d'extension au cas de composés et de tension d'interface viscoélastiques. Elle prédit notamment une discontinuité dans la relation entre la longueur d'onde de striction et le module de dilatation de l'interface.

---

1) J.F. Palierne Rheol. Acta 29, 204 (1990)

"Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension"

2) D. Graebling, D. Froelich, R. Muller J. Rheol. 33, 1283 (1989)

"Viscoelastic properties of polydimethylsiloxane-polyoxyethylene blends in the melt-emulsion model"

3) D. Graebling, R. Muller J. Rheol. 34, 193 (1990)

"Rheological behavior of polydimethylsiloxane-polyoxyethylene blends in the melt-emulsion model of two viscoelastic liquids"

4) D. Graebling, R. Muller Colloids and Surfaces 55, 89 (1991)

"Determination of interfacial tension of polymer melts by dynamic shear measurements"

### II.3. PROPRIÉTÉS PHOTOÉLASTIQUES AU VOISINAGE DE $T_g$ ET ORIENTATION INDUITE A L'ÉTAT VITREUX

D. Froelich, J. Ladevèze, R. Muller

**Situation du sujet :** La plupart des propriétés des polymères à l'état solide, comme le module d'Young, le coefficient de dilatation et la conductivité thermique, deviennent anisotropes lorsque les chaînes sont orientées suite par exemple à un écoulement à l'état fondu. On admet généralement que l'anisotropie des propriétés à l'état vitreux peut être directement reliée à la biréfringence.

Une meilleure compréhension des relations entre écoulement à l'état fondu, en particulier à des températures proches de  $T_g$ , biréfringence et anisotropie induite à l'état vitreux, est déterminante pour la modélisation du retrait et du gauchissement des pièces lors de l'injection des polymères amorphes.

**Objectif :** Etudier les relations entre contrainte et biréfringence pour une déformation uniaxiale à des températures voisines de  $T_g$ , figer par trempe les états d'orientation correspondants et caractériser à l'état vitreux l'anisotropie du module d'Young et du coefficient de dilatation thermique.

**Résultats :** Pour une déformation uniaxiale dans le domaine de température ( $T_g + 2^\circ$  -  $T_g + 10^\circ$ ), des mesures simultanées de contrainte et de biréfringence réalisées sur du polystyrène font apparaître une déviation par rapport à la relation de proportionnalité d'autant plus importante que la température est proche de  $T_g$ . Dans les premiers stades de la déformation, la contrainte augmente jusqu'à une valeur fonction de la température, sans augmentation significative de la biréfringence. Cette contribution à la contrainte relaxe très rapidement dès que l'on arrête l'étirement. On peut ainsi considérer la contrainte comme la somme d'une contribution enthalpique et d'une contribution entropique, cette dernière contribuant seule à la biréfringence. Ces résultats sont à rapprocher de la relation contrainte-déformation réversible qui avait été établie antérieurement <sup>(1)</sup>. A l'aide d'un asservissement en contrainte du rhéomètre élongationnel, il est possible de figer par trempe les différents états d'orientation du polymère au cours de l'étirement et d'étudier l'anisotropie des propriétés à l'état vitreux (thèse J.J. Pesce).

On a ainsi mis en évidence une recouvrance élastique des échantillons orientés pouvant atteindre 0,5% à des températures de l'ordre de  $T_g - 30^\circ$ , ainsi que l'influence sur cette recouvrance de la contribution enthalpique à la contrainte <sup>(2)</sup>.



**Perspectives :** On se propose de généraliser l'étude à d'autres polymères amorphes et de caractériser, en particulier par spectroscopie IR ou Raman, l'influence des différentes contributions à la contrainte mises en évidence au-dessus de  $T_g$  sur les conformations locales de la chaîne.

---

1) R. Muller, D. Froelich, Y.H. Zang J. Polym. Sci., Polym. Phys. 25, 295 (1987)

"Tensile stress and recoverable strain measurements on polystyrene melts. Interpretation of results in terms of rubberlike elasticity"

2) C.Courmier, J. Ladevèze, R. Muller, J.J. Pesce Preprints PPS Annual Meeting, New Dehli, 1992

"Melt flow-induced anisotropy in amorphous polymers"

### III. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES A L'ÉTAT SOLIDE

Les matériaux sont en général classés en fonction de leur application. Dans le groupe 5 de l'ICS, une grande partie des polymères étudiés sont à usage structural. Ceci implique que leurs propriétés mécaniques doivent être étudiées en fonction de l'histoire thermomécanique (pendant la mise en oeuvre), de la morphologie dans le cas de mélanges, de la structure dans le cas de multimatériaux et qu'il faut établir des modèles de relations structure-propriétés mécaniques. C'est dans ce cadre que nous développons le thème ci-dessous concernant la déformation, la plasticité, l'endommagement, la rupture et l'évolution structurale des polymères.

#### III.1. MÉCANIQUE ET MÉCANISMES DE LA RUPTURE

**R. Schirrer**

**Situation générale et objectifs :** L'étude de la rupture nécessite un outil ("mécanique") mathématique décrivant les champs de contrainte et de déformation dans le matériaux et un ensemble de critères physiques ("mécanismes") limites pour ces champs qui permettent de déduire l'apparition puis la propagation de la rupture.

Pour chacun de ces deux problèmes, nous avons fixé un objectif de recherche décrit ci-dessous :

- La mécanique de la rupture est l'objet de recherches dans le laboratoire pour son usage en tant qu'outil de mesure de la ténacité des polymères très résilients. Dans ce cas, les mesures simples de résistance à la rupture  $K_{Ic}$  ne sont plus valables, et on développe des méthodes de mesure de  $J_{Ic}$  ou de courbe R. Une participation aux travaux du Groupe Européen de la Fracture (EGF) garantit notre niveau en ce domaine. L'effort porte actuellement sur les mesures aux grandes vitesses de déformation.

- Les grandes déformations et les mécanismes moléculaires<sup>(1-4)</sup> (craquelure, cisaillement) au sommet des fissures dans les homopolymères amorphes (PMMA, PS, PC, PVC) sont étudiés de manière approfondie, notamment par la technique d'observation de la propagation des fissures en microscopie interférométrique. Il s'agit d'utiliser le petit volume de matière fortement déformé au sommet de la fissure dans la craquelure ou la bande de cisaillement pour étudier les réponses moléculaires aux grandes déformations. Le contenu de cette recherche menée dans le laboratoire depuis une dizaine d'années a été largement publié et décrit dans les rapports d'activité précédents de l'ICS. Ce type d'étude fondamentale prend en ce moment un nouvel essor avec l'utilisation de macromolécules plus complexes tels les réseaux polymères interpénétrés polyuréthane - poly(méthacrylate de méthyle) et les copolymères statistiques poly(méthacrylate de méthyle) - polystyrène dans le cadre d'un GRECO. Il s'agit d'évaluer l'importance de la structure chimique de la macromolécule d'un polymère amorphe sur ses propriétés mécaniques de rupture.

1) R. Schirrer, G. Galleron Material Research Society Bulletin, 26 (1987)

"Optical interferometry on crazes in solvent vapour at very low pressure in PMMA"

2) R. Schirrer, G. Galleron Polymer 29, 634 (1988)

"Activation volumes of the craze fibrils growth and breakage in solvent vapour"

3) R. Schirrer Polymer 29, 1615 (1988)

"Crazes in solvent vapours at very low pressure : craze stress and craze structure"

4) R. Schirrer Advances in Polymer Science, Crazing in Polymers Vol 2 Springer Verlag, Berlin (91/92)

"Optical interferometry : running crack-tip morphologies and craze material properties"

## III.2. ENDOMMAGEMENTS DANS LES MÉLANGES

R. Schirrer

**Situation générale et objectifs :** Les propriétés mécaniques des mélanges de polymères incompatibles sont extrêmement difficiles à modéliser de manière générale. De plus, certains problèmes leur sont particuliers, tels celui de la

caractérisation de la morphologie, et la complexité de leurs mécanismes d'endommagement, qui très souvent rend caduque les modèles et les mesures usuels de mécanique de la rupture. La notion de fissure elle-même peut être inconsistante dans ces matériaux. Une place particulière leur est par conséquent réservée, et les deux objectifs sont l'étude de leur endommagement et la caractérisation de leur morphologie.

- Les endommagements dans les mélanges de polymères <sup>(1-5)</sup> sont étudiés dans le cas des polymères choc, constitués d'une matrice amorphe contenant des nodules élastomères : il s'agit d'un cas simple de mélanges de polymères. Des matériaux choc modèles (matrice PMMA ou PS avec de très faibles concentrations croissantes de nodules élastomère) ont été mis au point. Les mécanismes d'endommagement ont pu être identifiés et modélisés en termes de craquelures et cisaillement de la matrice, en fonction de la structure interne des nodules et de celle de l'interface nodule-matrice. Une méthode de comparaison des cartes de champs de contrainte calculés dans l'éprouvette et des cartes des endommagements mesurés (approche "locale" et "globale") a été introduite à cette occasion. Cette méthode, relativement classique en métallurgie, est particulièrement bien adaptée à l'étude des endommagements dans les mélanges de polymères. Notre technique interférométrique est utilisée comme à l'accoutumée en temps réel pendant la propagation de la fissure, et la technique de microscopie électronique à balayage est utilisée pour l'observation *post mortem* des endommagements sur les surfaces de fracture, et au coeur du matériau, au moyen de clivages à basse température coupant la zone endommagée perpendiculairement à la fissure. Ce travail fait l'objet d'une thèse soutenue en juin 90.

1) O. Mauzac, R. Schirrer Proc. of Deformation, Yield and Fracture of Polymers, Cambridge, 1988  
"Craze bundles at a crack-tip in amorphous polymers reinforced by rubber particles"

2) O. Mauzac, R. Schirrer J. Appl. Polym. Sci. 28, 2289 (1989)  
"Effect of particle volume fraction on crack-tip crazes in high impact PMMA"

3) O. Mauzac, R. Schirrer J. Mater. Sci. 25, 5125 (1990)  
"Crack-tip damaged zones in rubber-toughened amorphous polymers : a micromechanical study"

4) O. Mauzac, R. Schirrer Proc. of European Symp. on Polymer Blends, Cambridge, 1990  
"Competition between micro-craze and micro-shear deformations at individual particles in rubber-toughened PS and PMMA"

5) O. Mauzac, R. Schirrer in : Mechanics and Mechanisms of Damage in Composites and Multi-materials, éd. D. Baptiste, Mechanical Engineering Publications, London, 81 (1991)  
"Crack propagation in amorphous brittle polymers toughened by rubber particles"

- L'imagerie <sup>(1)</sup> appliquée à l'étude de la morphologie des mélanges pour l'étude quantitative des relations "morphologie-propriétés mécaniques" est encore peu utilisée de manière fondamentale. Il s'agit de faire le lien entre les recherches en morphologie mathématique (langage mathématique de description et d'analyse des

images) et celles concernant la morphologie des mélanges de polymères telle que l'on peut la voir au microscope électronique par exemple. Une thèse sur ce thème doit être soutenue dans le laboratoire au cours de l'année 1992.

1) A. Godart, R. Schirrer, C. Wippler Polym. Bull. 28, 235 (1992)  
"Analysis of a PS/PMMA blend by image processing techniques"

### III.3. LES MULTIMATÉRIAUX SANDWICHES

C. Wippler, R. Schirrer

**Situation générale et objectifs :** Les objets ayant des fonctionnalités complexes sont souvent réalisés en "multimatériaux", en ce sens que les divers matériaux qui les composent ne sont pas mélangés intimement avec une structure de mélange très petite par rapport à la taille de l'objet. Au contraire, les divers matériaux composants ont une forme géométrique bien définie et adaptée à la fonctionnalité de l'objet. On peut citer dans cette catégorie les matériaux multicouches, les substrats portant une peinture à propriétés mécaniques, les composites organisés à grande échelle, etc...

Les objectifs de notre recherche dans ce domaine ont leur origine dans des difficultés concrètes rencontrées par nos partenaires industriels.

- Les multicouches verre-polyuréthane (origine: les lentilles composites), les sandwiches verre-époxy et métal-époxy (origine: les inserts). L'objectif est de mesurer et de modéliser les contraintes internes dans ces assemblages, de prévoir leur rupture <sup>(1-3)</sup>. Ce travail a fait l'objet d'une thèse (M. Aboulfaraj, 1989) <sup>(2603)</sup>.

- Les sandwiches métal-polymère-métal (origine: sandwiches métalliques amortissants acoustiques). Ici l'objectif est de prévoir la formabilité (emboutissage) et les capacités d'amortissement acoustique du complexe métal-polymère.

1) C. Wippler, M. Aboulfaraj, R. Schirrer, R. Pixa Polym. Eng. Sci. 9, 125 (1988)  
"Experimental determination of the evolution of internal stresses in a composite material : case of a circular bilayered laminate glass-resin"

2) M. Aboulfaraj, R. Schirrer, C. Wippler Polym. Composites 11, 19 (1990)  
"Prediction of internal stresses in a circular bilayered laminate glass-resin"

3) M. Aboulfaraj, R. Schirrer, C. Wippler in : Mechanics and Mechanisms of Damage in Composites and Multimaterials, éd. D. Baptiste, Mechanical Engineering Publications, London, 259 (1991)  
"Internal stresses in a circular bilayered glass-resin laminate"

### III.4. RECOUVRANCE STRUCTURALE ET VIEILLISSEMENT PHYSIQUE

R. Pixa

**Situation du sujet :** La recouvrance structurale spontanée et le vieillissement physique des homopolymères vitreux après saut de température ont été largement étudiés. Par contre, peu d'informations expérimentales sont disponibles concernant a) la déstabilisation (rajeunissement) des verres polymères par une déformation importante, b) le vieillissement physique de copolymères statistiques en fonction de leur composition.

**Objectifs :** Etude a) des variations volumiques de polymères vitreux (PVC, PC) provoquées par une déformation en torsion et de leur recouvrance isotherme, b) de l'influence des caractéristiques moléculaires de copolymères PS-PMMA sur le vieillissement physique après saut de température (dans le cadre du GDR 933 "Relations structure-propriétés mécaniques des polymères").

**Résultats :** Aux faibles déformations, correspondant au domaine linéaire, une contraction volumique réversible est observée. Puis, à partir d'un certain seuil de déformation, une dilatation volumique est constatée qui diminue ensuite en fonction du temps. L'importance de cette dilatation augmente avec le taux de déformation, ainsi que la cinétique de la recouvrance structurale résultante. Ces résultats semblent confirmer l'hypothèse que les grandes déformations augmentent le volume libre des polymères vitreux et aboutissent à une réactivation de la recouvrance structurale <sup>(1,2)</sup>. Par spectrométrie mécanique, le module de cisaillement  $G'$  a été mesuré au cours du temps de vieillissement  $t_v$ . Pendant le vieillissement physique, les courbes  $G'(\omega)$  sont décalées vers les faibles valeurs de  $\omega$ . Par translation horizontale, ces courbes permettent de construire une courbe maîtresse. Les facteurs de translation  $-\log a_v$  en fonction de  $\log t_v$  sont alignés selon une droite dont la pente  $\mu$  est une mesure de la cinétique de vieillissement. La valeur de  $\mu$  en fonction de la différence  $(T_v - T_g)$  est maximale environ 20°C en-dessous de  $T_g$  quel que soit le copolymère.

Une faible quantité de styrène dans le copolymère a un effet important sur la mobilité moléculaire, représentée par la cinétique  $\mu$ . Celle-ci devient même plus forte que celle du PS pur avec 50% de S. A l'opposé, la présence de peu de MMA ne change pratiquement rien à la mobilité du copolymère par rapport au PS.

1) R. Pixa, V. Le Dû, C. Wippler Colloid Polym. Sci. 266 913 (1988)  
"Dilatometric study of deformation induced volume increase and recovery in rigid PVC"

2) R. Pixa, V. Le Dù, C. Wippler in: *Integration of Fundamental Polymer Science and Technology -3*, éd. P. J. Lemstra, L. A. Kleintjens, Elsevier Applied Science, London, New York, 381 (1989)  
 "Measurement of volume changes during torsion of unplasticized PVC by means of a torsional dilatometer: physical aging behaviour"

### III.5. DÉCOHÉSION DE MÉLANGES DE POLYMÈRES SOUS GRANDE DÉFORMATION

**R. Pixa**

**Situation du sujet :** Les mélanges de polymères sont de plus en plus utilisés pour des applications industrielles. Leurs propriétés mécaniques dépendent en grande partie de la cohésion à l'interface.

**Objectifs :** Détermination de la qualité de cohésion d'un mélange industriel PA/PP (Orgalloy), contenant un agent d'interface, par des mesures volumiques sous déformation à l'aide du dilatomètre à torsion (dans le cadre du GIS "Alliages de polymères : Propriétés thermomécaniques des alliages de polymères à l'état solide").

**Résultats :** Les variations volumiques du mélange et des homopolymères correspondants ont permis de modéliser le comportement de l'Orgalloy par une loi de mélanges, en supposant que chacun des constituants obéit à une loi de comportement spécifique. Jusqu'à une déformation d'environ 35%, le couple de torsion et la variation volumique de l'Orgalloy peuvent être calculés à partir des grandeurs correspondantes et des fractions volumiques des homopolymères. Au-delà, une dilatation volumique légèrement supérieure à celle calculée est observée. Nous en déduisons que les premières décohésions apparaissent à partir de ce seuil de déformation.

### III.6. ÉVOLUTION STRUCTURALE DES POLYÉTHYLÈNES

**R. Pixa**

**Situation du sujet :** Le PE est utilisé pour l'extrusion de tubes pour la distribution de gaz. Une évaluation du comportement mécanique à long terme de ces tubes suppose la connaissance des relations entre la microstructure éventuellement dégradée et les propriétés mécaniques.

**Objectifs :** Etude de l'influence de la dégradation photochimique et thermique du PE sur le comportement mécanique des tubes extrudés (en collaboration avec GdF).

**Résultats :** Un appareillage a été développé qui permet de tester des tubes sous pression cyclique (test UEWS) afin de caractériser leur comportement. Au cours du test, la variation de la circonférence des tubes est suivie. Un seuil de contrainte  $\sigma$  est défini à partir duquel des déformations irréversibles apparaissent qui conduisent finalement à la rupture. En fonction de la pression, la déformation résiduelle peut être modélisée par une somme de quatre exponentielles. Les courbes obtenues pour des tubes sains et irradiés montrent une grande similitude et surtout un seuil  $\sigma$  pratiquement inchangé. Le comportement mécanique global des tubes n'est donc pas affecté, même après une dégradation superficielle sévère.

A partir d'une certaine durée d'irradiation, le mode de rupture change du mode ductile à un mode fragile. L'observation au microscope électronique à balayage a permis de relier cette transition à la formation d'une couche de PE dégradée épaisse d'environ 100  $\mu\text{m}$ . Lors du gonflement du tube sous l'effet de la pression interne, cette couche fragile est déformée au-delà de sa limite de rupture, ce qui entraîne l'apparition d'un réseau de fissures superficielles. A des pressions encore plus fortes, la rupture du tube intervient le long d'une des fissures longitudinales.

### III.7. PERSPECTIVES CONCERNANT LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES A L'ÉTAT SOLIDE

R. Pixa, R. Schirrer

Le développement proposé s'articule autour de 4 points clés :

- Une recherche à caractère fondamental, dans la lignée de celle de notre travail "crazing". Ce travail sera centré sur l'étude des endommagements dans des polymères modèles. Cet aspect est développé dans un cadre non soumis à des contraintes contractuelles industrielles.
- Une recherche plus appliquée, concernant les propriétés mécaniques au cours de l'évolution structurale et les endommagements dans des polymères industriels, dans des mélanges et aussi dans les systèmes complexes tels les sandwichs. Cet aspect est plutôt financé par des contrats de thèse industriels, et ses développements sont donc en partie conjoncturels.
- Une recherche interdisciplinaire, qui tend à introduire dans notre environnement une technique ou un concept nouveau: depuis 1988, il s'agit de l'imagerie en tant

qu'outil de description de la morphologie et de la structure des mélanges de polymères. Un nouveau volet prévu à partir de 1992 concerne la mesure et la modélisation des propriétés mécaniques à vitesse de déformation élevées, pour laquelle nous venons d'investir en matériel semi-lourd.

- Un développement matériel des techniques spécifiques: mesure de ténacité des matériaux résilients à grande vitesse (en cours), calcul numérique en rupture (à faire), microscopie électronique en temps réel pendant la déformation et la rupture (en cours), imagerie (en cours).

## IV. MISE EN OEUVRE

L'activité de recherche de l'équipe de mise en oeuvre comporte deux volets : l'étude de procédés et de produits ; la simulation numérique du comportement de la matière : en écoulement, refroidissement et le calcul de déformation engendrée sous l'effet de champs thermiques 3D instationnaires.

### IV.1. ORIENTATION EN ÉCOULEMENT ET EFFET DE L'ANISOTROPIE INDUITE SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES A L'ÉTAT VITREUX

**J. Ladevèze, D. Froelich, R. Muller**

**Situation du sujet :** Les propriétés des polymères à l'état solide comme le comportement élastique, le coefficient de dilatation et la conductivité thermique deviennent anisotropes en raison de l'orientation générée en écoulement qui est figée (au passage de la transition vitreuse) lors du refroidissement. La connaissance de cette anisotropie induite est primordiale pour la modélisation des retraits, gauchissement et contraintes résiduelles des pièces en injection des thermoplastiques amorphes. Cette modélisation physique fait l'objet d'un contrat d'études avec le Club des Logiciels pour l'Industrie Plastique (CLIP) associant au niveau national les



producteurs de matières les grands utilisateurs (automobile, ...) et le Ministère de l'Industrie. Ce travail se compose des deux aspects méthodes expérimentales (voir II.3) et conception de modèle type milieu continu à variables internes.

## IV.2. ÉTUDES RELATIVES AUX FIBRES OPTIQUES

**J. Terrisse**

**Situation du sujet et objectifs :** Depuis cinq ans, les travaux portent sur la technologie de production de fibres en PMMA. L'objectif est de produire des fibres d'environ 1 mm de diamètre de qualité optique comparable aux produits actuellement sur le marché.

**Résultats :**

### IV.2.1. Polymérisation

**Aspects technologiques :** L'unité de production est constituée d'une installation de polymérisation en continu de capacité voisine de  $5 \pm 2$  kg/h de PMMA de masse moléculaire comprise entre 100.000 et 180.000 g/mol. Elle est composée d'une unité de distillation en batches : 30 l/h sous 80 hPa, de réservoirs tampons et dispositifs auxiliaires pour la préparation des additifs de réaction permettant de conduire la réaction de manière continue. La réaction de polymérisation est effectuée dans un réacteur cylindrique de 25 l de 15 cm de diamètre et 200 cm de long à quatre zones de température. L'arbre d'agitation est un échangeur à ailettes permettant de brasser le milieu à des vitesses comprises entre 5 et 60 t/mn sous des couples pouvant aller jusqu'à 300 m.N ; la puissance dissipée par l'agitation est limitée à environ 1 kW. Le système de régulation thermique du réacteur permet de dissiper, dans les conditions acceptables par le système réactionnel, quelques 4 kW.

Le taux de conversion typique est voisin de  $75 \pm 10\%$  selon les conditions opératoires. Une difficulté majeure de l'opération est liée au fait que, de l'entrée du réacteur à sa sortie, le milieu réactionnel passe d'une viscosité de  $10^{-2}$  à  $10^3$  Poises. Une variation de 10% du taux de conversion, ou une variation de température de 15°C entraîne une variation d'une puissance de 10 de la viscosité du fluide sortant du réacteur.

La masse ainsi polymérisée est dévolatilisée sur deux extrudeuses en cascade verticales et ascendantes ; la seconde extrudeuse produit le coeur de la fibre en

continu et de manière stable sans que le polymère n'ait jamais été au contact de l'atmosphère ; ce coeur est recouvert dans la filière coaxiale d'une gaine optique déposée par une troisième extrudeuse. Ce jonc coaxial est alors étiré et refroidi dans un dispositif adéquat, de diamètre contrôlé en continu, puis enroulé sur bobines. La vitesse de production actuelle est limitée par des considérations d'encombrement du dispositif de refroidissement à environ 0,5 m/s avec une stabilité du diamètre de  $\pm 0,01$  mm ( $10^{-1}$  Hz) : l'excédant de matière produite est simplement granulé.

Le temps de réponse typique du dispositif à un changement de paramètre opératoire (température d'une zone, vitesse d'agitation ou concentration d'un additif) étant de 10 h environ, les campagnes de tests sont conduites sur 100 h en continu, soit sur 500 litres de monomères.

Aspects scientifiques : La mise au point de cet ensemble fort complexe sur le plan de la mécanique et de la régulation, nécessite des compétences variées. Le principe de la réaction a été étudié par l'équipe de G. Clouet ; sa transposition à l'échelle du pilote nous a conduit à concevoir un réacteur susceptible de pouvoir fonctionner en batch et plus tard en continu, sans back-mixing excessif. La nécessité de réduire les sources de pollution au minimum pousse à n'utiliser qu'un seul réacteur agité, bien que les puissances de la réaction et les viscosités du milieu soient très variables entre l'entrée et la sortie. Les systèmes de dévolatilisation et d'extrusion couplés ont été calculés, conçus par l'équipe et réalisés à façon, après études préliminaires sur des milieux représentatifs.

#### IV.2.2. Filage

La partie scientifique la plus esthétique de cette étude de procédé a certainement été la conception de l'unité de filage. La spécificité de ce procédé par rapport au filage traditionnel, essentiellement textile, réside dans la fabrication d'une fibre dont le diamètre est voisin du millimètre (environ  $10^{-2}$  mm pour les fibres textiles) et dans l'utilisation de matériaux dont le caractère viscoélastique est très prononcé dans les conditions normales de mise en oeuvre, par rapport au filage textile où la majorité d'entre eux se comportent de manière purement visqueuse durant leur étirage. Les conditions dans lesquelles le polymère est extrudé, étiré et refroidi conditionnent en partie les propriétés optiques et mécaniques de la fibre optique.

La nouveauté du problème et les contraintes liées à la qualité du produit nous ont conduit à intégrer l'ensemble des paramètres dans une modélisation numérique basée sur des conditions opératoires vraisemblables. Cette modélisation constitue un

outil permettant de dimensionner une ligne de filage susceptible de fabriquer, de manière fiable et à un débit compatible avec une production industrielle, une fibre optique dont les propriétés sont satisfaisantes.

Pour ce faire, nous y avons intégré :

- la nature élongationnelle de l'écoulement,
- le caractère anisotherme du procédé de filage,
- la viscoélasticité des matériaux mis en oeuvre.

L'approche a consisté à allier un modèle rhéologique quasi-linéaire, le modèle de Johnson et Segalman, à l'existence d'un gradient thermique axial et radial. Le modèle rhéologique utilisé pour décrire le comportement du matériau est un modèle à intégrale simple, voisin du modèle de Lodge. Il exprime la contrainte exercée sur le matériau en fonction de l'histoire thermomécanique antérieure du volume déformé. Alors que le modèle de Lodge surestime systématiquement la contrainte pour une histoire donnée, le modèle de Johnson et Segalman comporte un paramètre qui permet d'ajuster les prédictions du calcul aux résultats expérimentaux. Ce paramètre a pu être déterminé expérimentalement sur des échantillons de PMMA étirés à des vitesses de déformation données et à des températures d'environ 140°C par un rhéomètre élongationnel. Pour les différents PMMA étudiés, ce paramètre peut raisonnablement être considéré comme une constante.

Le principe d'équivalence temps-température a pu être vérifié. Les facteurs de translation déterminés en déformation élongationnelle sont identiques à ceux déterminés en cisaillement. Le modèle rhéologique a alors pu être remis en forme de manière à décrire l'évolution de la contrainte lors de l'étirage anisotherme d'un élément de volume soumis à des vitesses de déformation variables.

#### IV.2.3. Thermique

La description des conditions aux limites thermiques à la surface de la fibre nous a amenés à envisager successivement les échanges de chaleur par conduction, par convection et par rayonnement. Afin de tirer le meilleur rendement d'une ligne de filage, il est clair que l'on cherchera à extruder le matériau à un débit élevé. De plus, compte tenu des propriétés recherchées, l'écoulement de la fibre en cours d'étirage ne doit être perturbé par un quelconque contact (une poulie de renvoi, par exemple) avant que celle-ci ne soit suffisamment froide et indéformable.

L'ensemble du refroidissement devant se faire sur des distances raisonnables, de l'ordre de quelques mètres, les deux aspects que nous venons d'évoquer poussent à obtenir des coefficients d'échanges thermiques importants, supérieurs à 200 W/m°C, ce qui conduit également à des gradients de température élevés au sein de la fibre.

Ces derniers peuvent se traduire par l'apparition de bulles ou par l'existence de contraintes internes élevées, probablement préjudiciables aux propriétés optiques et mécaniques de la fibre.

Nous avons donc envisagé tout un ensemble de conditions susceptibles de générer des échanges thermiques importants, tout en évitant de déstabiliser l'écoulement par des courants convectifs turbulents.

#### **IV.2.4. Modélisation**

Après introduction des caractéristiques du matériau, des conditions d'extrusion (débit, température initiale, ...) et des conditions aux limites relatives au refroidissement, la description de la déformation de la fibre se fait de manière itérative sur une succession de tranches, de la filière vers le dispositif de tirage. Afin de tenir compte du gradient thermique radial et du différentiel d'histoire thermomécanique qu'il génère, chaque tranche de fibre est découpée en anneaux concentriques dans lesquels la température et la vitesse de déformation sont constantes.

#### **IV.2.5. Validation**

Des expériences ont été réalisées sur une ligne de filage prototype réalisée afin de rendre possible un certain nombre de modifications relatives aux conditions aux limites thermiques et instrumentée afin de permettre des relevés de diamètres tout au long du chemin de filage et la mesure de la force de tirage au niveau de banc tireur. Les résultats obtenus lors de la simulation de ces essais sont en bon accord avec les expériences et, même si nous n'avons pas validé toutes les possibilités du modèle, nous pouvons raisonnablement penser que les résultats qui en sont issus sont des ordres de grandeurs satisfaisants. Nous avons simulé un certain nombre de conditions de filage pour nous rendre compte de l'importance relative des différents paramètres accessibles à l'opérateur. On peut ainsi, en fonction d'une propriété particulière recherchée, identifier et modifier le ou les variables du procédé permettant d'y accéder.

# **PERSPECTIVES**

## PERSPECTIVES



La période de 4 ans 1993-1997 verra

\* le départ du GMO du laboratoire (5 chercheurs, 2 enseignants chercheurs, 3 ITA, une dizaine de thésards) prévu fin 93-début 94

\* le départ à la retraite de plusieurs cadres chercheurs, en particulier dans le domaine de la Chimie

\* une restructuration de l'EAHP en Ecole de type ENSI (recrutement à Bac + 2) qui devrait modifier les rapports enseignement-recherche.

Dans cette période, trois opérations devraient être menées avec l'aide du Comité Scientifique :

- permettre au nouveau Directeur d'implanter une petite équipe autour de ses thèmes de recherche

- attirer à Strasbourg un chimiste des polymères à forte culture de chimie organique et/ou s'intéressant à la synthèse de polymères fonctionnels à squelette non carboné

- faire reconnaître par le Département SPI l'activité du groupe Elaboration, Propriétés, Mise en Oeuvre, et discuter des axes de cette activité dans la perspective d'un déménagement de l'Ecole à Cronenbourg, qui devrait être suivi d'un déménagement du CRM.

La pyramide des âges de l'ICS indique clairement qu'après des départs isolés jusque vers 2000, une vague massive de départs (environ 5/an sur 5 ans) aura lieu environ de 2000 à 2005. Les recrutements à opérer dans la période 93-97 pour anticiper sur ces départs en rétablissant une pyramide des âges plus régulière, dépendent des équilibres recherchés entre les quatre domaines

- \* Chimie des polymères
- \* Physico-chimie des systèmes dispersés
- \* Physique de l'état condensé
- \* Elaboration et Mise en Oeuvre des Matériaux Polymères.

Nous ne prévoyons pas, dans ces domaines, de forts bouleversements, mais une évolution qui tienne compte en particulier :

- des 4 thèmes fédérateurs signalés dans l'introduction

- \* Polymères hydrophobes
- \* Mélanges de polymères
- \* Problèmes aux interfaces
- \* Utilisation des polymères dans le domaine biologique et médical,

- et du besoin de la Science des Polymères d'intégrer les progrès scientifiques et techniques dans des domaines de base : chimie organique, physique statistique, analyse des surfaces....

Ces équilibres devront être discutés par le Comité Scientifique du laboratoire. La conduite de la politique correspondante sera de la responsabilité du prochain Directeur. Les remarques suivantes correspondent à la vision de l'actuel Directeur.

Dans le domaine de la Chimie, la synthèse de systèmes modèles très précisément caractérisés, qui a été à la base de nombreux résultats originaux obtenus au laboratoire en physico-chimie des polymères, cède en grande partie la place à une ingénierie de Matériaux fonctionnels. Ceci n'implique pas l'abandon des études de mécanisme de synthèse de polymères, mais un moindre compartimentage entre les différentes méthodes (anionique, cationique...) et un effort probablement plus grand vers la chimie des monomères, éventuellement certains mécanismes catalytiques. Il y aura lieu d'en tenir compte dans le recrutement d'un ou deux jeunes chercheurs formés dans le domaine de la chimie organique. L'activité Chimie des Matériaux suppose par ailleurs la prise en charge d'une première évaluation des propriétés obtenues (mécaniques, électriques, optiques, perméabilité...). Un effort devra être mené, avec les autres groupes, pour faciliter l'accès à des mesures systématiques, comme cela a été fait pour la caractérisation mécanique ou rhéologique. On constate que la construction de nouvelles espèces macromoléculaires

fonctionnelles repose déjà assez largement au laboratoire sur des stratégies de copolymérisation contrôlée faisant appel à des mécanismes anioniques, cationiques et radicalaires. Elles intéressent en particulier

- \* les copolymères hydrophiles-hydrophobes
- \* les copolymères à groupe zwitterionique
- \* les copolymères contenant des blocs à séquence conjuguée
- \* les copolymères à blocs synthétisés par voie INIFERTER.

Dans le deuxième domaine, l'effort porté sur les polymères hydrophiles-hydrophobes, et celui porté sur les phénomènes de gélification et les gels sera poursuivi. Dans ces deux domaines, comme dans celui corrélé avec le premier, de la structure et de la dynamique des colloïdes d'association, la coordination avec le laboratoire de Dynamique des Fluides Complexes devra être assurée. Le nombre de chercheurs engagés dans l'activité Polymères aux Interfaces risque d'être fortement réduit par l'élection de A. Schmitt comme Président de l'ULP, et la délocalisation partielle de P. Schaaf (nommé Professeur à l'EHICS). Il y aura lieu d'assurer dans le domaine Colloïdes-Interfaces le recrutement de un ou deux permanents qui puissent monter de nouvelles expériences couplées aux développements théoriques élaborés dans l'équipe de J.F. Joanny. Les activités dans le domaine de la floculation peuvent servir de base au développement d'une activité de simulation numérique.

Dans le domaine de la structure et de la dynamique à l'état solide, les problèmes liés à la structure et à l'épitaxie des polymères semi-cristallins en masse et en couche mince ont conduit à une série de résultats particulièrement originaux. Si l'on considère le temps nécessaire à former un bon microscopiste, il devient nécessaire d'assurer un recrutement dans la période de 4 ans à venir. L'étude des mélanges finement hétérophasés et des relations entre les fluctuations de concentration et les propriétés mécaniques constitue un nouveau thème de recherche. Il bénéficiera des possibilités de caractérisation par RMN à l'état solide rendues possibles par la jouvence de notre équipement donnant accès aux méthodes RMN 2D à l'état solide. L'analyse des propriétés mécaniques est largement basée sur les modèles développés par J. Perez à Lyon. Un effort général de compréhension de la forme "exponentielle étirée" des relaxations à l'état vitreux, et de leur évolution avec le vieillissement physique, pourrait être relancé avec des études de spectrométrie diélectrique isotherme sur une large gamme de fréquences qu'il est



souhaitable de réimplanter au laboratoire. L'activité "semi-conducteurs organiques" assure au laboratoire l'existence d'une compétence dans le domaine des propriétés électroniques des systèmes organiques et le développement de techniques RPE dont l'utilité s'étend à de nombreux autres groupes. Cette activité est bien insérée dans une action nationale (GRIMM) et internationale (contrats CEE).

Il serait logique de rattacher à l'activité Physique de l'état condensé l'étude des propriétés mécaniques des polymères à l'état solide. Celle-ci devra cependant assez naturellement rester implantée à l'EAHP en fonction d'équipements mi-lourds dont l'utilisation devra couvrir à la fois l'enseignement et la recherche. Par ailleurs, ses contacts à l'échelle nationale appartiennent, comme pour les activités de rhéologie et de mise en oeuvre, au secteur SPI. Il serait souhaitable que le Département SPI du CNRS soit associé à l'évaluation et au développement des recherches conduites en liaison avec la formation des ingénieurs EAHP et son déménagement probable à Cronenbourg. Un gros effort a été conduit au cours des dernières années pour renforcer les équipes de l'EAHP en personnel de recherche plein temps (1 poste affiché en rhéologie ; 2 postes affichés en 92-Chimie en cours de Mise en Oeuvre (Chimie) ; Mécanique (PIRMAT) ; 1 IE affecté à l'équipe rhéologie). Ces équipes ont atteint la taille critique qui devrait leur permettre de développer leurs activités dans les quatre grands domaines : Chimie en cours de Mise en Oeuvre - Rhéologie à l'état fondu - Modélisation de la Mise en Oeuvre - Propriétés mécaniques des polymères. Ces recherches sont fortement couplées à des projets finalisés.

10/6/92

**ACTIVITES DES SERVICES  
COMMUNS**

## A. ANALYSE

M. Keyser  
(E. Kraeminger)

M.F. Peguet  
R. Roth

Le Service, déficitaire en personnel depuis juillet 1988, n'arrive plus à satisfaire la totalité de la demande d'analyses (certains dosages ont été supprimés).

Il essaie en permanence de trouver un compromis difficile entre deux objectifs qu'il s'est fixé :

- Honorer un maximum de prestations dans les meilleurs délais pour satisfaire le plus grand nombre. Ceci pousse à favoriser l'analyse de routine.

- Consacrer le temps nécessaire à des travaux non routiniers, principalement dans le domaine de l'analyse fonctionnelle sur les polymères, en étroite collaboration avec certaines équipes.

### I. ANALYSE

(Mme Peguet, MM. Keyser et Roth)

#### 1) Analyse élémentaire organique CHNO

2 372 analyses de carbone, hydrogène et azote

772 analyses d'oxygène

#### 2) Analyse élémentaire des halogènes, du soufre et du phosphore

811 analyses d'halogènes

525 analyses de soufre

34 analyses de phosphore

#### 3) Analyse chimique ou gravimétrique de métaux et de métalloïdes autres que ceux déjà cités

468 dosages de métaux et de métalloïdes

#### 4) Groupements fonctionnels et dosages de l'eau selon Karl Fischer

687 dosages de groupements fonctionnels ont été réalisés.

Soient au total 9 726 éléments et groupes fonctionnels dosés sur un ensemble de 2 858 échantillons.

## II. SOUFFLAGE DE VERRE

(M. Bauerle, Atelier Central GLSC)

M. BAUERLE, détaché à l'ICS par l'atelier central de Cronembourg, assure le fonctionnement de l'atelier de soufflage pendant deux jours par quinzaine. Il réalise sur place un grand nombre de travaux essentiellement de réparation.

## B. INFORMATIQUE ET ELECTRONIQUE

D. Bergzoll  
(J.M. Dinckel)  
A. Halbwachs

A. Helleboid  
J. Iss  
F. Woehl

### I. INFORMATIQUE

Le laboratoire a poursuivi son équipement en informatique commune.

#### Matériel

Le laboratoire était équipé depuis 1989 d'un réseau Ethernet, avec comme serveur un HP 9000/835 sous UNIX. La charge de cette machine, qui servait à la fois de serveur de réseau et de serveur de calcul, devenant trop élevée, un HP 9000/720 a été rajouté sur le réseau. Il est réservé aux calculs numériques concernant des problèmes de simulation numérique par méthode de Monte-Carlo de processus d'agrégation-fragmentation de systèmes colloïdaux en évolution et des calculs semi-empiriques (Mopac Indo) de propriétés moléculaires, alors que le HP 9000/835 a gardé presque exclusivement une fonction de serveur de réseau et de ressources disques et périphériques.

#### Réseau TCP/IP

Un logiciel réseau (Lan manager /X) permet l'émulation de terminaux graphiques HP, et pour les services communs, l'écriture des résultats d'acquisitions de données réalisées par des PC, directement sur le serveur, pour leur mise en commun en vue de leur exploitation.

#### Divers

- cours Unix pour les chercheurs du laboratoire
- assistance logicielle pour Unix et Dos
- installation de logiciels Unix et Dos (en particulier analyse d'image)
- encadrement d'un stagiaire, élève ingénieur de l'ISEN (réalisation d'un logiciel de représentation graphique en vue de l'exploitation de données d'une expérience de physico-chimie)

### II. ELECTRONIQUE

L'installation du réseau informatique et la réalisation de montages de mise en ligne de systèmes d'acquisition de données ont été poursuivies.

## **Réseau**

Un réseau Appletalk pour microordinateurs Macintosh, connecté au réseau TCP/IP par une passerelle Fastpath, a été réalisé . Ce réseau, implanté dans divers points du laboratoire, est utilisé par les groupes de physico-chimie, structures dynamique des solides et chimie. Des extensions sont envisagées.

## **Instrumentation**

La gestion et l'automatisation des expériences restent notre principale activité.

Les projets suivants ont ainsi été réalisés:

- appareillage de dilatométrie : gestion par micro-ordinateur (réalisation matérielle et logicielle)
- potentiel d'écoulement (mesure des charges de surface) : interfaçage et logiciel d'acquisition
- appareillage de diffusion de lumière aux petits angles : gestion du capteur CCD, motorisation du bras goniométrique
- appareil d'électrophorèse en champ pulsé par biréfringence : réalisation d'un capteur photométrique rapide à diode PIN
- spectromètre RPE : interface entre HP 9000/330 , régulateur thermique et moteurs pas à pas
- spectromètre RMN : système de transfert automatique de fichiers entre le spectromètre et le réseau Ethernet à l'aide d'un serveur PC
- réalisation d'un système d'acquisition multivoie pour électrodes en verre interfacé sur PC
- mise en oeuvre d'un automate programmable Microcontrôle interfacé à un PC par bus IEEE
- pilotage de pousse seringues par PC (matériel et logiciel)
- diffusion de lumière : commande de photogoniomètre par microprocesseur Z80
- carte A/D 16 bits : réalisation et mise en oeuvre sur divers appareillages
- station DSC Perkin Elmer : programme de transfert de données et de traitement
- dosimètre Mettler : interface et programme de mesures

## **Divers**

- maintenance des appareils scientifiques (charge de plus en plus lourde due à leur vieillissement)
- mise en ligne d'un onduleur sur le réseau d'alimentation des mini-ordinateurs
- encadrement de stagiaires : 4 élèves IUT, 2 élèves école ORT (interfaçage entre PC et spectromètre UV-Visible par bus IEEE; pilotage de la commande d'insolence de circuits imprimés par un microprocesseur; gestion et maintenance assistée par ordinateur à l'aide d'une base de données)

## C. ATELIER DE MECANIQUE

**R. Bersinger**<sup>1/2 temps</sup>  
**G. Eichler**<sup>1/2 temps</sup>  
 et longue maladie

**J.P. Gabel**<sup>1/2 temps</sup>  
**R. Hecht**

**A. Fauth**<sup>1/2 temps</sup>  
**F. Finck** resp. atelier

**G. Maennel**  
**P. Martin**<sup>1/2 temps</sup>

Le départ en retraite de 2 mécaniciens au cours des dernières années ainsi que le départ imminent de 3 autres actuellement à mi-temps (l'un en longue maladie) ne sera compensé que très partiellement par le recrutement de 2 jeunes mécaniciens, l'un en 1990 et l'autre, stagiaire, en 1991.

A moyen terme, le départ de 2 autres, déjà à mi-temps, aura pour effet de désorganiser encore davantage la section mécanique dont l'effectif sera réduit à 5 mécaniciens dont 2 ayant 60 et 61 ans.

La diminution progressive de l'effectif initial de 12 mécaniciens plein temps comparé à l'effectif actuel, compromet dramatiquement la transmission du "savoir-faire" des anciens aux rares nouveaux entrants ayant à faire face à des problèmes de polyvalence que les seules technologies et techniques récentes ne sauraient compenser.

Actuellement, l'atelier central n'abrite plus que 4 mécaniciens plein temps et 2 à mi-temps, dont 1 mécanicien plein temps et 1 à mi-temps sont directement associés au travail des équipes.

Les travaux de maintenance, modification, dépannage absorbent notre potentiel au détriment de réalisations plus ambitieuses. La situation est préoccupante car peu motivante pour les mécaniciens et surtout parce qu'elle inhibe largement l'engagement de chercheurs dans des réalisations instrumentales dont les délais d'exécution deviennent prohibitifs.

### Réalisation :

Parmi les réalisations les plus marquantes effectuées ces deux dernières années, on peut citer :

- un appareil d'étirement en dural à axes excentriques auto-bloquants pour tests d'échantillons de polymères souples à l'I.L.L. de Grenoble,
- un dispositif circulaire en PMMA. avec système de refroidissement à circulation d'eau avec brise-flux et comportant un porte-cellule interchangeable d'échantillons de gels pour analyse avec rayon laser,

- installation dans un laboratoire d'une distribution programmable d'azote liquide et d'azote, avec adaptation d'une boîte à gants étanche en PMMA pour unité DSC,
- réalisation d'une série de 12 cellules mâles/femelles en inox à fenêtre mica, ainsi que le porte-cellule, pour analyse de solutions à LURE,
- une série de 10 inserts en alu pour bras HPPEEB pour RMN,
- un réacteur en inox avec vannes d'isolement pour solution en milieu acide H2504 liquide et gazeux à basse pression 12 bars portée à 200°C,
- réalisation d'un tripode en dural H=2,50m à montage anti-vibrations avec ensemble suspendu : plateau porte microscope d'absorption atomique retenu par 3 équipages d'élastiques sur poulies, contre-poids, ainsi qu'une cloche en plomb pour isolation phonique du microscope,
- réalisation d'une platine avec dispositif XYZ en dural pour analyse d'échantillons aux RX,
- construction de racks en tubes profilés pour ensemble réacteur et appareil de traitement des données par informatique.

# **ACTIONS DE FORMATION**



## I. DEA

L'Institut Charles Sadron est le principal laboratoire d'accueil du DEA Physicochimie des Matériaux Macromoléculaires qui comporte trois options :

- Chimie macromoléculaire ( $\approx$  8 étudiants/an)
- Systèmes macromoléculaires ( $\approx$  8 étudiants/an)
- Elaboration et Mise en oeuvre ( $\approx$  15 élèves de l'EAHP)

Le premier trimestre fonctionne en tronc commun. Les étudiants des deux premières options ont vocation à faire une thèse. Les étudiants de l'EAHP effectuent en 2e année un projet de recherche financé par l'Industrie. Celui-ci constitue parfois l'exploration d'une situation complexe permettant de dégager une approche pouvant conduire à un sujet de thèse.

Le laboratoire accueille également quelques stagiaires d'autres DEA :

- (Chimie Physique
- Physique de la Matière et des Matériaux) et du Magistère Matériaux, ainsi que pour des manipulations de courte durée et des mémoires de Maîtrise, des étudiants de 2e année de 2e cycle (Maîtrises de Physique, de Chimie Physique, Magistère).

## II. PARTICIPATION DE CHERCHEURS A DES ENSEIGNEMENTS

- Initiaux (cours et T.D. - modules  $\geq$  12 heures)
- IUT, IPST (G. Meyer, C.R.)
- Maîtrise de Physique, ULP (A. Johner C.R., C. Marques C.R., P. Petit C.R.)
- Maîtrise de Chimie-Physique, ULP (C. Marques C.R.)
- Magistère Matériaux ULP (J.M. Catala C.R., J.J. André D.R.)
- 2e année de l'EHICS ULP (L. Reibel C.R., P. Rempp D.R.)
- DEA de Physico-Chimie des Matériaux Macromoléculaires ULP (G. Hild C.R., R. Varoqui D.R., R. Zana D.R.)
- DEA de Chimie Physique ULP (J.J. André D.R., F. Candau D.R.)
- DEA Physique de la Matière Condensée et des Matériaux ULP (J.J. André D.R.)
- DEA chimie Physique de la Matière Condensée Paris (F. Candau)
- CES de Bromatériaux, Chimie des Polymères (Y. Frère C.R.)

### III. THESES

**Mlle Gabrielle ZIRNHELT (1er Décembre 1989) :**

"Synthèse de résines complexantes pour la rétention sélective des alcalins et alcalino-terreux dans des solutions de terres-rares"

**M. Didier GRAEBLING (21.6.90) :**

"Comportement rhéologique des mélanges de polymères incompatibles à l'état fondu"

**M. Olivier MAUZAC (26.6.90) :**

"Approche locale de la fissuration des polymères choc amorphes"

**Mme Pascale CORPART-MONTI (28.6.90) :**

"Etude cinétique de la polymérisation haute température du méthacrylate de méthyle. Modélisation mathématique"

Jury : G. WEILL, G. CLOUET, J.P. GOBLOT, F. PLA, P. REMPP

FAC n° 843 ICS n° 47

**M. Damaso NAVARRO RODRIGUEZ (26.9.90) :**

"Pyridines et poly-(4-vinylpyridines) quaternisées par des groupes mésogènes. Synthèse, caractérisation et étude de leurs propriétés liquide-cristallines"

Jury : G. WEILL, H. GASPAROUX, Ph. GRAMAIN, C. LOUCHEUX et A. SKOULIOS

FAC n° 888 - ICS n° 48

**M. Ramiro GUERRERO SANTOS (27.9.90) :**

"Synthèse et étude d'amorceurs de polymérisation radicalaire polyoxyéthylène-benzopinacolate. Application à la préparation de copolymères séquencés"

Jury : J. BROSSAS, G. BEINERT, Ph. CHAUMONT, J.E. HERZ, E.MARECHAL

FAC n° 889 - ICS n° 49

**Mme PUJOL née FORTIN Marie-Laure (4.1.91) :**

"Poly(ammonium alcoxydicyanoéthénolates) - une nouvelle classe de poly(zwitterions) hydrophobes : synthèse et propriétés en solution diluée"

Jury : J.F. JOANNY, J.C. GALIN, C. LOUCHEUX, P. REMPP

FAC n° 965 - ICS n° 50

**M. Marc EHRMANN (28.1.91) :**

"Copolymères statistiques zwitterioniques à base d'acrylate de N-butyle"

Jury : G. WEILL, D. FROELICH, J.C. GALIN, A. GUYOT, R. REEB (Rhône-Poulenc)

FAC n° 981 - ICS n° 51

**Mme LAGARDE née GUERIN Florence (22.2.91) :**

"Synthèse d'oligomères télchéliques par polymérisation cationique de l'époxy-1,2-nitro-3-propane"

Jury : J. BROSSAS, E. FRANTA, E. MARECHAL, L. REIBEL, Mme A. SOLLADIE et M. LION (membre invité)

FAC n° 993 - ICS n° 52

**M. FAVIER Pascal (22.3.91) :**

"Préparation et caractérisation de films polymères dopés par des molécules hyperpolarisables en vue de leurs applications en optique non linéaire"

Jury : G. WEILL, Ph. CHAUMONT, G. CLOUET, G. MIGNANI (Rh.P.) et J. ZYSS (CNET)

FAC n° 1003 - ICS n° 53

**M. NOYREZ Pierre (15.4.91) :**

"Structure et morphologie d'alliages de polymères semi-cristallins"

Jury : D. FROELICH, J.M. GLOTIN, B. LOTZ, J.M. MARTIN et J.C. WITTMANN

FAC n° 1016 - ICS n° 54

**M. BENSEBAA Farid (19.6.91) :**

"Diffusion de l'oxygène et dynamique de spin dans les phtalocyanines radicalaires"

Jury : A. SCHMITT, J.J. ANDRE, J.P. BOUCHER, J.P. GERMAIN, H. REISS

FAC n° 1057 - ICS n° 55

**M. MENDES Eduardo (24.6.91) :**

"Etude par diffusion des neutrons aux petits angles de la structure des gels de polymères"

Jury : G. WEILL, J. BASTIDE, H. BENOÎT, P.G. DE GENNES, L. LEIBLER, F. BOUE

FAC n° 1062 - ICS n° 56

**M. HAKIKI Abdelkrim (25.6.91) :**

"Synthèse, caractérisation et gélification de polystyrènes fonctionnels. Etude en phase pré-gel et relation avec la structure et les propriétés des réseaux"

Jury : A. SCHMITT, J. BASTIDE, J. CANDAU, J.E. HERZ, L. LEIBLER

FAC n° 1064 - ICS n° 57

**M. CORPART Jean-Marc (3.7.91) :**

"Copolymères statistiques à caractère ampholytique : synthèse en microémulsion. Structure et propriétés en solution aqueuse"

Jury : J.F. JOANNY, F. CANDAU, A. GUYOT et J.C. ROBINET

FAC n° 1070 - ICS n° 58

**Mlle MOUGIN Nathalie (17.7.91) :**

"Contribution à l'étude mécanistique de la polymérisation des lactames. Application à la synthèse de copolymères en bloc : polydiméthysiloxane-polyamide"

Jury : P. SIGWALT, G. SOLLADIE, F. LEISING, Y. GNANOU, P. REMPP

FAC n° 1087 - ICS n° 59

**M. HILL Alain (23.9.91) :**

"Synthèse, caractérisation et propriétés de polyacrylamides s'associant par interactions hydrophobes"

Jury : M. LAMBLA, R. AUDEBERT, Mme F. CANDAU, G. CHAUVETEAU, J. SELB

FAC n° 1101 - ICS n° 60

**M. ELAISSARI Abdel Hamid (2.10.91) :**

"Propriétés des structures polymères instables réalisées par adsorption de polyélectrolytes à l'interface solide-liquide. Etude des processus d'agrégation colloïdale"

Jury : A. SCHMITT R. AUDEBERT, A. GUYOT, R. JULLIEN, E. PEFFERKORN, R. VAROQUI

FAC n° 1111 - ICS n° 61

**M. MAYER Pascal (18.10.91) :**

"Dynamique de l'ADN pendant l'électrophorèse en champ pulsé. Développement d'un appareillage automatisé de mesure de la biréfringence électrique sur gel. Etude expérimentale de la dynamique de l'ADN pendant l'électrophorèse en champ pulsé"

Jury : G. WEILL, M. DAUNE, J.L. MANDEL, J. STURM et J.L. VIOVY

FAC n° 1124 - ICS n° 62

**M. Khalid EL BRAHMI (5.11.91) :**

"Etude des propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses de copolymères acrylamide-acide acrylique en présence d'ions chrome (III)"

Jury : A. SCHMITT, Mme M. DEBATTY, Mlle D. DUPUIS, Mme J. FRANCOIS et M. RAWISO

FAC n° 1140 - ICS n° 63

**M. Mohamed BENRRAOU (5.12.91) :**

"Contribution à l'étude des interactions polymères (Acide maléique-co-alkylvinyléther) - tensioactifs cationiques en solution aqueuse"

Jury : P. CHARTIER, B. BRUN, P. JOST, R. VAROQUI, R. ZANA

FAC n° 1164 - ICS n° 64

**M. Didier COCHIN (6.12.91) :**

"Polymérisation de tensioactifs sous forme micellaire : Etude du mécanisme et caractérisation des systèmes avant et après polymérisation"

Jury : C. WIPPLER, Mme F. CANDAU, D. CHARMOT, Ch. TONDRE et R. ZANA

FAC n° 1167 - ICS n° 65

**M. Ming-Kun SHI (16.12.91) :**

"Processus de la modification des polymères par plasmas froids : Etude comparative de surfaces modèles"

Jury : J. BROSSAS, P. BERTRAND, Mme F. CLOUET, P. LEPRINCE et Y. SEGUI

**M. André MAYER (23.1.92) :**

"Influence des procédés de synthèse en émulsion sur les propriétés adhésives de copolymères acryliques"

Jury : ?

**M. Charles BENGONDO MESSANGA (24.2.92) :**

"Synthèse modélisée de polymères adsorbables hydrosolubles, inhibiteurs de la dissolution des hydroxyapatites et à action prophylactique contre la carie dentaire"

**Mlle E. LUTANIE (25.2.92) :**

"Etude de l'adsorption d'immunoglobulines G sur la silice"

Jury : R.M. FRANK, B. SEBILLE, A. SCHMITT, P. SCHAAF, J.C. VOEGEL

**M. Mostapha BOUSMINA (4.3.92) :**

"Etude des corrélations entre la morphologie et les propriétés rhéologiques linéaires et non linéaires de mélanges de polymères incompatibles à l'état fondu"

Jury : D. FROELICH, J.P. MONTFORT, M.H. WAGNER, J.C. ROBINET et R. MULLER

**M. Nouredine LALEM (4.6.92) :**

"Etude de la structure et de la dynamique de microémulsions inverses"

Jury : M. J.F. BIELLMANN, J. LANG, Mme C. TAUPIN, G. WEILL et R. ZANA

#### IV. STAGES DE FORMATION

FENT Fabien chez F. WOEHL 13.5. au 28.6.91 (IUT Univ. Haute-Alsace, Mulhouse)  
 FREDEZ Thierry " " " "  
 DAHAN Georges " 2.5. au 20.7.91 (IUT Louis-Pasteur Schiltigheim)  
 Mlle CORET Sophie chez P. LUTZ (stage ULP du 19.8. au 28.9.91)  
 KADRI chez G. FRIEDMANN, (labo de M. BELBACHIR, Algérie du 1.9. au 31.10.91)  
 Mlle PORCHERON Carine chez M. KEYSER 30.3. au 6.6.92 (Inst. Agricole et Alimentaire  
 Lille)  
 GOLLY Jean-Philippe } (IUT Univ. Haute-Alsace, Mulhouse) chez F. WOEHL  
 D'ANGELO L. } 4.5. au 26.6.92  
 AZOULAY Elie 18.5. au 26.6.92 (ORT Strasbourg) "  
 KARMANN Jérôme } 1.6. au 10.7.92 ( IUT Strasbourg-Sud)  
 Mlle NUNIGE Sandra } chez Ph. DEJARDIN  
 MAETZ Yvan 1.6. au 10.7.92 (IUT Strasbourg-Sud) chez J. HERZ  
 HELLEBOID Yann (I.S.E.N., Lille) 1 AU 24.7. et du 10 au 14.8.92 chez F. WOEHL

#### V. FORMATION PERMANENTE

Aucun stage spécialisé dans le domaine des Polymères n'a été organisé par l'ICS.

Les chercheurs du laboratoire contribuent régulièrement aux stages organisés par la Formation Permanente du CNRS et le Département de Formation Permanente de l'ULP.

- Polymérisation en émulsion (T. Pith I.R.)
- RMN (B. Meurer C.R.)

et à un ensemble de formation dans le domaine de la microinformatique et du traitement de texte (P. Chaumont C.R.)

**RELATIONS INDUSTRIELLES  
ET VALORISATION**

## I. CONTRATS

[Sont portés les contrats gérés par le CNRS ou l'ULP en cours d'exécution en 89-90-91-92. La convention liant le CNRS et l'ULP prévoit que l'EAHP peut faire gérer et exécuter des contrats hors de l'ICS. Ils ne figurent pas sur cette liste. Pour respecter la confidentialité due à nos partenaires seul le domaine du contrat est mentionné et pas ses objectifs détaillés.]

**ATOCHEM (LADEVEZE) :** "Mise en route des logiciels BIOSYM (station de travail SILICON-GRAPHICS)

**ATOCHEM (LOTZ-WITTMANN) :** "Structure et morphologie d'alliages de polymères semi-cristallins" **239 KF**

**CNRS (950 242) (F. CLOUET) :** "GRECO 57" 1989 : **25 KF**

**CNRS (951 022/07) (VAROQUI) :** "AVENANT ARC "FLOCCULATION" **415 KF** (01.86 au 05.90)

**CNRS (951 022/08) (PICOT-MULLER) :** "ASP Rhéologie des polymères fondus" **120KF**

**CNRS (951 022/09) (F. CLOUET) :** "AI "FILIERE ELECTRONIQUE" **65.9 KF** (03 au 12.89)

**CNRS (951 027) (CANDAU) :** ARTEP "Synthèse et caractérisation de polymères hydrosolubles de grande masse moléculaire susceptibles de s'associer en solutions par interactions hydrophobes" **265 KF** (05.88 au 04.90)

**CNRS (951 028) (MULLER):** "ATP Rhéologie des polymères" **100 KF**

**CEE (REMPP) :** "Etude de copolymères en solution et à l'état solide - Influence de l'histoire de l'échantillon sur les propriétés mécaniques de celui-ci" **70 KF** (11.86 au 04.90)

**CEE (JOANNY) :** Contrat d'allocation de recherche : "Mécanique statistique des polymères en solution, élasticité des gels, propriétés interfaciales" **34.111 ECUS (KF REMUNERATIONS)** (1.11.89 pour un an)

**CDF (SCHIRRER-WIPPLER) :** "Etude par interférométrie et dilatométrie des modes de rupture des polymères renforcés résistants au choc" **587 KF** (**188 KF REMUNERATIONS**) (07.87 au 08.90)

**DRET (G. CLOUET) :** "Préparation et caractérisation de films minces en polymères dopés de molécules hyperpolarisables en vue de leurs applications en optique non linéaire" **148 KF** (**146 KF REMUNERATIONS**) (12.88 au 11.89)

**DRET (BROSSAS-FRIEDMANN) :** "Synthèse de liants" **317 KF** (12.88 au 11.89)

**DRET (BROSSAS-FRANTA) : "Synthèse de nouveaux liants" 221 KF (11.88 au 10.89)**

**FONDATION EUROPEENNE DE LA SCIENCE (WEILL-ROTH) : "Mise à disposition de J.P.ROTH" 476 KF (01.87 au 12.89 + prol. ult.)**

**GAZ DE FRANCE (WEILL-PIXA) : "Etude de l'évolution structurale dans le temps des polyéthylènes utilisés pour les tubes de distribution de gaz" 88.8 KF (01.89 au 12.90)**

**GRL (SNEA) (J.FRANCOIS-SARAZIN) : "Etude des interactions tensioactifs/scléroglycane en solution aqueuse" 313 KF (09.86 au 09.89)**

**HOSPAL (DEJARDIN) : "Modulation des propriétés de perméabilité et de biocompatibilité des membranes et/ou fibres creuses utilisées en circulation extracorporelle" 200 KF (88 KF REMUNERATIONS) (01 au 12.89, prolongé jusqu'en Déc. 1992)**

**IFP (WITTMANN) : "Transfert de technologie en préparation de coupes minces et en caractérisation des polymères par microscopie électronique à transmission" 98 KF (03.88 au 02.89)**

**INSERM (SCHMITT) : "Application de la réflectométrie à deux processus interfaciaux d'intérêt biologique : réaction antigène/anticorps et dissolution de l'émail dentaire" KF (1.7.89 au 30.6.92)**

**MONSANTO (BROSSAS-CATALA) : "AVENANT : Synthèse d'additifs macromoléculaires" 508 KF (163 KF REMUNERATIONS) (01.88 au 02.90)**

**MRES 86 JO 328 (WEILL/STURM) : "Etude de l'électrophorèse sur gel de polyélectrolytes" 165.2 KF (16.5 REMUNERATIONS) (08.86 au 08.89)**

**MRT 88 A 1088 (WEILL/MULLER) : "Rhéologie pour la transformation des polymères fondus" (contrat global accordé à la 11ème Circons. Grenoble) transfert de crédits : 190 KF (12.88 au 12.91)**

**MRT 88 T 0492 (ANDRE) : "Matériaux moléculaires pour l'électronique" 40 KF (09.88 au 09.90)**

**NORSOLOR (G. CLOUET) : "Réalisation de co et terpolymères/ (méthacryliques)" 180 KF (07.86 au 06.89)**

**NORSOLOR (CANDAU) : "Polymérisation en microémulsion inverse" 235 KF (10.88 au 09.91)**

**NORSOLOR (G. CLOUET) : "Préparation de polymères multiséquencés et téléchéliques" 240 KF (10.88 au 09.91)**

**NORSOLOR (F. CLOUET/J. FRANCOIS) : "Etude du comportement en solution aqueuse des polyuréthanes oxyéthylénés" 156.4 KF (01.89 au 12.90)**

**NORSOLOR (G. CLOUET) : "Synthèse et caractérisation de copolymères séquencés" 39.1 KF (09.89 au 02.90)**

**NOVACEL (87/910/027 ULP) (LAMBLA) : "Synthèse de polymères adhésifs" 232.5 KF (01.87 au 01.90)**



- RHONE POULENC CHIMIE (G. CLOUET) : "Synthèse de 2 copolymères modèles" 250 KF (REMUNERATIONS env. 130 KF) (1.12.89 au 30.11.90)**
- RHONE POULENC RECHERCHES (J. MARCHAL) : " Additifs pour polymères" 161 KF (09.86 au 08.89)**
- RHONE POULENC (GRAMAIN) : "Synthèse de résines complexantes éthers-couronnes" 161 KF (10.86 au 09.89)**
- RHONE POULENC (ZANA) : "Analyses de tensio-actifs dans des milieux complexes" 137 KF (74 KF REMUNERATIONS) (09.87 au 12.89)**
- RHONE POULENC INTERSERVICES (J.C. GALIN) : "Copolymères zwitterioniques" 161 KF (09.87 au 08.90)**
- ROHM - HAAS (Z. GALLOT) : "Caractérisation des polymères au moyen de la GPC, de la dispersion de lumière et de la viscosité" 117 KF (08.88 au 12.90)**
- RHONE POULENC INTERSERVICES (REMP-HERZ) : "Synthèse et étude de copolymères séquencés et greffés" 176 KF (09.88 au 08.91)**
- RHONE POULENC CHIMIE (ZANA/CANAU) : contrat de thèse "Copolymérisation des monomères tensioactifs" 176 KF (09.88 au 08.91)**
- THOMSON (LOTZ-WITTMANN): "Elaboration et caractérisation de couches minces de copolymères ferroélectriques" 103 KF (30 KF REMUNERATIONS) (02.87 au 02.90)**
- SAINT-GOBAIN (F. CLOUET) : "Utilisation de plasmas pour la modification de la surface, du verre" (1.11.89-30.9.91) (78.6 KF)**
- RHONE POULENC CHIMIE (G. CLOUET) : "Copolymères séquencés" ... (244 KF) (1.12.89 au 30.11.90)**
- RHONE POULENC CHIMIE (G. CLOUET) : contrat accompagnement thèse D. Kayser : "Elaboration de copolymères blocs séquencés par la voie "inertferter"" 29 KF/6 mois (1.10.89 au 30.9.92)**
- ROQUETTE (J. FRANCOIS) : "Méthode de détermination des masses moléculaires des polysaccharides" 73.2 KF (1.1.90 au 30.6.90)**
- RHONE POULENC INTERSERVICES (G. CLOUET) : "Etude de nouveaux composés organiques" 269 KF (15.9.88 au 14.9.90)**
- DRET (BROSSAS, FRANTA, REIBEL) : "Synthèse de nouveaux liants" 244 KF (1.3.90 au 28.2.91)**
- RHONE POULENC INTERSERVICES (JOANNY) : contrat accompagnement thèse F. ROBY "Thermodynamique des mélanges de polymères" 29.2 KF/6 mois (1.9.89 au 31.8.92)**
- CEB-ETCA (GALIN/LAMBLA/PITH) : "Synthèse et caractérisation de copolymères d'esters méthacryliques" (sous forme de commande de travaux) 97.6 KF (1 mois)**

**ROQUETTE (J. FRANCOIS) :** "Méthode de détermination des masses moléculaires des polysaccharides" **48.8 KF** (1.10.90 au 31.3.91)

**ESSILOR (G. MEYER) :** "Réseaux polymères interpénétrés" **305.9 KF** (19.10.90 au 18.10.91)

**RHONE POULENC RECHERCHES (G. CLOUET) :** "Synthèse de charges greffées et de polymères amphiphiles" **68.3 KF** (1.9.90 au 31.8.91)

**IFP (J. FRANCOIS) :** "Caractérisation par diffusion des neutrons aux petits angles de polymère type scléroglycane" (**78 KF REMUNERATIONS**) (1.1.90 au 31.12.90)

**CCE/MPI (B. FRANCOIS) :** "Highly oriented highly conducting polymers -a new class of electroactive materials" (Acronym : HICOPOL) (**1366.4 KF**) (1.1.91 au 31.12.94)

**RHONE POULENC CHIMIE (HOLL) :** "Copolymérisation en émulsion des monomères zwitterioniques" (**878 KF (REMUNERATIONS)**) (1.10.90 au 30.9.93)

**ROQUETTE (J. FRANCOIS) :** "Caractérisation d'échantillons"... (**62 KF**) (03.91 au 08.91)

**SOFRAPO COMMERCIALE (LOTZ) :** "Etude thermique et morphologique du PEBDL" (**156KF**) (11.90 AU 10.91)

**IFP (PEFFERKORN) :** "Stabilisation de colloïdes modèles par adsorption de hauts polymères" (**78 KF**) (10.90 au 12.90 = 2 mois)

**BIOMERIEUX (SCHAAF) :** "Etude de l'adsorption de molécules biologiques sur des particules de latex" (**78 KF**) (01.91 au 12.93)

**DRET (ANDRE) :** "Dynamique de spins dans les semi-conducteurs moléculaires dérivés de la phtalocyanine. RPE pulsée." (**341 KF**) (06.91 au 06.93)

**GRL (ATOCEM) (G. CLOUET) :** "Polymérisation masse du méthacrylate de méthyle. Obtention de données cinétiques en présence de divers promoteurs" (**413.4 KF**) (1.6.91 au 31.12.92)

**GRL (ELF AQUITAINE) (CATALA) :** "Ignifugation de polymères vinyliques" (**390.4 KF**) (1.1.91 au 31.12.92)

**THOMSON SINTRA ACTIVITES SOUS-MARINES (B. FRANCOIS/Cl. MATHIS) :** "Préparation échantillons de polymères conducteurs de l'électricité et de la chaleur" (**205.7 KF**) (1.1.91 au 31.12.91)

**ETCA/CEB/DPN (G. CLOUET) :** "Application des polymères à la protection de la vue contre les effets lumino-thermiques" (18.9.91 au 17.9.93) (**723.6 KF**)

**CEE (JOANNY) :** "Electrostatic interactions in micellar systems" (1.10.91 au 30.9.92) (**177.8 KF**)

**CEE (GRAMAIN) :** "Side-chain liquid crystalline polysalts with polysiloxane backbone. Synthesis, structural study and conductive properties" (1.1.92 au 31.12.93) (**504.7 KF**)

**THOMSON-CSF (Brite/Euram) (WITTMANN/LOTZ) :** "Ferroelectric polymer and composite sensors and transducers" (17.9.91 au ?) (478 KF)

**GRL (BENOIT) :** "Conseil "Physicochimie des Polymères" (1.4.91 au 31.3.93) (9.5 KF)

**ATOCHEM (CANDAU) :** "Synthese en microémulsion de terpolymères polyampholytes et étude de leurs propriétés" (1.10.91 au 30.9.94) (229.4 KF)

**L'OREAL (GRAMAIN) :** "Effet protecteur de polymères hydrosolubles" (1.12.91 au 30.11.94) (903.4 KF)

**IFP (PEFFERKORN) :** "Stabilisation de suspensions d'alumine par adsorption de polymères" (1.10.91 au 31.12.91 = 3 mois) (47.8 KF)

**SNEA (LANG) :** "Etude de la coalescence de latex acryliques, déposés sur des surfaces" (1.2.92 au 31.1.94) (286.8 KF)

**CEE (SCHAAF) :** "Optical and statistical properties of colloidal systems, in particular latices, at or near surfaces" (1.1.92 au 31.12.94) (996.1 KF)

**ELF ATOCHEM (G. CLOUET) :** "Synthèse de PMMA choc" (1.2.92 au 31.1.95) (229.4 KF)

**ELF ATOCHEM (J. FRANCOIS) :** "Etude de la complexation des métaux lourds par des polymères" (1.1.92 au 31.12.92) (95.6 KF)

**ROQUETTE (J. FRANCOIS) :** "Détermination des masses moléculaires en poids et en nombre ainsi que de la viscosité intrinsèque" (1.1.92 au 30.6.92) (66.9 KF)

**CEE (Z. GALLOT) :** "Characterization of homopolymers and copolymers by size Exclusion Chromatography" (15.2.92 au 15.8.92) (32.5 KF)

**RHONE POULENC CHIMIE (G. CLOUET) :** "Synthèse de polymères séquencés" (17.2.92 au 16.2.93) (191.2 KF)

**INRA (MRT) (WITTMANN) :** "Etude de l'influence de la pénétration des constituants d'aliments dans les plastiques, sur la compatibilité entre les plastiques et les aliments" (16.11.90 au 16.11.92) (108 KF)

**GORSE (MRT) (CATALA) :** "Ignifugation de polymères vinyliques à l'aide d'additifs non halogénés" (22.4.92 au 21.4.93) (104.7 KF)

**IFP (RAWISO) :** "Caractérisation par diffusion de polymère type scléroglycane de masse moléculaire variable" (1.1.92 au 31.12.92) (76.4 KF)

**PPG (CANDAU) :** "Préparation et étude des propriétés des polymères associatifs obtenus par copolymérisation radicalaire" (10.10.91 au 9.10.94) (90 KF)

## II. LISTE DES BREVETS

### Avril 1990 à avril 1992

#### - Déjà parus dans le rapport précédent, mais étendus à d'autres pays :

"Polymères à groupements disulfure de thiurame et leur préparation"

G. CLOUET (Brevet Français Fr 2,651,781 - 14.9.89 -)

Brevet Européen : EP. 418-118 (Novembre 1990)

"Disulfure de thiurame greffé polydiorganosiloxane et son utilisation lors de la polymérisation radicalaire de monomères vinyliques"

G. CLOUET (Brevet Français 89.13056 - 2.10.89 -)

Brevet Européen : EP. 90420418.7 (Octobre 1990)

"Polymères à fonctions disulfure de thiurame pendantes, leur fabrication et leur application à la fabrication de copolymères greffés"

G. CLOUET (Brevet Français 89.13706 -19.10.89- et 91.400928 -5.4.91-)

Brevet Européen : EP. 424-208 (Novembre 1990)

Ces 3 brevets sont étendus à 14 pays :

AT-BE-CH-DE-DK-ES-FR-GB-GR-IT-LI-LU-NL-SE

"Nouveaux disulfures de thiurame à groupements époxy, leur préparation et leur utilisation dans la polymérisation"

G. CLOUET (Brevet Français 2,653,433 - 19.10.89 -)

Brevet : Europe, USA, Canada, Corée et Japon, PCT WO 91/05779

"Polyuréthanes comportant des séquences vinyliques, leur procédé et leur application à la formulation de peintures"

G. CLOUET (Brevet Français 2,653,435 - Octobre 89 -)

Brevet : Europe, USA, Canada, Corée et Japon, PCT WO 91/05767

#### - Nouveaux brevets déposés :

"Copolymère séquencé polydiorganosiloxane/disulfure de bis (carbamyle di-N-substitué), sa préparation et son utilisation dans la polymérisation de monomères vinyliques"

G. CLOUET, D. KAYSER, F. LEISING (CRC)

Brevet français 91 09965 date dépôt 30.07.91

"Polymères à groupements disulfure de xanthate et leurs procédés de préparation"

G. CLOUET, P. CORPART, D. CHARMOT

Brevet Français : 91 13082 (23.10.91)

"Polymères vinyliques obtenus par réaction d'un polymère diisocyanate avec un diépoxy, diacide, anhydride-acide ou une diamine"

G. CLOUET

Brevet Français 92 04776 (17.4.92)

Cray-Valley Total

"Perfectionnement aux verres optiques constitués d'un réseau de polymère polyallylique et application de ces verres à l'optique ophtalmique"

**S. DERROUGH, G. MEYER et J.M. WIDMAIER/ESSILOR INTERNATIONAL Cie Gal Optique**

Brevet Français n° 91 03776 (28.3.91)

"Procédé pour l'obtention de polyamides-imides semi-ordonnés"

**M. LAMBLA, P. MICHAUD et J. RUSSO**

Brevet Français n° 90 06537 (1990)

"Compositions thermoformables" \*

**G. FLECHE, S. GOSSET, M. LAMBLA**

Brevet Français n° 91 01120 (1991)

"Polypropylène modifié bromé à cristallinité contrôlée, son procédé de fabrication et son utilisation comme agent de collage" \*

**J.J. FLAT, M. LAMBLA**

Brevet Français n° 91 11846 (1991)

**RELATIONS ET COLLABORATIONS  
SCIENTIFIQUES**

## **I. RELATIONS INTERNATIONALES (Juin 1990 à Mai 1992)**

- 8th Intern. Symposium "Surfactants in solutions", Gainesville, USA, Juin 1990 (S. BIGGS, J. FRANCOIS, Y. HOLL, C. STRASSER, R. ZANA)
- Colloque "64th Colloid Surface Science", Philadelphie, USA, Juin 1990 (F. CANDAU, J. SELB)
- Journées Franco-canadiennes, Congrès IUPAC 33ème Symposium sur les Macromolécules, Montréal, Canada, Juillet 1990 (J. BROSSAS G. CLOUET, Ph. CHAUMONT, P. CORPART, Y. GALLOT, Z. GALLOT, Y. HOLL, B. LOTZ, F. SCHOSSELER, R. VAROQUI, J.C. WITTMANN)
- 3rd European Symposium on Polymer Blends, Cambridge, Juillet 1990 (J.M. WIDMAIER, R. SCHIRRER)
- Gordon Conference "Chemistry at interfaces", New-London, USA, Juillet 1990 (F. CANDAU)
- 9ème Symposium International de Chimie Organosilicon, Edinburgh, Grande-Bretagne, Juillet 1990 (H. HERZ)
- European Research Conference "Colloides and Interfaces : polyelectrolytes", Maria Laach, Allemagne, Septembre 1990 (J. STURM, G. WEILL)
- "4th European and interface Society Conference" Trends in colloid and interface science, Catanzaro, Italie, Septembre 1990 (F. CANDAU)
- Congrès "Intern. Association for dental research", Berne, Suisse, Septembre 1990 (Ph. GRAMAIN)
- Congrès "Polymers in Medecine", Riva del Garda, Italie, Septembre 1990 (Ph. DEJARDIN)
- Conférence internationale sur la science et la technologie des métaux synthétiques, Tübingen, Allemagne, Septembre 1990 (B. FRANCOIS, C. MATHIS, R. NUFFER)
- 3ème Symposium de l'European Polymer Federation, Sorrente, Italie, Septembre 1990 (E. FRANTA, J.C. GALIN, M. GALIN)
- Conference Complex fluids (polymères cristaux liquides, etc..., Volterra, Italie, Septembre 1990 (P. HIGGS, J.F. JOANNY)
- Hamburg Macromolecular Symposium on Structure in Polymers with Special Properties, HAMBURG (RFA) Septembre 1990 (R. PIXA, T. STERZYNSKI)
- 2ème Symposium Latino-américain sur les Polymères, Guadalajara, Mexique, Octobre 1990 (G. MEYER, R. NAVARRO-SANTOS)
- Congrès Supramolecular fluids such as colloidal dispersions, Amsterdam, Pays-Bas, Octobre 1990 (C. MARQUES)
- Symposium "How to improve the doughiness of polymers and composites", Yamagata, Japon, Octobre 1990 (R. SCHIRRER)

- Réunion "Functional and polymeric surfactants", Londres, Grande-Bretagne, Decembre 1990 (R. ZANA)
- Gordon Research Conferences Polymer-West, Ventura, USA, Janvier 1991 (J.C. WITTMANN)
- Colloque IUPAC "Polymer 91", Melbourne, Australie, Février 1991 (F. CANDAU, R. ZANA)
- Congrès "Polymer Networks : synthesis, structure and properties", Moscou, Russie, Avril 1991 (J. BASTIDE, Y. GNANOU, P. REMPP, J.M. WIDMAIER)
- Symposium "Interaction between biological components and interfaces", Atlanta, USA, Avril 1991 (Ph. DEJARDIN, P. SCHAAF)
- 7th Annual Meeting - PPS (Polymer Processing Society), Hamilton (Canada) Avril 1991 (C. WIPPLER, R. MULLER)
- 8th International Conference : deformation field and fracture of polymers, Cambridge, Grande-Bretagne, Avril 1991 (R. SCHIRRER)
- Colloque franco-algérien sur les Polymères, Tlemcen, Algérie, Avril 1991 (J. FRANCOIS, R. SCHIRRER)
- The Dielectric Society Conference 91 "Relaxation, charge injection and charge transport", Canterbury, Grande-Bretagne, Avril 1991 (E. MARCHAL)
- Funktions- une Struktur-Materialien, Bayreuth, Allemagne, Avril 1991 (R. PIXA)
- 31st Moretonhampstead Conference "Order and assembly polymer systems", Moretonhampstead, Grande-Bretagne, Avril/Mai 1991 (Ph. GRAMAIN)
- 13th International Conference on the advances in the stabilization and degradation of polymers, Lucerne, Suisse, Mai 1991 (C. CROUZET, J. MARCHAL)
- Conférence de Taniguchi, Kyoto, Japon, Mai 1991 (E. FRANTA)
- Symposium Bruno Zimm, San Diego, USA, Mai 1991 (Ph. DEJARDIN)
- EPS Meeting on Solidification processes, Stockholm, Suède, Mai 1991 (B. LOTZ, A. THIERRY)
- Colloque Tethered chains 1, Minneapolis, USA, Mai/juin 1991 (J.F. JOANNY, C. MARQUES)
- Symposium on the science of polymer surfactants, Minneapolis, USA, Mai 1991 (E. PEFFERKORN, R. ZANA)
- Colloque European Macromolecular Club, Uppsala, Suède, Juin 1991 (H. BENOIT, M. DUVAL)
- 8th Bratislava Conference on Polymers", Bratislava, Tchécoslovaquie, Juin 1991 (B. FRANCOIS, J. FRANCOIS, D. SARAZIN)
- Symposium "Forces between surfaces", Utrecht, Pays-Bas, Juin 1991 (A. JOHNER)
- Gordon Research Conference" New London, USA, Juillet 1991 (Y. GNANOU)



- Symposium sur les Microscopes à champ proche, Interlaken, Suisse, Août 1991 (J. LANG) -  
Symposium International sur les polymérisations ioniques, Balatonfured, Hongrie, Août 1991  
(L. REIBEL, P. REMPP)
- 4th Chemical Congress of North America : Symp. on interpenetrating Polymer Networks,  
New-York, Août 1991 (G. MEYER, J.M. WIDMAIER)
- Colloque "Applications of scattering methods to the dynamics of polymer systems",  
Heraklion, Crète, Septembre 1991 (J. BASTIDE, M. DUVAL)
- Colloque E.C.I.S., Mayence, Allemagne, Septembre 1991 (S. STOLL, R. ZANA)
- 4ème symposium international "Colloid and Molecular electrooptics" Varna, Bulgarie,  
Septembre 1991 (R. VAROQUI)
- PPS European Regional Meeting, Palerme (Italie) Septembre 1992 (C. WIPPLER)
- 7th Intern. Symposium on Electrets (ISE 7), Berlin, Allemagne, Septembre 1991  
(E. MARCHAL)
- International Conference on Magnetism, Edinburgh, Grande-Bretagne,  
Septembre 1991 (Ph. TUREK)
- International GPC Symposium, San Francisco, USA, Octobre 1991 (Z. GALLOT)
- Colloque "Polymeric Microspheres", Tokyo, Japon, Novembre 1991 (F. CANDAU)
- 40th SPSJ Symposium on Macromolecules, Okayama, Japon, Novembre 1991  
(F. CANDAU)
- Colloque "Dégradation et stabilisation des polyéthers et polyoléfines", Brno,  
Tchécoslovaquie, Novembre 1991 (J. MARCHAL)
- Conference Materials Research Society, Boston, USA, Décembre 1991 (J. BASTIDE, B.  
LOTZ)
- 4. Berliner Polymeren-Tage, BERLIN (Allemagne) 1991 (T. STERZYNSKI)
- Colloque de Chimie Macromoléculaire, Fribourg, Allemagne, Février 1992 (P. LUTZ)
- Second International Conference on Adhesion and Surface Analysis, Loughborough Univ. of  
Technology, Grande-Bretagne, Avril 1992 (Y. HOLL)
- 8th Annual Meeting - PPS (Polymer Processing Society), New-Dehli (Inde) Avril 1992  
(M. LAMBLA, C. WIPPLER, T. STERZYNSKI)
- 32ème Conference du High Polymer Research Group, Moretonhampstead, Grande-Bretagne,  
Avril/Mai 1992 (P. REMPP)
- 2ème Congrès ACS, San Francisco, USA, Avril 1992 (G. CLOUET, R. VAROQUI)
- Colloque Européen ESIS, Les Diablerets, Suisse, Mai 1992 (R. SCHIRRER)

-----

## II. COLLOQUE ORGANISE PAR L'ICS

"Polymer Thermodynamics and Radiation Scattering" en l'honneur de Monsieur Henri BENOIT, Professeur Emérite ULP, ancien Directeur du C.R.M. (30.09 au 1er.10.1991)

## III. SEMINAIRES

de Juin 1990 à Juin 1992

**Dr. Anne PADIAS**, Université d'Arizona, Tucson, USA :  
"Novel designs for non-linear optics and piezoelectric polymers"

**Prof. K. MATYJASZEWSKI**, Université Carnegie Mellon, Pittsburgh, USA :  
"Mechanistic and synthetic aspects of polysilanes preparation"

**Prof. J. Mc GRATH**, Virginia Polytechnic Institute and State University Blacksburg, USA :  
"Synthesis and characterization of thermoplastic polyimide copolymers and their blends with other engineering copolymers"

**Prof. R. STADLER**, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Organische Chemie, RFA :  
"Thermoreversible networks by cooperative hydrogen bound cluster formation"

**Prof. Baotong Huang et Prof. Zhiliu Feng**, Institut de Chimie Appliquée de Changchun (Chine) :  
"Compatibility of VLDPE with other polyethylenes. PE blends phase diagram by Raman spectroscopy"

**Prof. M.V. VOLKENSTEIN**, Institut de Biologie Moléculaire de Moscou (URSS):  
"Electronic conformational interactions on polymers"

**Prof. R. BRUINSMA**, University of California, Department of Physics, Los Angeles (USA) :  
"Living polymers in flow"

**Prof. J. LEONARD**, Université du Québec, Canada :  
"Thermodynamique de cyclisation"

**Dr. M. RUBINSTEIN**, Sté KODAK, Rochester, (USA) :  
"Two parameters scaling for polymer solutions"

**Dr. T.E. LONG**, Laboratoire Central de la Cie EASTMAN KODAK, Rochester (USA) :  
"Synthesis and characterization of well-defined star polymers via a controlled sol-gel process"

**Dr. F. TANAKA**, University of Cambridge, Dept of Physics Cavendish Laboratory (G.B.) :  
"Phase behavior of associating polymer solutions"

**Dr. J. LAIZEROWICZ**, Laboratoire de Spectroscopie Physique, Université de Grenoble I :  
"Polymères ferroélectriques"

**Dr. K. ZHULIMA**, Institute of Macromolecular Compounds of the Academy of Sciences, Leningrad (URSS) :  
"The theory of supermolecular structures forming in melts and solutions of block copolymers"

**M. M. DELSANTI**, Institut Le Bel, Laboratoire de Spectroscopie et Imagerie Ultrasonore, Strasbourg :

"Conformation de polymères branchés obtenus par polycondensation"

**Dr. G.P. HELLMANN**, Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt (RFA) :

"Blends with block copolymers"

**Dr. P. AUROY**, centre de recherches Léon-Brillouin, Saclay, :

"Couches de polymères greffés : réalisation, structures et applications"

**Dr. Scott MILNER**, Exxon Res. & Eng. Co., Annandale, N.J. USA :

"Entangled polymer solutions in shear flows"

**Dr. J. Edwards GLASS**, North Dakota State University, Polymers and Coatings Dept., Fargo, N.D., USA :

"Insights into the mechanics of associative thickener influences on dispersion rheology"

**Prof. W. BURCHARD**, Institute of Macromolecular Chemistry, University of Freiburg, Allemagne :

"How universally applicable is percolation theory ? In water crosslinked polyallylamine"

**Dr. Béla IVAN**, Institute of Polymer Science, The University of Akron, USA:

"Functionalization in living carbocationic polymerization and synthesis and characterization of amphiphilic networks"

**Prof. A. SILBERBERG**, The Weizmann Institute of Sciences, Rehovot, Israël : "Effect of gel layers on the inside of porous tubes on transport along and across the tube wall"

**Dr. J.L. HARDEN**, University of California, Santa Barbara, USA

"Kinetics of interface formation between weakly incompatible polymer blends"

**Prof. M. DOI**, Université de Nagoya, Japon :

"Phase transition of polymers in flow field"

**M. GACOUGNOLLE**, E.N.S.M.A., Poitiers :

"Le fluage non-linéaire des polymères"

**M. COHEN-STUART**, Agricultural University of Wageningen, Pays-Bas :

"Kinetics of adsorption and exchange of polymers in a stagnation point flow"

**M. D. BEDEAUX**, University of Leiden, Pays-Bas :

"The optical properties of island films"

**M. RUBI**, University of Barcelona, Espagne :

"Hydrodynamic effects on the adsorption of particles on surfaces"

**Dr. J.M. LEFEBVRE**, Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide, Villeneuve d'Ascq :

"Mécanismes élémentaires de plasticité : comportement de réseaux réticulés et de mélanges biphasiques en relation avec leur structure moléculaire"

**Dr. G. Mc KENNA**, N.I.S.T., Washington D.C. (USA) :

"Variation des températures de fusion et de transition vitreuse en fonction de la taille des pores dans les milieux poreux"

**Dr. Ken SEKIMOTO**, Dept of Applied Phys., Nagoya Univ., Japon :  
 "Thermodynamics and hydrodynamics of chemical gels and their application to the dynamics of interface of gels undergoing volume phase transition"

**Dr. H. PLEINER**, Université d'Essen, Allemagne :  
 "Hydrodynamics of side-chain polymer liquid crystals"

**Dr. M. TURNER**, University of Cambridge, Grande-Bretagne :  
 "Dynamics of living polymer systems"

**M. P. MULLER**, E.N.S., Paris :  
 "Cristaux bidimensionnels dans des monocouches de Langmuir : croissance et nucléation"

**M. R.P. QUIRK**, Institute of Polymer Science, University of Akron (USA) :  
 "Anionic syntheses of functionalized polymers, macrocyclic polymers and heteroarm, star-branched thermoplastic elastomers"

**M. B. BERGE**, Laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble :  
 "Evolution des réseaux de bulles dans les monocouches de lipides"

**Mme I. VOIGT-MARTIN**, Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz (Allemagne):  
 "Defects in liquid crystalline polymers as obtained from contour plot and line profile analysis of electron diffraction patterns and from high resolution electron images"

**M. Dov LICHTENBERG**, Tel Aviv University (Israël) :  
 "Composition induced lamellar - micellar phase transformations in mixtures of phosphatidylcholine and surfactants"

**Mme Lilija ROGOVINA**, Academy of Sciences, Inst. Nesmeijanov, Moscou (URSS) :  
 "Influence of the conditions of network formation on their properties in the dry state and in the swollen state"

**M. Wayne F. REED**, Tulane University, New Orleans, Louisiana (USA) :  
 "Propriétés polyélectrolytes des glycosaminoglycanes"

**M. R. MULHAUPT**, Prof. au Freiburger Materialforschungszentrum (Allemagne) :  
 "Polyphenylensulfide blockcopolymers"

**M. T. HOGEN ESCH**, Prof. à l'Université de Californie du Sud, Los Angeles (USA) :  
 "Synthesis and properties of macrocyclic vinyl polymers"

**M. P.G. de GENNES**, Prof. au Collège de France :  
 "Polymères et colloïdes"

**Dr. Yasuhisa ADACHI**, University of Wageningen, Department of Physical and Colloid Chemistry, Pays-Bas :  
 "Structure and physical properties of a floc"

**Pr. H. REISS**, Dept of Chem., U.C.L.A., Los Angeles, Calif., USA :  
 "Thermodynamic reversible equilibria in conducting polymers"

**M. B. SENGER**, INSERM, Strasbourg :  
 "Résultats récents sur l'adsorption séquentielle aléatoire"

**Prof. James E. MARK**, Université de Cincinnati, USA :  
"Recent studies of rubberlike elasticity"

**M. Andrew E. FEIRING**, Du Pont, Wilmington, USA :  
"Synthesis of partially fluorinated monomers and polymers"

**Dr. M. CATES**, Cavendish Laboratory, Cambridge (G.B.) :  
"Recent results on wormlike micelles"

**Dr. Matthias BALLAUFF**, Polymer Institut der Universität Karlsruhe (Allemagne) "Structure and spatial organization of macromolecular systems as revealed by small-angle neutron scattering and small-angle X-ray scattering"

**Prof. Takeji HASHIMOTO**, Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, Japon :  
3 cours : "Self-assembly of polymer blends and block copolymers contents"

**M. Charles M. KNOBLER**, Department of Chemistry and Biochemistry, University of California (USA) :  
"Domain structures and phase transitions in Langmuir monolayers"

**Dr. S. SIVARAM**, Division of Polymer Chemistry, National Chemical Laboratory, Pune, Inde :  
"Controlled synthesis of acrylic ester polymers using metal free functional carbanionic initiators"

**M. Mark WARNER**, Cavendish Laboratory, University of Cambridge (G.B.) :  
"Nematic Elastomers and Gels"

**Dr. David A. TIRRELL**, University of Massachusetts, Amherst (USA) :  
1) "Genetically-controlled syntheses of new polymeric materials"  
2) "Macromolecular signalling processes in synthetic bilayer membranes"

**Dr. M. HERMAN**, Université de Tulane, N.O. (USA) : :  
"New models for polymer dynamics and relaxation in the melt"

**Pr. K. MYSELS**, Université d'Akron, USA :  
"Studies on the maximum bubble pressure method"

**Dr. M. MAZUREK**, Adhesive Technology Center, 3M Company, St.Paul, USA :  
"Free-radically polymerizable polysiloxanes"

**Dr. Ch. MIOSKOWSKI**, Faculté de Pharmacie, Strasbourg :  
"Cristallisation bidimensionnelle de protéines sur des monocouches lipidiques"

**Prof. R.K. EBY**, University of Akron, USA :  
"Structure and properties of advanced fibers"

**Dr. K. MATYJASZEWSKI**, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, USA :  
"Synthesis, characterization, and some applications of polysilanes"

**Mme G. COULON**, UST Lille et Université P.M. Curie, Paris :  
"Evolution de la surface libre de films minces de copolymères"

**M. A.P. LEGRAND**, Laboratoire de Physique Quantique, ESPCI, Paris :  
"A la surface des silices, le point de vue des résonances magnétiques"

**Prof. Dr. H. FINKELMANN**, Institut für Makromol. Chemie, Freiburg, Allemagne :  
"Liquid crystal elastomers. Rubber with exceptional properties"

**Dr. A. MULLER**, Institut für Physikalische Chemie, Mayence, Allemagne :  
"The role of association/complexation equilibria in the anionic polymerization of (meth) acrylates"

**M. ETIENNE**, INSA, Lyon :  
"Relaxations structurale et mécanique dans les polymères : aspects microstructuraux"

**Dr. M. DETTENMAIER**, Max Planck Institut für Polymerforschung, Mayence, Allemagne :  
"Studies on the deformation behaviour of glassy polymers"

**Dr. S. PANYUKOV**, P.N. Lebedev Physical Institute, Moscou, Russie :  
"The theory of inhomogeneities in polymer networks"

Dans le cadre du Consortium de Microscopie Electronique organisé par le Groupe de Microscopie Electronique de l'I.C.S. : 2 conférences :

- **Prof. J.P. MORNIROLI**, Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Université de Lille I :  
"Microdiffractions électroniques en faisceau convergent"

- **Prof. G. NIHOUL**, Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Toulon :  
"Quelle résolution attendre d'un microscope électronique et comment ?"

**Dr. G. MARET**, Max Planck Institut, High Magnetic Field Laboratory, Grenoble :  
"Diffusion multiple de la lumière : de la "localisation" aux applications"

**Dr. M. MOLLER**, Universität Twente, Chemische Technologie, Enschede (Pays-Bas)  
"Perfluoroalkyl, substituted monomers and polymers. A route to molecular self-organization ?"

**Dr. J. BROOKS**, Université de Cambridge, G.B. :  
"Polymers in surfactant mesophases"

**Dr. M. CZOK**, Université de Paris Sud, Centre d'Etudes Pharmaceutiques, Laboratoire de Chimie Analytique, Châtenay-Malabry :  
"Effet de la digitation visqueuse sur la chromatographie d'exclusion à forte concentration"

**Dr. R. LANDEL**, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, Calif., (USA) :  
"Large deformation biaxial response of elastomers"

**Dr. Gert HEINRICH**, Continental, Materialforschung/Forschung Reifen, Hannover, Allemagne :  
"The relationship between the statistical thermodynamics of polymer networks, their structure, and the mechanical properties of elastomeric solids"

**Dr. K. MATYJASZEWSKI**, Carnegie Mellon University, Pittsburgh (USA) actuellement à l'ICS :  
"Living cationic polymerization of alkenes and heterocyclics. More similarities than differences"

**Prof. Dr. H.A. SCHNEIDER**, Institut für Makromolekulare Chemie, Freiburg, :  
"Influence of CT-interaction on the dynamical-mechanical behaviour of polymeric systems"

**Dr. G. REITER**, Max Planck Institut, Mayence (Allemagne) :  
 "Instabilities of thin polymer films"

**Prof. M. BENMOUNA**, Université Tlemcen (Algérie) actuellement au Max Planck Institut, Mayence (Allemagne) :  
 "Les solutions de polyélectrolytes faiblement chargés"

**Prof. Dr. O. NUYKEN**, Universität Bayreuth (Allemagne) :  
 "Azopolymers for selfcrosslinking, photo- and thermoprinting"

**Dr. K. HOLCZER**, UPS, Lab. Phys. Solides, Orsay and Dept Physics, UCLA, Los Angeles (USA) :  
 "A<sub>3</sub>C<sub>60</sub> compounds ; superconducting and normal state properties"

**Dr. J.HONG** , Collège de France, Paris :  
 "Adhesion via connector molecules : the many stitch problem"

**Prof. J.J. PIREAUX**, Faculté des Sciences, Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique (LISE), Namur (Belgique) :  
 "L'HREELS, spectroscopie vibrationnelle de surface de polymères"

**Dr. M. KALLALA**, CEA/RP, CEN Saclay :  
 "Gélification ou précipitation ?"

**Dr. P. FABRE**, Collège de France :  
 "Ferrosmections : propriétés magnétiques et dynamiques"

**Prof. E.W. MERRILL**, MIT, Cambridge, Mass. (USA) :  
 "Poly(ethylene oxide) and biomedical applications - Revisited"

**Dr. A. SEMENOV**, Univ. de Moscou (Russie) actuel. à l'Univ. de Croningen (Pays-Bas):  
 "Theory of microphase separation in block copolymers"

**Dr. K. ZHULINA**, Max Planck Institut, Mayence (Allemagne) :  
 "Swelling and deformation behaviour of lamella mesogels"

**M. G. CHAUVETEAU**, Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison :  
 "Mécanisme de rétention des polymères lors d'écoulement en milieu poreux"

**Dr. D. REIN**, M.I.T., Boston, actuellement à l'ICS :  
 "The control of gas transport in block copolymer membranes"

**Dr. Scott MILNER**, Exxon, Annandale, N.J., USA :  
 "Stabilization, bridging and washing of colloidal particles"

**M. J. MEUNIER**, Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, E.N.S., Paris :  
 "Etude de films monomoléculaires de molécules amphiphiles par méthodes optiques et mécaniques"

**C. TSITSILIANIS**, School of Engineering, University of Patras, Grèce, actuellement à l'ICS:  
 "Phase behaviour of block copolymers by the enthalpy relaxation method"

**Dr. T. VILGIS, M.P.I. Mayence (Allemagne) :**  
"Topology and elasticity of polymeric networks"

**M. F. RIETSCH, EUDIL, Université de Lille :**  
"Déformation plastique de polymères amorphes et semi-cristallins : influence de la structure et des traitements thermomécaniques"

**Dr. Charles L. McCORMICK, Department of Polymer Science, University of Southern Mississippi, Hattiesburg, USA :**  
"Responsive associations of hydrophobically modified copolymer in aqueous media"

**Dr. R. BRIBER, University of Maryland at College Park (USA) :**  
"Thermodynamics and scattering from crosslinked polymer blends"

**Dr. Holger FREY, Université de Twente (Pays-Bas) :**  
"Structures and morphologies of novel polysilanes"

**Prof. David GRUBB, Dept of Materials Science and Engineering, Cornell University, Ithaca, USA :**  
"High modulus polyethylene fibres"

**Prof. Stanislaw PENCZEK, Polish Academy of Sciences, Lodz, Pologne :**  
"Progress in polymerization of cyclic ethers and cyclic esters"

**Prof. G. STROBL, Université de Freiburg, Allemagne :**  
"Molecular dynamics in oligo- and poly- tetrafluoroethylenes"



## IV. VISITEURS ETRANGERS

<u>DATES</u>	<u>NOMS</u>	<u>PAYS</u>	<u>ORIGINE</u>	<u>SEMIN</u>
13.6.90	K. MATYJASZEWSKI	USA	Carnegie Mellon, Pittsburgh	O
14/15.6.90	Col. C.J. DYMEK	G.B.	US Air Force G.B., London	N
15.6.90	Dr COHEN	USA	C.R. Bristol	N
19.6.90	Dr. A. PADIAS	"	Un. Arizona, Tucson	O
20.6.90	Prof. J. McGRATH	"	Virginia Polytechnic Inst., Blacksburg	O
	Prof. RIFFLE	"	"	N
26.6.90	Prof. R. STADLER	RFA	J.Gutenberg Un., Mainz	O
27.6.90	Pr. GOEPEL et MM.	"		
	ABRAHAM et BUFLER	"	Univ. Tübingen	N
5.7.90	Prof. B. HUAN et		Institut Chimie Appliquée de	
	Prof. Z. FENG	CHINE	Changchun	O
17.7.90	Mrs PRINGEL	G.B.	Univ. de Bristol	N
31.8.90	Dr. ZUEZAKI	JAPON	Univ. Saga	N
6/7.9.90	Prof. LOCKHANDE	INDE	Dept chem. Technology	N
7.9/18.10.90	Dr. P. KUBISA	POLOGNE	Univ. Lodz	N
14.9.90	Pr M. VOLKENSTEIN	URSS	Inst. Biologie Mol., Moscou	O
19.9.90	Pr. GUILLET	CANADA	Univ. Ottawa	N
25.9.90	Prof. R. BRUINSMA	USA	Un. California, Los Angeles	O
27.9.90	Dr. BAKER	"	Du Pont de Nemours, Wilmington	N
9.10.90	Dr. RUBINSTEIN	"	Kodak, Rochester	O
15.10.90	Dr. T.E. LONG	"	"	O
"	Dr. GOERHOFF	RFA	Bruker, Karlsruhe	N
16.10.90	Dr. F. TANAKA	G.B.	Un. of Cambridge, Cavendish Lab	O
20.10.90	Dr. A. MANSRI	ALGERIE	Univ. Tlemcen	N
"	Dr. TABTI BOUFELDA	"	"	N
29.10.90	Dr. ZRYNI	HONGRIE	L.Eötvös Univers. Budapest	N
30.10.90	Dr. K. ZHULINA	URSS	Inst. Macrom. Compounds Leningrad	O
9.11.90	Dr. G.P. HELLMANN	RFA	Deuts. Kunststoff Inst. Darmstadt	O
11.10.90	Dr. PETKANTCHIN	BULGARIE	Univ. Sofia	N
12.11.90	Dr. R. DURAN	USA	Un. Florida, Gainesville	O
27.11.90	Dr. S. MILNER	"	EXXON, Annandale	O
29.11.90	Dr. J. E. GLASS	"	N.Dakota St.Un., Fargo	O
4.12.90	Prof. W.BURCHARD	RFA	Inst. Macrom. Chem., Freiburg	O
5.12.90	Dr. B. IVAN	USA	Inst. Polym. Sci., Un. Akron	O
"	Dr. ROHRER, Prix Nobel	SUISSE	IBM Zürich	N
10.12.90	Prof. A.SILBERGERG	ISRAEL	Weizman Inst. Sci, Rehovot	O
10/20.12.90	Dr. L. OULD-KADDOUR	ALGERIE	Univ. Tlemcen	N
17.12.90	Dr. F. MOHAMEHDI	USA	Univ. Santa Barbara	N
18.12.90	Dr. P. SMITH	"	U.C.S.B., Santa Barbara	N
19.12.90	Mme GOOSSEN	BELGIQUE	Medgenix, Florus	N
11.1.91	Dr. Chang Lim JUN	COREE	Univ. Hong Ik	N
15.1.91	J.L. HARDEN	USA	Univ. of California, Sta Barbara	O
21.1.91	Pr. M. DOI	JAPON	Univ. Nagoya	O
29.1.91	M. COHEN STUART	P.B.	Agric. Univ. Wageningen	O
30.1.91	Dr. D. BEDEAUX	"	Univ. of Leiden	O
"	Dr. M. RUBI	ESPAGNE	Univ. of Barcelona	O
31.1.91	Pr. RINGSDORF	ALLEMAGNE	MPI, Mayence	N
4.2.91	Pr. BELBACHIR	ALGERIE	Univ. Oran	N
14.2.91	Dr. G. Mc KENNA	USA	N.I.S.T.	O

19.2.91	Dr. K. SEKIMOTO	JAPON	Univ. Nagoya	O
"	Prof. ANDELMANN	ISRAEL	Univ. Tel-Aviv	N
25.2.91	MM. KROUPA, KRUGER et PRECHTEL	ALLEMAGNE	Univ. de Sarrebruck	N
11.3.91	Dr. H. PLEINER	"	Univ. d'Essen	O
12.3.91	Dr. M. TURNER	G.B.	Univ. de Cambridge	O
26.3.91	M. VALIC	YUGOSLAVIE	Univ. Zagreb	N
8.4.91	Dr. STEPANEK	TCHÉCOSLOVAQUIE	Univ. de Prague	N
23.4.91	Dr. I. VOIGT-MARTIN	ALLEMAGNE	Univ. Mayence	O
14.5.91	M. MISRA SHINALA	INDE	Himachal Pradesh Univ.	N
15.5.91	Pr. G.A. OLAH	USA	USC Los Angeles	N
17.5.91	Dr. L. ROGOVINA	URSS	Ac. of Sciences Moscou	O
20.5.91	Pr. LICHTENBERG	ISRAEL	Univ. de Tel Aviv	O
28.5.91	Dr. W.F. REED	USA	Tulane Univ. New Orleans	O
7.6.91	Dr. HUNKELER	CANADA	McMaster Univ., Hamilton	N
17.6.91	Pr. T. HOGEN ESCH	USA	Un. Southern Calif.	O
18.6.91	Pr. Dr. R. MULHAUPT	ALLEMAGNE	Freiburger Materialf.	O
21.6.91	M. BARON	USA	Pol. Technol. Corp. Boston	N
26.6.91	Dr. Y. ADACHI	PAYS-BAS	Univ. Wageningen	O
27.6.91	Pr. H. REISS	USA	UCLA Los Angeles	O
1.7.91	Drs HFFER/GERHOFF	ALLEMAGNE	Brucker, Karlsruhe	N
27.8.91	Pr. NABZAR	MAROC	Univ. Agadir	N
29.8.91	MM. BEDEAUX, KOPER et MARTIN	PAYS-BAS	Univ. Leiden	N
"	MM. RUBI et BAFALONI	ESPAGNE	Univ. Barcelona	N
6.9.91	Pr. J.E. MARK	USA	Univ. of Cincinnati	O
9.9.91	Dr. A.E. FEIRING	"	Du Pont, Wilmington	O
"	Pr. FOGLER	"	Univ. Michigan, Ann Harbor	N
10.9.91	Dr. M. CATES	G.B.	Cavendish Lab, Cambridge	O
"	Dr. GRANECH	"	"	N
17.9.91	Dr. M. BALLAUFF	ALLEMAGNE	Univ. Karlsruhe	O
18/23.9.91	Pr. T. HASHIMOTO	JAPON	Univ. Kyoto	O
22.9.91	Pr. M. SZWARC	USA	Univ. Calif., La Jolla	N
24.9.91	Dr. C.M. KNOBLER	"	Univ. of California	O
25.9.91	Dr. S. SIVARAM	INDE	Nat. Chem. Labo., Pune	O
3.10.91	Dr. M. WARNER	G.B.	Cavendish Lab, Cambridge	O
"	M. CHRISTEN	SUISSE	IBM, Zürich	N
"	M. DO YOON	USA	IBM	N
"	Dr. TSITSILIANIS	GRECE	Univ. de Patras	N
"	Pr. DONDOS	"	"	N
"	Dr. IZUMI	JAPON	Univ. de Yamagata	N
7.10.91	Dr. HAOUAM	ALGERIE	Univ. de Constantine	N
15/22.10.91	Dr. D.A. TIRRELL	USA	Univ. Mass. Amherst	O
18.10.91	Pr. AWAGA	JAPON	Université de Tokyo	N
21.10.91	MM. WILLIE, GRAY et McDAMEL	G.B.	Eastman Company	N
25.10.91	Dr. M. HERMAN	USA	Univ. Tulane	O
28.10.91	Pr. K. MYSELS	"	Retraité Univ. Akron	O
29.10.91	Dr. M. MAZUREK	"	3M Company, St. Paul	O
30.10.91	M. YAMAGUCHI	JAPON	Nippon Oil et Fats, Tokyo	N
5.11.91	Mme DEBATTY	BELGIQUE	Univ. Louvain	N
7.11.91	Pr. R. K. EBY	USA	The Univ. of Akron	O
13.11.91	M. G.W. ALDERSON	G.B.	BP, Londres	N
2.12.91	Dr. I. KRIEGER	USA	Case Western Res. Cleveland	N

3.12.91	Pr. H. FINKELMANN	ALLEMAGNE	Inst.f.Makromol.Chemie	O
9.12.91	Dr. A. MULLER	"	Inst.f.Phys.Chem. Mayence	O
17.12.91	Dr. M. DETTENMAIER	"	MPI Polymerforschung "	O
14.1.92	Dr. M. MOLLER	PAYS-BAS	Un.Twente, Enschede	O
21.1.92	Dr. J. BROOKS	G.B.	Univ. de Cambridge	O
24.1.92	Dr. G. HEINRICH	ALLEMAGNE	Continental Reifen Hannover	O
3.2.92	Dr. R. LANDEL	USA	Jet Propuls.Lab.Pasadena	O
4.2.92	Dr. G. REITER	ALLEMAGNE	MPI, Mayence	O
11.2.92	Pr. H.A. SCHNEIDER	"	Inst.Makromol.Chem.Freiburg	O
12.2.92	Pr. M. BENMOUNA	"	MPI, Mayence	O
18.2.92	Pr. O. NUYKEN	"	Univ. Bayreuth	O
25.2.92	Dr. K. HOLCZER	USA	UCLA, Los Angeles	O
29.2.92	Dr. V. VASKOVA	TCHECOSLAQUIE	Univ. Bratislava	N
9.3.92	Pr. J. PIREAUX	BELGIQUE	Fac.Sci. LISE, Namur	O
24.3.92	Pr. E.W. MERRILL	USA	MIT, Cambridge, Mass.	O
31.3.92	Dr. A. SEMENOV	RUSSIE	Univ. de Moscou	O
1.4.92	Dr. MILNER	USA	Exxon, Annandale, NJ	N
2.4.92	Dr. K. ZHULINA	ALLEMAGNE	MPI, Mayence	O
5.5.92	Dr. Dora IZZO	"	Univ. Freiburg	N
29.5.92	Pr. FLORJANCZYK	POLOGNE	Inst. Polytechnic Varsovie	N
3.6.92	Dr. C.L.McCORMICK	USA	Univ.South.Mississippi	O
4.6.92	Prs BERNARDO, FEIO FERREIRA	PORTUGAL	Univ. Lisbonne	N
9.6.92	Dr. R. BRIBER	USA	Univ.Maryland,College Park	O
12.6.92	Pr. D. GRUBB	"	Cornell Univ., Ithaca	O
"	Pr. S. PENCZEK	POLOGNE	Polish Acad.Sci. Lodz	O
16.6.92	Pr. G. STROBL	ALLEMAGNE	Université Freiburg	O

**V. STAGES POSTDOCTORAUX, POSTES "ROUGES" et STAGES DE RECHERCHE  
EFFECTUES DU 1er SEPTEMBRE 1990 AU 31 MAI 1992**

- S. BIGGS, Univ. Bristol, Grande-Bretagne, (21.3.90/31.12.91) chez F. CANDAU
- M. PEREZ DORADO Angel, Dpt Quimica-Fisica Fac. Ciencias, UNED, Madrid, Espagne, chez G. HILD (Septembre à Novembre 1990)
- Mme Ivana PETKANTCHIN, Académie des Sciences de Bulgarie, Sofia, chez R. VAROQUI (10 au 22 Octobre 1990)
- J. LEONARD, Université Laval, Québec, Canada, ch. ass. CNRS (15.9/15.12.90) chez P. REMPP
- J.L. HARDEN, Univ. of California, Santa Barbara, USA (Oct. 90/Mars 91) chez J.F. JOANNY
- Mlle Cathy FLEISCHER, Univ. of Connecticut, Inst. of Material Science, USA chez Y. GALLOT (22 Octobre au 2 Novembre 1990)
- MM. MANSRY Ali et TABTI Boufeldja, Université de Tlemcen du 23.10. au 2.11.90 (discussions avec chimistes ICS)
- R. BOHNERT, DAAD, Inst. H. Staudinger, Freiburg, Allemagne (25.10.90/30.4.91) chez P. LUTZ
- M. BRYSON, Flamel Technology, (1.11/20.12.90) chez J.M. CATALA
- R. QUIRK, Univ. Akron, USA, ch. ass. CNRS (1.3. au 5.6.91) chez P. REMPP
- H. REISS, Univ. California, USA (1.4./30.6.91) chez P. SCHAAF
- M. MELIS Flavien, L.M.O. Solaize (M. Guyot) du 15 au 19 Avril 1991 chez C. STRAZIELLE
- Mme LI, LLB CEN, Saclay : 4 séjours (10/11.1.91, 23/26.4.91, 8/12.7.91 et 1/4.4.92) chez C. STRAZIELLE
- K.J. IHN, postdoc, UCSB, USA (27.5./25.7.91) chez B. LOTZ/J.C. WITTMANN
- M. STOYLOV Stoyl, Académie des Sciences Bulgares, Sofia (31.5/30.6.91) chez J. STURM et R. VAROQUI
- MM. DECRESSAIN et COCHON, Université Lille, (17 au 21.6.91) chez B. MEURER
- Mme Livia CONSTANTINESCU, Université de Bucarest (Roumanie) (1.9 au 15.10.91) chez H. BENOIT et J. FRANCOIS
- Prof. T. HASHIMOTO, Université de Kyoto (Japon) (15.09 au 3.10.91) chez C. PICOT
- U. STALMACH, Joh.Gutenberg Univ., Mainz, Allemagne (2.9./31.12.91) chez K. MATYJASZEWSKI
- D. TIRRELL, ch.ass.CNRS, Univ. Massachusetts, Amherst, USA (2.9./30.11.91) chez B. LOTZ/J.C. WITTMANN

- S. PANYUKOV, P.N. Lebedev Phys.Inst., Moscou, RUSSIE, ch.ass.CNRS (1.10.91/19.1.92) chez J. BASTIDE
- A. HAOUAM, Univ. Constantine, Algérie, (5/17.11.91) chez E. PEFFERKORN
- Mlle SAHLI, Univ. Senia, Oran, Algérie (22.1./11.3.92) chez E. FRANTA
- C. TSITSILIANIS, Univ. Patras, Grèce (5/21.5.92) chez P. REMPP

## **VI. STAGES EFFECTUES PAR LE PERSONNEL DE L'ICS A L'ETRANGER** à compter du 1.6.90 (1 mois et plus)

- M. Claude MATHIS (1.6. au 31.8.90) : Laboratoire du Prof. Buese à Temple University à Philadelphie (USA)
- M. Jean-Claude W ITTMANN (15.7. au 15.9.90) + (21.8.91 au 21.9.91) (15.3. au 5.4.92) : University of California à Santa Barbara (USA) et visites autres laboratoires
- M. François SCHOSSELER (1.1. au 31.12.91) : séjour postdoctoral au Laboratoire du Prof. DALE S. PEARSON, University of California à Santa Barbara (USA)
- M. Raoul ZANA (1.1. au 31.12.92) : Israël Institute of Technology à Haïfa (ISRAEL)
- M. Jean-François PALIERNE (1.1. au 31.12.92) : Laboratoire de Rhéologie (URA 1510)

# **LISTE DES PUBLICATIONS**

## LISTE DES PUBLICATIONS

Du 1er avril 1990 au 31 mars 1991

2727. K. ANTOLIN, J.Ph. LAMPS, P.REMPP & Y. GNANOU : Synthesis of poly (t-butyl acrylate) macromonomers.  
Polymer 31, 967-970 (1990)
2728. P. BACHMANN, P. WALDE, P. LUISI & J. LANG : Self-replicating reverse micelles and chemical autopoiesis.  
J. Am. Chem. Soc. 112, 8200-8201 (1990)
2729. J.BASTIDE & H. BENOIT : Diffusion des neutrons appliquée l'étude de la structure des systèmes polymères.  
Dans GFP. Initiation à la Chimie et à la Physico-chimie Macromoléculaires. Structure des polymères et méthodes d'études. vol. 8 - Ch. VIII, 263-318 (1990)
2730. J. BASTIDE, Ed. MENDES Jr., F. BOUE, M. BUZIER & P. LINDNER : Enhancement of inhomogeneities in gels upon swelling and stretching.  
Makromol. Chem., Macromol. Symp. 40, 81-99 (1990)
2731. H. BENOIT : Intensity scattered by multicomponent compressible systems.  
Polymer 32 (4) 579-585 (1991)
2732. H. BENOIT, G. HADZIIOANNOU, S. KRAUSE & C. PICOT : Neutron scattering by copolymers.  
Molecular Crystals & Liquid Crystals 180, 41-41 (1990)
2733. W. BINANA-LIMBELE, N.M. van OS, L.A.M. RUPERT & R. ZANA : Micelle aggregation numbers in aqueous solutions of sodium alkylbenzenesulfonates.  
J. Colloid Interface Sci 141 (n°1) 157-167 (1991)
2734. W. BINANA-LIMBELE & R. ZANA : Fluorescence probing of microdomains in aqueous solutions of polysoaps. 2. Study of the size of the microdomains.  
Macromolecules 23, 2731-2739 (1990))
2735. J.T. BROOKS, C.M. MARQUES & M.E. CATES : Role of adsorbed polymer in bilayer elasticity.  
Europhys. Lett. 14, 713 (1991)
2736. R. BROUILLARD & J. LANG : The hemiacetal-cis-chalcone equilibrium of malvin, a natural anthocyanin.  
Can. J. Chem. 68 (5) 755-761 (1990)
2737. P. BUCHERT & F.CANDAU : Polymerization in microemulsions. 1. Formulation and structural properties of microemulsions containing a cationic monomer.  
J. Colloid Interface Sci. 136 (2) 527-540 (1990)

## ICS: PUBLICATIONS

2738. F. CANDAU : Microscopic processes in microemulsion polymerizations. in "Macromolecular Liquids" (G. Safinya, S. Safran & P. Pincus Eds)  
Mater. Res. Soc. Proc., Boston 177 (1990)
2739. F. CANDAU : Polymerisation en microemulsion inverse.  
Actualités GFP n° 56, 6 - 11 (1990)
2740. F. CANDAU : Synthetic polymers in water-in-oil microemulsions.  
in "Polymer Based Molecular Composites". D. Schaefer & J. Mark Eds. Mater. Res. Soc.  
Proc., Boston 171 (1990)
2741. F. CANDAU & P. BUCHERT : Polymerization of methacrylate of trimethylaminoethyl chloride  
in microemulsions : Formulation, characterization and rheological behavior of the microlatexes.  
Colloid Surface 48, 107-122 (1990)
2742. F. CANDAU, P. BUCHERT & I. KRIEGER : Rheological studies on inverse microlatexes.  
J. Colloid Interface Sci 140 (n° 2) 466-473 (1990)
2743. F. CANDAU, D. COLLIN & F. KERN : Properties of copolymer latexes prepared in inverse  
microemulsions.  
in "Copolymerization and copolymers in dispersed media" (J. Guillet and G. Pichot Eds.)  
Makromol. Chem. Macromol. Symp. Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New-York,  
35/36, 105-119 (1990)
2744. S.J. CANDAU, F. ILMAN, F. SCHOSSELER & J. BASTIDE : Structural properties of covalently  
crosslinked gels as probed by scattering techniques.  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 177, 3-14 (1990)
2745. F. CLOUET, T. BERGAMINI & J. BROSSAS : Preparation of gels for chromatography of  
hydrophobic proteins. 1. Cinnamic acid grafting on epoxy-activated sepharose 6B.  
Reactive Polymers 12 (n° 3) 237-245 (1990)
2746. G. CLOUET & P. CHAFFANJON : Rate constants in the free-radical polymerization of  
perdeuterated styrene.  
J. Macromol. Sci. Chem. A 27 (2) 193-212 (1990)
2747. J. DAVENAS, X.L. XU, B. FRANÇOIS, C. MATHIS & S. LEFRANT : Rutherford backscatter-  
ing and raman spectroscopy studies of the polymeric ordering in polyacetylene films : relation  
between morphology and purity  
Synthet. Metal 38, 143-156 (1990)
2748. J. DEVAUX, D. DAOUST, A.F. DE MATHIEU & C. STRAZIELLE : Characterization of polysi-  
lanes by UV, GPC and light scattering.  
in J.F. Harrod & R.M. Laine (eds) Inorganic & Organometallic Oligomers and Polymers 49-60  
Kluwer Academic Publishers 1991
2749. A. DUBAULT, B. DELOCHE & J. HERZ : On a controversy about interpretation of nuclear  
magnetic resonance observations in polydimethylsiloxane) networks cross-linked in solution.  
Macromolecules 23, n° 10, 2823-2824 (1990)



## ICS: PUBLICATIONS

2750. D. DURET, M. BERANGER, M. MOUSSAVI, P. TUREK & J.J. ANDRE : A new ultra low-field ESR spectrometer.  
Rev. Sci. Instrum. 62 (3) 685 (1991)
2751. A. ELAISSARI & E. PEFFERKORN : Polyelectrolyte induced aggregation of latex particles : Influence of the structural relaxation of adsorbed macromolecules on the colloid aggregation mode.  
J. Colloid Interface Sci 141 (2) 522-533 (1991)
2752. B.FRANCOIS & X.F. ZHONG : Kinetics of 1,3-cyclohexadiene polymerization initiated by organolithium compounds in a non- polar medium, 2<sup>a</sup>). Secondary reactions in the propagation step.  
Makromol. Chem. 191, 2743-2753 (1990)
2753. E. FRANTA, E. GERARD, Y. GNANOU, L. REIBEL & P. REMPP : Model networks based on poly 1,3-dioxolane).  
Makromol. Chem. - Macromolecular Chemistry & Physics 191 (7) 1689-1698 (1990)
2754. E. FRANTA, J. REFAI, C. DURAND & L. REIBEL : Block copolymers of polyacetals.  
Makromol. Chem., Macromol. Symp. 32, 169-180 (1990)
2755. Y. GALERNE & L. LIEBERT : Smectic-0 films.  
Phys. Rev. Lett. 64 (8) 906-909 (1990)
2756. M. GALIN : Gas-liquid-chromatography study of polar polymer solvent systems - correlation - analysis of the partial molar enthalpy of mixing with solvent polarity.  
Macromolecules 23 (11) 3006-3012 (1990)
2757. E. GERARD & Y. GNANOU : Synthesis of telechelic dimethylsiloxane ethylene-oxide dimethylsiloxane triblock copolymers.  
Polymer Communications 31 (2) 77-79 (1990)
2758. E. GERARD, Y. GNANOU & P. REMPP : Elastic behavior of hydrophilic polyurethane networks prepared from poly(dioxolane).  
Macromolecules 23, 4299-4304 (1990)
2759. D. GRAEBLING & R. MULLER : Determination of interfacial tension of polymer melts by dynamic shear measurements.  
Colloid Surface 55, 89-103 (1991)
2760. A. GUYOT, R. AUDEBERT, R. BOTET, B. CABANE, F. LAFUMA, R. JULLIEN, E. PEFFERKORN, C.PICHOT, A. REVILLON & R. VAROQUI : Mise au point. Flocculation de particules colloïdales par les polymères hydrosolubles.  
J. Chim. Phys. 87, 1859-1899 (1990)
2761. A. HALPERIN & J.F. JOANNY : Adsorption of star polymers  
J. Phys. II 1, 623-636 (1991)
2762. X.W. HE & J.E. HERZ : Chain extension of  $\alpha, \omega$  - dihydroxy polydimethylsiloxane : simulation of the linear polycondensation reaction.  
Eur. Polym. J. 27, n° 4-5, 449-453 (1991)

## ICS: PUBLICATIONS

2763. P.G. HIGGS & J.F. JOANNY : Enhanced membrane rigidity in charged lamellar phases.  
J. Phys. France 51, 2307-2320 (1990)
2764. P.G. HIGGS & J.F. JOANNY : Theory of polyampholyte solutions.  
J. Chem. Phys. 94 (2) 1543-1554 (1991)
2765. P.G. HIGGS & E. RAPHAEL : Conformation changes of a polyelectrolyte chain in a poor solvent.  
J. Phys. I 1, Short Communication, 1-7 (1991)
2766. C. HOLTZSCHERER, F. CANDAU & R. OTTEWILL : A small angle neutron scattering study on AOT/toluene/(water+acrylamide) micellar solutions.  
Prog. Colloid Polym. Sci 86, 81-86 (1990)
2767. C. HOLTZSCHERER, J.C. WITTMANN, D. GUILLON & F. CANDAU : Polymerization of acrylamide in a swollen lamellar mesophase.  
Polymer 31, 1977-1985 (1990)
2768. F. IGNATIOUS, B. FRANCOIS & Cl. MATHIS : Kinetics of intercalation of tetraalkylammonium ions into polyacetylene.  
Polymer 31, 1108-1115 (1990)
2769. F. IGNATIOUS & Cl. MATHIS : Chemical synthesis and properties of tetrabutylphosphonium-ion-doped polyacetylene.  
Makromol. Chem. 191, 2271-2285 (1990)
2770. A. JOHNER, J.F. JOANNY & C. MARQUES : Diblock copolymers in selective solvents.  
Physica A 172, 285-289 (1991)
2771. A. JOHNER & J.F. JOANNY : Block copolymer adsorption in a selective solvent : A kinetic study.  
Macromolecules 23 (26) 5299-5311 (1990)
2772. A. JOHNER & J.F. JOANNY : End adsorption of polymer brushes.  
Europhys. Lett., 15 (3) 265-270 (1991)
2773. A. JOHNER & J.F. JOANNY : Polymer adsorption in a poor solvent.  
J. Phys. II 1, 181-194 (1991)
2774. A. JOHNER & P. SCHAAF : Calculation of the reflection coefficients of interfaces : A scattering approach.  
Phys. Rev. B 42 (9) 5516-5526 (1990)-II
2775. J. JONES & C.M. MARQUES : Rigid polymer network models.  
J. Phys. (Paris) 51, 1113 (1990)
2776. J.W. KLEIN, Y.GNANOU & P. REMPP : Synthesis and characterization of high molecular weight poly (tert. butyl acrylate)  
Polym. Bull. 24, 39-43 (1990)

## ICS: PUBLICATIONS

2777. H. KHERADMAND, J. FRANCOIS & V. PLAZANET : Effect of additives on the degradation of acrylamide acrylic acid copolymer in aqueous-solution.  
J. Appl. Polym. Sc. 39 (9) 1847-1857 (1990)
2778. M. LAMBLA, J. DRUZ & F. MAZERES : Reactions in molten polymers.  
Plastics & Rubber Processing & Applications 13, 75-79 (1990)
2779. J. LANG : Surfactant aggregation number and polydispersity of SDS + 1-pentanol mixed micelles in brine determined by time-resolved fluorescence quenching.  
J. of Phys. Chem. 94, 3734-3739 (1990)
2780. J. LANG : The time-resolved fluorescence quenching method for the study of micellar systems of microemulsions : principle and limitations of the method.  
in D.M. Bloor & E. Wyn-Jones (eds). The Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloidal Systems 1-38 (1990)
2781. J. LANG, G. MASCOLO, R. ZANA & P.L. LUISI : Structure & dynamics of cetyltrimethylammonium bromide water-in-oil microemulsions.  
J. Phys. Chem. 94, 3069-3074 (1990)
2782. J. LANG, R. ZANA & N. LALEM : Droplet size and dynamics in water in oil microemulsions. Correlations between results from time-resolved fluorescence quenching, quasielastic light scattering, electrical conductivity and water solubility measurements.  
in D.M. Bloor & E. Wyn-Jones (eds) The Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloidal Systems 253-278 (1990)
2783. M. LAUTH, Y. FRERE, M. PREVOST & Ph. GRAMAIN : Complexation properties of a homologous series of linear polythioethers grafted onto macroporous polystyrene matrices. Selective binding of mercury (II) and silver (I)  
React. Polym. 13, 73-81 (1990)
2784. M. LAUTH, Y. FRERE, B. MEURER & Ph. GRAMAIN : Synthesis and characterization of polymer-supported polythioethers. Mobility study by solid state H-NMR of grafted di-, tri- and tetrathioethers mono- or bithiol on macroporous polystyrene matrices.  
React. Polym. 13, 63-71 (1990)
2785. M. LAUTH, Y. FRERE, B. MEURER, Ph. GRAMAIN & M. PREVOST : Poly- (ethylene oxide) grafted onto polystyrene-divinylbenzene macroporous resins. Covalent binding of mercuric chloride.  
React. Polym. 12, 155-166 (1990)
2786. J. LE MOIGNE, A. HILBERER, F. KAJZAR & A. THIERRY : Oriented conjugated polymers for nonlinear optics : properties of a liquid crystalline polyacetylene. Epitaxial growth of a polydiacetylene PDCH.  
in Nato ASI series, 194, 327-334 (1991)
2787. F. LEQUEUX & R. HOCQUART : Rheological rouse model for a polymer in a nematic matrix.  
J. de Physique 51 (22) 2595-2604 (1990)
2788. B. LOTZ : Structure cristalline des polymeres : de la maille aux structures surorientées.  
dans Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires. Structure des polymères et méthodes d'études. vol. 8 - chap. X - 351-385 (1990)

## ICS: PUBLICATIONS

2789. B. LOTZ, B. FILLON, A. THIERRY & J.C. WITTMANN : Low  $T_c$  growth transitions in isotactic polypropylene:  $\beta$  to  $\alpha$  and  $\alpha$  to smectic phases.  
Polym. Bull. 25, 101-105 (1991)
2790. B. LOTZ & J.C. WITTMANN : Polymer decoration : recent developments.  
in J.R. Fryer and D.L. Dorset (eds). Electron Crystallography of Organic Molecules 217-226 (1990)
2791. A. LOUAI, D. SARAZIN, G. POLLET, J. FRANCOIS & F. MOREAUX : Effect of additives on solution properties of ethylene oxide-propylene oxide statistical copolymers.  
Polymer 32 (4) 713-720 (1991)
2792. A. LOUAI, D. SARAZIN, G. POLLET, J. FRANCOIS & F. MOREAUX : Properties of ethylene oxide-propylene oxide statistical copolymers in aqueous solution.  
Polymer 32 (4) 703-712 (1991)
2793. A.J. LOVINGER, D.D. DAVIS & B. LOTZ : Temperature dependence of structure and morphology of syndiotactic polypropylene and epitaxial relationships with isotactic polypropylene.  
Macromolecules 24, 552-560 (1991)
2794. A.J. LOVINGER, B. LOTZ & D.D. DAVIS : Interchain packing and unit cell of syndiotactic polypropylene.  
Polymer 31, 2253-2259 (1990)
2795. G. LUTRINGER, B. MEURER & G. WEILL : Polyelectrolyte behaviour in the viscosity of dimethylacetamide solutions of emulsion polymerized poly(vinylidene fluoride).  
Polym. Commun. 31 (6) 235-236 (1990)
2796. G. LUTRINGER, B. MEURER & G. WEILL : Solution properties of poly(vinylidene fluoride): 2. Relation between microgel formation and microstructure.  
Polymer 32 (5) 884-892 (1991)
2797. G. LUTRINGER & G. WEILL : Solution properties of poly(vinylidene fluoride) : 1. Macromolecular characterization of soluble samples.  
Polymer 32 (5) 877-884 (1991)
2798. E. MARCHAL : thermally stimulated dipolarization currents used in the study of chemical relaxation.  
Polymer 32 (2) 297-304 (1991)
2799. J. MARCHAL : Gamma-radiation-induced oxidation - A very convenient tool to unravel the mechanisms of polyolefin aging and stabilization.  
Radiat. Phys. Chem. 37 (1) 53-57 (1991)
2800. J.C. MARCHON, P. MALDIVI, A. M. GIROUDGODQUIN, D. GUILLON, A. SKOULIOS & D.P. STROMMEN : Columnar liquid-crystals derived from long-chain carboxylates of transition-metal ions.  
in Philosophical Transactions of the Royal Society of London series A - Physical Sciences and Engineering 330 (1610) 109-116 (1990)
2801. C.M. MARQUES & M.E. CATES : Harmonic corrections near the ordering transition.  
Europhys. Lett. 13, 267 (1990)

## ICS: PUBLICATIONS

2802. C.M. MARQUES & M.E. CATES : Hexagonal & lamellar mesophases induced by shear.  
J. Phys. (Paris) 51, 1733 (1990)
2803. G. MASCOLO, M. GIUSTINI, P.L. LUISI & J. LANG : Endogenous growth of the population of reverse micelles.  
J. Colloid Interface Sc. 140 (2) 401-407 (1990)
2804. O. MAUZAC & R. SCHIRRER : Crack-tip damaged zones in rubber-toughened amorphous polymers : a micromechanical study.  
J. Mater. Sc. 25, 5125-5133 (1990)
2805. J.M. MAYER, Cl. GUEZ & J. DAYANTIS : Exact computer enumeration of the number of Hamiltonian paths in small plane square lattices.  
Phys. Rev. B 42 (1) 660-664 (1990) .
2806. P. MAYER, J. STURM & G. WEILL : Orientation et déformation des chaînes d'ADN pendant l'électrophorèse sur gel en champ pulsé.  
C.R. Acad. Sci. Paris, Serie III, 587-592 (1991)
2807. G. MEDJAHDI, D. SARAZIN & J. FRANÇOIS : Light scattering behaviour of semi-dilute solutions of polyacrylamide.  
Eur. Polym. J. 26 (7) 823-829 (1990)
2808. E. MENDES Jr., P. LINDNER, M. BUZIER, F. BOUE & J. BASTIDE : Experimental evidence for inhomogeneous swelling and deformation in statistical gels.  
Phys. Rev. Lett. 66 (12) 1595-1598 (1991)
2809. R. MULLER, E. GERARD, P. DUGAND, P. REMPP & Y. GNANOU : Rheological characterization of the gel point. A new interpretation.  
Macromolecules 24, 1321-1326 (1991)
2810. R. MULLER, C. PICOT, Y.H.ZANG & D. FROELICH: Polymer chain conformation in the melt during steady elongational flow as measured by SANS. Temporary network model.  
Macromolecules 23, 2577-2582 (1990)
2811. D. NAVARRO-RODRIGUEZ, Y. FRERE, Ph. GRAMAIN, D. GUILLON & A. SKOULIOS : Thermotropic liquid crystals from N-alkylpyridinium halides  $\omega$  substituted with a mesogenic group.  
Liq. Cryst. 9 (3) 321-335 (1991)
2812. J.F. PALIERNE : Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension.  
Rheologica Acta 29 (3) 204-214 (1990)
2813. E. PEFFERKORN & A. ELAISSARI : Adsorption-desorption processes in charged polymer-/Colloid systems; structural relaxation and adsorbed macromolecules.  
J. Colloid Interface Sci 138 (1) 187-194 (1990)
2814. E. PEFFERKORN, A.C. JEAN-CHRONBERG, G. CHAUVETEAU & R. VAROQUI : Adsorption of hydrolyzed polyacrylamides onto amphoteric surfaces.  
J. Colloid Interface Sci 137 (1) 66-74 (1990)

## ICS: PUBLICATIONS

2815. E. PEFFERKORN & S. STOLL : Aggregation/fragmentation processes in unstable latex suspensions.  
J. Colloid Interface Sci 138 (1) 261-272 (1990)
2816. E. PEFFERKORN, J. WIDMAIER, C. GRAILLAT & R. VAROQUI : Dynamic scaling in colloid aggregation reaction limited process induced by electrolytes and polyelectrolytes.  
Prog. Colloid Polym Sci 81, 169-173 (1990)
2817. G. PEPY, L. NOIREZ, P. KELLER, M. LAMBERT, F. MOUSSA, J.P. COTTON, Cl. STRAZIELLE, A. LAPP, F. HARDOUIN, M. MAUZAC & H. RICHARD : Observation of the conformation and structure of some liquid-crystal polymers by small-angle neutron-scattering <sup>a)</sup>.  
Makromol. Chem. Macromol. Chem. Phys. 191 (6) 1383-1392 (1990)
2818. A. PEREZ & J. DAYANTIS : Compressibilities and limiting internal pressures from the Tammann-Tait empirical-equation of state.  
J. Appl. Phys. 68 (8) 4330-4331 (1990)
2819. P. PETIT & P. SPEGT : One and two dimensional high temperature spin diffusion in molecular semiconductors.  
J. Phys. France 51, 1645-1654 (1990)
2820. G. POETI, E. FANELLI & D. GUILLON : Thermotropic compounds with 2 identical terminal mesogenic units and a central spacer.  
Thermochim. Acta 164, 251-257 (1990)
2821. E. RAPHAEL & J.F. JOANNY : Annealed and quenched polyelectrolytes.  
Europhys. Lett. 13 (7) 623-628 (1990)
2822. C.P. REGHUNADHAN NAIR, P. CHAUMONT & G. CLOUET : A-B-A triblock and (A-B)<sub>n</sub> segmented block copolymers of styrene and ethylene oxide via thermal iniferters.  
J. Macromol. Sci-Chem A27 (6) 791-806 (1990)
2823. C.P. REGHUNADHAN NAIR, M.C. RICHOU, P. CHAUMONT & G. CLOUET : Anomalous chain transfer behaviour of  $\beta$ -aminomercaptans in the radical polymerizations of acrylates.  
Eur. Polym. J. 26 (7) 811-815 (1990)
2824. C.P. REGHUNADHAN NAIR, M.C. RICHOU & G. CLOUET : Triblock copolymers via thermal "macroiniferters" : Block copolymers of ethyl acrylate with methyl methacrylate or styrene.  
Makromol. Chem. 192, 579-590 (1991)
2825. M.O. ROBBINS, D. ANDELMAN & J.F. JOANNY : Thin liquid films on rough or heterogeneous solids.  
Phys. Rev. A 43 (6) 2-12 (1991)
2826. F. ROBY & J.F. JOANNY : Scaling theory for mixtures of randomly branched and linear polymers in the melt.  
Macromolecules 24, 2060-2067 (1991)
2827. F. ROBY & A. JOHNER : Conformation et solubilité de polymères confinés.  
C.R. Acad. Sci Paris 312, serie II, 1083-1088 (1991)

## ICS: PUBLICATIONS

2828. P. SCHAAF, A. JOHNER & J. TALBOT : Asymptotic behavior of particle deposition.  
Phys. Rev. Lett. 66 (12) 1603-1605 (1991)
2829. F. SCHOSSELER, M. DAOUD & L. LEIBLER : Experimental structure factor of solutions of randomly branched polymers.  
J. Phys. France 51, 2373-2385 (1990)
2830. F. SCHOSSELER, F. ILMAN & S.J. CANDAU : Structure and properties of partially neutralized poly(acrylic acid) gels.  
Macromolecules 24, 225-234 (1991)
2831. M.K. SHI, Y. HOLL, Y. GUILBERT & F. CLOUET : Study of the interactions between polymer surfaces and cold plasmas : hexatriacontane as a model of high-density polyethylene and octadecyl octadecanoate as a model of polyesters.  
Makromol. Chem., Rapid Comm. 12, 277-283 (1991)
2832. T. STERZYNSKI : Influence of electric field on polymorphism in isotactic polypropylene.  
in Ed. D. Jones, Oxford University Press (1991)
2833. S. STOLL, A. ELAISSARI & E. PEFFERKORN ; Fractal dimensions of latex aggregates : correlation between hydrodynamic radius and cluster size.  
J. Colloid Interface Sc. 140 (1) 98-104 (1990)
2834. M.T. TABKA, J.M. WIDMAIER & G.C. MEYER : Dynamic mechanical response of in situ polyurethane-poly(methylmethacrylate) interpenetrating polymer networks-influence of kinetics of formulation.  
in "Sound and Vibration Damping with Polymers" R.D. Corsaro and L.H. Sperling eds A.C.S. Symposium Series p: 445-456 (1990)
2835. G. TARJUS, P. SCHAAF & J. TALBOT : Generalized random sequential adsorption.  
J. Chem. Phys. 93 (11) 8352-8360 (1990)
2836. G. TARJUS, J. TALBOT & P. SCHAAF : Comment on "Is there a glassy phase transition in two dimensions ?"  
J. Phys. A : Math. Gen. 23, 837-840 (1990)
2837. A. THIERRY, C. STRAUPE, B. LOTZ & J.C. WITTMANN : Physical gelation : a path towards "ideal" dispersion of additives in polymers.  
Polym. Commun. 31, 299-302 (1990)
2838. J.M. THOMANN, P. GASSER, E.F. BRES, J.C. VOEGEL & Ph. GRAMAIN : Development of an automated experimental setup for the study of ionic-exchange kinetics. Application to the ionic adsorption, equilibrium attainment and dissolution of apatite compounds.  
in: Computer Methods and Programs in Biomedicine. Section II. Systems and programs 31, 89-95 (1990)
2839. J.M. THOMANN, J.C. VOEGEL & Ph. GRAMAIN : Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite powder.III:pH and sample conditioning effects.  
Calcif. Tissue Int. 46, 121-129 (1990)

## ICS: PUBLICATIONS

2840. J.M. THOMANN, J.C. VOEGEL & Ph. GRAMAIN : Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite powder. IV. Interfacial calcium diffusion controlled process.  
Colloid Surface 54, 145-159 (1991)
2841. Ph. TRIJASSON, Y. FRERE & Ph. GRAMAIN : Inverse suspension polymerization of poly(ethylene oxide) methacrylate macromonomers.  
Makromol. Chem. Rapid Commun. 11, 239-243 (1990)
2842. P. TRIJASSON, T. PITH & M. LAMBLA : Hydrophilic polyelectrolyte gels by inverse suspension.  
Makromol. Chem., Macromol. Symp. 35/36, 141-169 (1990)
2843. N.D. TRUONG, G. MEDJAHDI, D. SARAZIN & J. FRANCOIS : Effect of the carboxylate group distribution on potentiometric titration of acrylamide-acrylic acid copolymers.  
Polym. Bull. 24, 101-106 (1990)
2844. C. TSITSILIANIS, Ph. CHAUMONT & P. REMPP : Synthesis and characterization of hetero-arm star copolymers.  
Makromol. Chem. 191, 2319-2328 (1990)
2845. C. TSITSILIANIS, S. GRAFF & P. REMPP : Hetero-arm star copolymers with potentially ionogenic branches.  
Eur. Polym. J. 27(3) 243-246 (1991)
2846. C. TSITSILIANIS, G. STAIKOS, A. DONDOS, P. LUTZ, P. REMPP & H. BENOIT : Conformational transition of block copolymers in dilute solution and their morphology in the solid state<sup>a)</sup>.  
Makromol. Chem. 191, 2309-2318 (1990)
2847. S. VALIC, B. RAKVIN, Z. VEKSLI & Z. GRUBISIC-GALLOT : Study of slow molecular motion of spin probes in polymers by the double-modulation ESR method.  
Macromolecules 23, 5182-5186 (1990)
2848. R. VAROQUI, A. JOHNER & A. ELAISSARI : Conformation of weakly charged polyelectrolytes at a solid-liquid interface.  
J. of Chem. Phys. 94 (10) 6873-6878 (1991)
2849. R. VAROQUI & E. PEFFERKORN : Self-mobility of flexible polymers adsorbed at a solid-liquid interface.  
Prog. Colloid Polym. Sci. 83, 96-103 (1990)
2850. P. WEBER, D. GUILLON, A. SKOULIOS & R.D. MILLER : Liquid crystalline behavior of a series of poly(di-N-alkylsilanes).  
Liquid Crystals 8 (6) 825-837 (1990)
2851. G. WEILL : Characterization of highly dispersed phases in polymer blends.  
J. Macromol. Sci. Chem. A27 (13&14) 1769-1780 (1990)
2852. A. WICKER, J.F. LEGRAND, B. LOTZ & J.C. WITTMANN : Polymer decoration of ferroelectric domains in TGS.  
Ferroelectrics 106, 51-56 (1990)



## ICS: PUBLICATIONS

2853. C. WIPPLER : Dynamic mechanical-properties of vamas polycarbonate polyethylene blends. *Polymer Engineering Science* 30 (17) 1106-1113 (1990)
2854. C. WIPPLER : Low frequency viscosities of PS/PMMA blends. *Polym. Bull.* 25 (3), 357-363 (1991)
2855. J.C. WITTMANN : Techniques de microscopie optique et électronique appliquées aux polymères. Dans *Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires. Structure des Polymères et Méthodes d'Etudes. Vol. 8 (ch. XII) p. 433-468 (1990)*
2856. J.C. WITTMANN & B. LOTZ : Epitaxial crystal growth on organic and polymeric substrates in J.R. FRYER and D.L. DORSET (eds) *Electron Crystallography of Organic Molecules*, Kluwer Academic Publishers. Printed in the NETHERLANDS 241-254 (1990)
2857. J.C. WITTMANN & B. LOTZ : Epitaxial crystallization of polymers on organic and polymeric substrates. *Prog. Polym. Sci.* 15, 909-948 (1990)
2858. F. YAN, Ph. DEJARDIN, Y. FRERE & Ph. GRAMAIN : Glass transition temperatures of comb-like polymers. Poly-(ethylene oxide)-polyacrylates and -polymethacrylates. *Makromol. Chem.* 191, 1197-1207 (1990)
2859. F. YAN, Ph. DEJARDIN, Y. FRERE & Ph. GRAMAIN : Side-chain crystallinity in comb-like polymers. Poly-(ethylene oxide)-polyacrylates and -polymethacrylates. *Makromol. Chem.* 191, 1209-1217 (1990)
2860. F. YAN, P. DEJARDIN, P. GRAMAIN & A. SCHMITT : Transient adsorption of a tri(ethylene-glycol) polyacrylate on a plasmapheresis membrane. *Colloid Polym Sci* 269, 36-42 (1991)
2861. R. ZANA : 2. Micellization on cationic surfactants in *Cationic Surfactants Physical Chemistry* edited by D.N. RUBINGH and P.M. HOLLAND. Marcel Dekker, Inc. 1991
2862. R. ZANA & J. LANG : Recent developments in fluorescence probing of micellar solutions and microemulsions. *Colloid Surface* 48, 153-171 (1990)
2863. R. ZANA, J. LANG & D. CANET : Ternary water-in-oil microemulsions made of cationic surfactants, water and aromatic solvents. 3. Self-diffusion studies in relation to exchange of material between droplets and percolation. *J. Phys. Chem.* 95, 3364-3367 (1991)
2864. X.F. ZHONG & B. FRANÇOIS : Kinetics of 1,3-cyclohexadiene polymerization initiated by organolithium compounds in a non-polar medium, 1. *Makromol. Chem.* 191, 2735-2741 (1990)

## LISTE DES PUBLICATIONS N°37

Du 1er avril 1991 au 31 mars 1992

2865. M. ABOULFARAJ, R. SCHIRRER & C. WIPPLER: Internal stresses in a circular bilayered glass-resin laminate  
in: Mechanics and mechanisms of damage in composites and multimaterials, D. Baptiste, ed. Mechanical Engineering Publications, London, (1991) pp. 259-268.
2866. J.D. ACETARIN, J. DRUZ, A. ANTON, J. WAGNER & M. LAMBLA : Modification du polypropylène par greffage radicalaire.  
Actes du Colloque "Génie Electrique" 91, 225-237 Paris
2867. A. AJDARI, L. LEIBLER & J.F. JOANNY : Cooperative diffusion in weakly charged polyelectrolyte solutions.  
J. Chem. Phys. 95 (6) 4580-4583 (1991)
2868. J. ALLGAIER, R. NUFFER & C. MATHIS : Synthesis of polyacetylene and styrene-PA block copolymers by chemical modification of phenylvinyl sulfoxide.  
Synthet. Metal 41 (43) 965-968 (1991)
2869. D. ANDELMAN & J.F. JOANNY : Notes. On the adsorption of polymer solutions on random surfaces : The annealed case.  
Macromolecules 24, 6040-6042 (1991)
2870. P.A. BACHMANN, P. L. LUISI & J. LANG : Self-replicating reverse micelles.  
Chimia 45, 266-268 (1991)
2871. P.A. BACHMANN, P. WALDE, P.L. LUISI & J. LANG : Self-replicating micelles : Aqueous micelles and enzymatically driven reactions in reverse micelles.  
J. Am. Chem. Soc. 113, 8204-8209 (1991)
2872. M. BENMOUNA, Z. BENMANÇOUR, H. BENOIT, E.W. FISCHER & Th. A. VILGIS: Theory of dynamic scattering from neutral and weakly charged copolymers in solution.  
Macromolecules 25, 1338-1347 (1992)
2873. M. BENMOUNA, Th. A. VILGIS & J. FRANÇOIS : Theory of static scattering from weakly charged copolymers in solution.  
Makromol. Chem. Theory Simul. 1, 3-23 (1992)
2874. H. BENOIT, M. BENMOUNA, C. STRAZIELLE, A. LAPP & L. OULD-KADDOUR : Polymer and copolymer characterization by light and neutron scattering : theoretical considerations and experimental examples.  
J. Appl. Polym. Sc. Appl. Polym. Symp. 48, 315-334 (1991)
2875. H. BENOIT, M. BENMOUNA & Th. A. VILGIS : L'approximation de la phase aléatoire : une démonstration simple.  
C. R. Acad. Sci. Paris, 313 (série II), 869-872 (1991)

## ICS: PUBLICATIONS 91

2876. M. BENRRAOU, R. ZANA, R. VAROQUI & E. PEFFERKORN : Study of the interaction between dodecyltrimethylammoniumbromide and poly(maleic acid-co-alkyl vinyl ether) in aqueous solution by potentiometry and fluorescence probing.  
J. Phys. Chem. 96, 1468-1475 (1992)
2877. A. BIEBER & F. GAUTIER : Phase stability and short range order in magnetic transition metal alloys.  
J. Magn. Magn. Mat. 99, 293-322 (1991)
2878. S. BIGGS, A. HILL, J. SELB & F. CANDAU : Copolymerization of acrylamide and a hydrophobic monomer in an aqueous micellar medium : Effect of the surfactant on the copolymer microstructure.  
J. Phys. Chem. 96, 1505-1511 (1992)
2879. S. BIGGS, J. SELB & F. CANDAU : Effect of surfactant on the solution properties of hydrophobically modified polyacrylamide.  
Langmuir 8, 838-847 (1992)
2880. W. BINANA-LIMBELE, N.M. VAN OS, L.A.M. RUPERT & R. ZANA : Aggregation behavior and micellar dynamics in aqueous solutions of the nonionic surfactant pentaoxyethyleneglycol mono-octyl ether : Effect of sodium halides.  
J. Colloid Interface Sci. 144, 458-467 (1991)
2881. F. BOUE, J. BASTIDE, M. BUZIER, A. LAPP, J. HERZ & T.A. VILGIS : Strain-induced large fluctuations during stress relaxation in polymer melts observed by small-angle neutron scattering. " Lozenges" "butterflies" & related theory.  
Colloid Polym. Sci. 269, 195-216 (1991)
2882. F. BOUMAZA, Ph. DEJARDIN, F. YAN, F. BAUDUIN & Y. HOLL : Fibrinogen adsorption on pyrex glass tubes : a continuous kinetic study.  
Biophys. Chem. 42, 87-92 (1992)
2883. J.T. BROOKS, C.M. MARQUES & M.E. CATES : The effect of adsorbed polymer on the elastic moduli of surfactant bilayers.  
J. Phys. II, 1, 673-690 (1991)
2884. S.J. CANDAU, F. ILMAN, A. MOUSSAID & F. SCHOSSELER : Structure and properties of partially neutralized poly(acrylic acid) gels.  
Progr. Colloid Polym. Sci. 84, 369-370 (1991)
2885. J.M. CATALA & M. CLAUSS : Anionic synthesis of polysulfide oligomers from elemental sulfur and methacrylic esters.  
Macromolecules 24, 2663-2667 (1991)
2886. M.E. CATES, C.M. MARQUES & J.P. BOUCHAUD : Dynamic relaxation of rodlike micelles.  
J. Chem. Phys. 94 (12) 8529-8536 (1991)
2887. S. CHIALI, P. BERNIER, F. RACHDI, K. ZNIBER & R. NUFFER : NMR studies of alkali-doped polyacetylene.  
Synthet. Metal 41-43, 137-140 (1991)

## ICS: PUBLICATIONS 91

2888. B. COLLIN, D. CHATENAY, G. COULON, D. AUSSERRE & Y. GALLOT : Ordering of copolymer thin films as revealed by atomic force microscopy.  
Macromolecules 25,1621-1622 (1992)
2889. J.M. CORPART, J. SELB & F. CANDAU : Synthesis and properties of polyampholytes prepared in microemulsions.  
Makromol. Chem., Macromol. Symp. 53, 253-265 (1992)
2890. Cl. CROUZET, J. MARCHAL & S. ZEHNACKER: Effectiveness of aliphatic hindered amine stabilizers at 25°C lies in the production and regeneration of their hydroxylamine derivatives. 13th Int. Conf. on Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers. Lucerne (Suisse) 22-24 May 1991. Proceedings of the Invited Lectures pp. 91-109.
2891. Cl. CROUZET & J. MARCHAL : About antioxidant activity of hindered aliphatic amines and their derivatives to understand polyolefin stabilization at 25°C. Overall effects of sec-hindered aliphatic amines and their nitroxyl derivatives on the kinetics of primary reactions of gamma-radiation-induced autoxidation of 2,4-dimethylpentane in the dark at 25°C compared with effects of a phenolic antioxidant.  
Radiat. Phys. Chem. 39 (4) 359-366 (1992)
2892. J. DAYANTIS : The effect of pressure on the determination of the Flory-Huggins  $\chi$  parameter by vapour pressure measurements.  
Polymer 33 (1) 219-222 (1992)
2893. J. DAYANTIS & J.F. PALIERNE : Monte Carlo precise determination of the end-to-end distribution function of self-avoiding walks on the simple-cubic lattice.  
J. Chem. Phys. 95, (8) 6088-6099 (1991)
2894. S.N. DERROUGH, C. ROUF, J.M. WIDMAIER & G.C. MEYER : An entirely radical in situ synthesis of interpenetrating polymer networks.  
Polym. Mat. Sci. Eng. 65, 1-2 (1991)
2895. F. DOBLER, T. PITH, Y. HOLL & M. LAMBLA : Synthesis of model lattices for the study of coalescence mechanisms.  
J. Appl. Polym. Sc. 44, 1075-1086 (1992)
2896. R.S. DURAN, A. F. THIBODEAUX, H. RINGSDORF, A. SCHUSTER, A. SKOULIOS, P. GRAMAIN & W. FORD. Blends of side-chain liquid crystalline polymers at the air-water interface.  
Polymer Preprints 32 (1) 246-247 (1991)
2897. M. DUVAL, H. HAIDA, J.P. LINGELSER & Y. GALLOT : Communications to the editor. Quasi-elastic light scattering by a polystyrene- poly(methyl methacrylate) diblock copolymer solution in toluene near the overlap concentration of the copolymer chains.  
Macromolecules 24, 6867-6869 (1991)
2898. M. DUVAL, C. PICOT, H. BENOIT, R. BORSALI, M. BENMOUNA & C. LARTIGUE : Spin-echo neutron scattering from copolymers in intermediate solvents.  
Macromolecules 24, 3185-3188 (1991)

## ICS: PUBLICATIONS 91

2899. M. EHRMANN & J.C. GALIN : Statistical n-butyl acrylate-sulphonatopropylbetaine copolymers : 1. Synthesis and molecular characterization. *Polymer* 33 (4) 859-865 (1992)
2900. A. ELAISSARI, A. HAOUAM, C. HUGUENARD & E. PEFFERKORN : Kinetic factors in polymer adsorption at solid/liquid interfaces. Methods of study of the adsorption mechanism. *J. Colloid Interface Sci.* 149 (1) 68-83 (1992)
2901. A. ELAISSARI & E. PEFFERKORN : Colloid aggregation in the presence of polymers. Effects of mobility and reactivity of clusters on the flocculation kinetics. *J. Chem. Phys.* 95 (4) 2919-2926 (1991)
2902. T. EL OURIAGHLI, J. FRANÇOIS, D. SARAZIN & N. TRUONG DINH : Influence of nonionic surfactant on aggregation state of scleroglucan in aqueous solution. *Carbohydr. Polym.* 17, 305-312 (1992)
2903. A.E. FEIGENBAUM, V. J. DUCRUET, S. DELPAL, N. WOLFF, J.P. GABEL & J.C. WITTMANN : Food and packaging interactions : penetration of fatty food simulants into rigid poly(vinyl chloride). *J. of agricult. & food chem.* 39, 1927-1932 (1991)
2904. E. FRANTA & L. REIBEL : Synthesis of block and graft copolymers of tetrahydrofuran and cyclic acetals. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 47, 141-150 (1991)
2905. Y. FRERE & Ph. GRAMAIN : Coating porous silica by in situ polymerization of PEO macromonomers for size exclusion separation of proteins. *React. Polym.* 16, 137-147 (1991-1992)
2906. G. FRIEDMANN & N. BROSSE : Stereospecific emulsion polymerization of 2-phenyl-1,3-butadiene. *Eur. Polym. J.* 27 (8) 747-749 (1991)
2907. G. FRIEDMANN, Y. CHREIM & J. BROSSAS : Synthesis of organosilicon polymers-I. Silicone and silicon carbide copolymers : synthesis and physical properties. *Eur. Polym. J.* 28 (2) 149-151 (1992)
2908. G. FRIEDMANN, Y. SHREIM & J. BROSSAS : Synthesis of organosilicon polymers-II. Norbornadiene/Pt II complex : catalyst in step- polymerization. *Eur. Polym. J.* 28 (3) 271-273 (1992)
2909. G. FRIEDMANN, P. SPERRY & J. BROSSAS : Polarographic method for the determination of the permeability coefficient of polymers towards oxygen dissolved in water. *J. Membrane Sci.* 65, 93-100 (1992)
2910. M. FRINDI, B. MICHELS & R. ZANA : Ultrasonic absorption studies of surfactant exchange between micelles and bulk phase in aqueous micellar solutions of nonionic surfactants with short alkyl chains. 1. 1,2-hexanediol and 1,2,3-octanetriol. *J. Phys. Chem.* 95, 4832-4837 (1991)

## ICS: PUBLICATIONS 91

2911. A. GIRAUDEAU, M. EL MERAY, M. GROSS, C. PIECHOCKI & M. BERNARD : Redox behaviour of phthalocyanines bearing aliphatic and polyethylene oxide chains.  
Anal. Chim. Acta 251, 39-46 (1991)
2912. A. GODART, R. SCHIRRER & C. WIPPLER : Analysis of a PS/PMMA blend by image processing techniques.  
Polym. Bull. 28 (2) 235-242 (1992)
2913. M.T. GOMES FREIRE-SCHANZ, L. DANICHER, T. PITH & M. LAMBLA : Homopolymérisation et copolymérisation en émulsion de l'acrylate de 2-hydroxyéthylloxazolidone et de l'acrylate de N-hydroxyéthylcarbamate d'isopropyle avec le styrène et l'acrylate de méthyle : caractérisation des latex et des copolymères obtenus.  
Eur. Polym. J. 27 (11) 1217-1226 (1991)
2914. R. GUERRERO, G. BEINERT & J.E. HERZ : Synthesis of block copolymers through free radicals. Macroinitiators.  
J. Appl. Polym. Sc. : Appl. Polym. Symp. 49, 43-58 (1991)
2915. R. GUERRERO SANTOS, J.G. ZILLIOX, J.E. HERZ & G.J. BEINERT : Synthesis of poly(ethylene oxide) macroinitiators with a view to the preparation of block copolymers by radical polymerization.  
Eur. Polym. J. 28 (3) 233-242 (1992)
2916. H. HAIDA, J.P. LINGELSER, Y. GALLOT & M. DUVAL : Quasi-elastic light scattering by polystyrene-poly(methylmethacrylate) diblock copolymer solutions in a non-selective solvent in the vicinity of the overlap concentration.  
Makromol. Chem. 192, 2701-2711 (1991)
2917. J.L. HALARY, A.K. OULTACHE, J.F. LOUYOT, B. JASSE, T. SARRAF & R. MULLER : Viscoelastic properties of styrene-co-methylmethacrylate random copolymers.  
J. Polym. Sci. B - Polym. Phys. 29, 933-943 (1991)
2918. H. HANSMA, F. MOTAMEDI, P. SMITH, P. HANSMA & J.C. WITTMAN : Polymer Communications. Molecular resolution of thin, highly oriented poly(tetrafluoroethylene) films with the atomic force microscope.  
Polymer 33 (3) 647-649 (1992)
2919. X.W. HE, J.M. WIDMAIER & G.C. MEYER : Kinetics of phase separation in polyurethane/polystyrene semi-1 IPNs.  
Polym. Mat. Sci. Eng. 65, 44-45 (1991)
2920. X.W. HE, J.M. WIDMAIER, J.E. HERZ & G.C. MEYER : Polydimethylsiloxane/ poly(methylmethacrylate)interpenetrating polymer networks : 2. Synthesis and properties.  
Polymer 33 (4) 866-872 (1992)
2921. A. HILL, F. CANDAU & J. SELB : Aqueous solution properties of hydrophobically associating copolymers.  
Prog. Colloid Polym. Sci. 84, 61-64 (1991)
2922. G.H. HU, Y. HOLL & M. LAMBLA : Catalytic aminolysis of acrylic copolymers in solution and in the melt. I. Mechanism and kinetics.  
J. Polym. Sci, Polym. Chem. 30, 625-634 (1992)

## ICS: PUBLICATIONS 91

2923. G.H. HU, S. LOREK, Y. HOLL & M. LAMBLA : Catalytic aminolysis of acrylic copolymers in solution and in the melt. II. Comparison between styrenic and ethylenic copolymers. *J. Polym. Sc., Polym. Chem.* 30, 635-641 (1992)
2924. C. HUGUENARD, R. VAROQUI & E. PEFFERKORN : Kinetics of block copolymer adsorption. *Macromolecules* 24, 2226-2230 (1991)
2925. A. JOHNER, C. MARQUES & J.F. JOANNY : Diblock copolymers in selective solvents. *Physica A* 172, 285 (1991)
2926. F. KERN, R. ZANA & S.J. CANDAU : Rheological properties of semidilute and concentrated aqueous solutions of cetyltrimethylammonium chloride in the presence of sodium salicylate and sodium chloride. *Langmuir* 7, 1344-1351 (1991)
2927. L. KESSLER, M. PINGET, M. APRAHAMIAN, P. DEJARDIN & C. DAMGE : In vitro and in vivo studies of the properties of an artificial membrane for pancreatic islet encapsulation. *Hormone & metabolic research* 23, 312-317 (1991)
2928. M. KINOSHITA, Ph. TUREK, M. TAMURA, K. NOZAWA, D. SHIOMI, Y. NAKAZAWA, M. ISHIKAWA, M. TAKAHASHI, K. AWAGA, T. INABE & Y. MARUYAMA. An Organic Radical Ferromagnet. *Chem. Lett.*, 1225-1228 (1991)
2929. J.W. KLEIN, J.P. LAMPS, Y. GNANOU & P. REMPP : Synthesis and characterization of block copolymers containing poly(tert.butylacrylate) blocks. *Polymer* 32 (12) 2278-2282 (1991)
2930. M. LAMBLA : Reactive processing of thermoplastic polymers. In *Comprehensive Polymer Science - 1st supplement*, Pergamon, à paraître, 1992.
2931. J. LANG, N. LALEM & R. ZANA : Quaternary water in oil microemulsions. 1. Effect of alcohol chain length and concentration on droplet size and exchange of material between droplets. *J. Phys. Chem.* 95, 9533-9541 (1991)
2932. B. LOTZ, S. GRAFF, C. STRAUPE & J.C. WITTMANN : Single crystals of  $\gamma$  phase isotactic polypropylene : combined diffraction and morphological support for a structure with non-parallel chains. *Polymer* 32 (16) 2902-2910 (1991)
2933. B. LOTZ, J.C. WITTMANN, W. STOCKER, S.N. MAGONOV & H.-J. CANTOW : Atomic force microscopy on epitaxially crystallized isotactic polypropylene. *Polymer Bull.* 26, 209-214 (1991)
2934. A. LOUAI, G. POLLET, J. FRANÇOIS & F. MOREAUX : Polymer aqueous solutions as quenching media. I. Polyvinylpyrrolidone. *J. Appl. Polym. Sc.* 43, 2151-2160 (1991)
2935. A. LOUAI, G. POLLET, J. FRANÇOIS & F. MOREAUX : Polymer aqueous solutions as quenching media. II. Ethylene oxide-propylene oxide copolymers. *J. Appl. Polym. Sc.* 43, 2161-2168 (1991)

## ICS: PUBLICATIONS 91

2936. J. MA, J.E. FISCHER, E.M. SCHERR, A.G. McDIARMID, M.E. JOZEFOWICZ, A.J. EPSTEIN, C. MATHIS, B. FRANÇOIS, N. COUSTEL & P. BERNIER : Intrachain dynamics and interchain structures of polymers : A comparison of polyacetylene, polyethylene, polyaniline and poly(paraphenylene vinylene).  
Phys. Rev. B, 44 (21) 11609-11613 (1991)
2937. M. MAALOUM, D. AUSSERRE, D. CHATENAY, G. COULON & Y. GALLOT : Edge profile of relief 2D domains at the free surface of smectic copolymer thin films.  
Phys. Rev. Lett. 68 (10) 1575-1578 (1992)
2938. O. MAUZAC & R. SCHIRRER : Crack propagation in amorphous brittle polymers toughened by rubber particles.  
in: Mechanics and mechanisms of damage in composites and multimaterials, D. Baptiste, ed. Mechanical Engineering Publications , London, (1991) pp. 8-93.
2939. G. MCKENNA, F. KERN, S.J. CANDAU, J.C. WITTMANN & A. THIERRY : Thermoreversible gels from dibenzylidene sorbitol and organic solvents.  
Polym. Prep. 32 (3) 455-456 (1991)
2940. C. MAECHLING-STRASSER, J. FRANÇOIS, F. CLOUET & C. TRIPETTE : Hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide) urethanes : 1. Characterization and experimental study of their association in aqueous solution.  
Polymer 33 (3) 627-636 (1992)
2941. S. MAFE, J.A. MANZANARES, H. REISS, J.M. THOMANN & P. GRAMAIN : Model for the dissolution of calcium hydroxyapatite powder.  
J. Phys. Chem. 96, 861-866 (1992)
2942. E. MARCHAL : Thermally stimulated depolarization currents of polymers : a new analysis and significance of the compensation law.  
Proc. 7th Intern. Symp. Electrets, Berlin 1991. Avail. from IEEE, 445 Hoes Lane, Piscataway N.J. 08854 USA
2943. E. MARCHAL : Thermally stimulated depolarization currents : A new analysis and significance of the compensation law.  
J. Chem. Phys. 96 (6) 4676-4680 (1992)
2944. P. MARIE : Tensions interfaciales des polymères à l'état fondu.  
Recueil Carry 91 "Interfaces" p. 21-22 (1991)
2945. C.M. MARQUES & M.E. CATES : Short Communication. Nonlinear thermodynamic relaxation in living polymer systems.  
J. Phys. II 1, 489-492 (1991)
2946. A. MATHIS, Y.L. ZHENG & J.C. GALIN : Random ethylacrylate zwitterionic copolymers : 3. Microphase separation as a function of the zwitterion structure.  
Polymer 32 (17) 3080-3085 (1991)
2947. G. MEDJAHDI, D. SARAZIN & J. FRANÇOIS : Theoretical approach to enhanced low-angle scattering from moderately concentrated polymer solutions.  
Macromolecules 24, 4138-4141 (1991)



## ICS: PUBLICATIONS 91

2948. A. MOUSSAID, J.P. MUNCH, F. SCHOSSELER & S.J. CANDAU : Light scattering study of partially ionized poly(acrylic acid) systems : comparison between gels and solutions. *J. Phys. II* 1, 637-650 (1991)
2949. M.J. MURA-GALELLI, J.C. VOEGEL, S. BEHR, E.F. BRES & P. SCHAAF : Adsorption/desorption of human serum albumin on hydroxyapatite : A critical analysis of the langmuir model. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 88, 5557-5561 (1991)
2950. D. NAVARRO-RODRIGUEZ, Y. FRERE & Ph. GRAMAIN : Side-chain liquid-crystalline polysalts. Synthesis and thermal properties of poly1- $[\omega(4'$ -methoxy-4-biphenyloxy)alkyl]-4-vinylpyridinium bromide or poly[1-(2-2-[2-(4'-methoxy-4-biphenyloxy)ethoxy]ethoxyethyl)-4-vinylpyridinium bromide]. *Makromol. Chem.* 192, 2975-2984 (1991)
2951. Th. OLINGA & B. FRANÇOIS : Synthesis of soluble polystyrene-graft polythiophene comblike copolymers : a new precursor for polythiophene film preparation. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 12, 575-582 (1991)
2952. P. PETIT : Magnetism of lutetium bisphthalocyanine. *Synthet. Metal.* 46, 147-163 (1992)
2953. P. PETIT & J.J. ANDRÉ : Introduction to pulsed ESR spectroscopy. *J. Chim. Phys.* 89, 567-582 (1992)
2954. J.M. PUJOL, J. BROSSAS & J.M. CATALA : Synthesis of telechelic dithiol oligomers containing sulfur atoms-moisture barrier properties. *J. Appl. Polym. Sc.* 42, 3091-3100 (1991)
2955. M.L. PUJOL-FORTIN & J.C. GALIN : Poly(ammonium alkoxydicyanoethenolates) as new hydrophobic and highly dipolar poly(zwitterions). 1. Synthesis. *Macromolecules* 24, 4523-4530 (1991)
2956. M.L. PUJOL-FORTIN, M. GALIN & J.C. GALIN : Poly(ammonium alkoxydicyanoethenolates) as new hydrophobic and highly dipolar poly(zwitterions). 2. Mechanistic aspects of the polymerization. *Macromolecules* 24, 6443-6451 (1991)
2957. W.F. REED, S. GHOSH, G.MEDJAHDI & J. FRANÇOIS : Dependence of polyelectrolyte apparent persistence lengths, viscosity and diffusion on ionic strength and linear charge density. *Macromolecules* 24, 6189-6198 (1991)
2958. C.P. REGHUNADHAN NAIR & G. CLOUET : Thermal iniferters : their concept and application in free radical polymerization. *JMS. Rev. Macromol. Chem. Phys., C* 31 (2 & 3) 311-340 (1991)
2959. J. RIVORY, J.M. FRIGERIO & C. MARQUES : Characterization of interfacial index gradients by spectroscopic ellipsometry at variable angle of incidence. *Opt. Commun.* 59, 482-492 (1992)

## ICS: PUBLICATIONS 91

2960. M.O. ROBBINS, D. ANDELMAN & J.F. JOANNY : Thin liquid films on rough or heterogeneous solids.  
Phys. Rev. A 43, 4344 (1991)
2961. M. RUBINSTEIN, L. LEIBLER & J. BASTIDE : Giant fluctuations of crosslink positions in gels.  
Phys. Rev. Lett. 68 (3) 405-407 (1992)
2962. P. SCHAAF, Ph. DEJARDIN, A. JOHNER & A. SCHMITT : Characteristic time scales for the adsorption process of fibrinogen on silica.  
Langmuir 8, 514-517 (1992)
2963. F. SCHOSSELER, A. MOUSSAID, J.P. MUNCH & S.J. CANDAU : Weakly charged polyelectrolyte gels : temperature and salt effects on the statics and the dynamics.  
J. Phys. II France 1, 1197-1219 (1991)
2964. B. SENGER, J.C. VOEGEL, P. SCHAAF, A. JOHNER, A. SCHMITT & J. TALBOT : Properties of jamming configurations built up by the adsorption of Brownian particles onto solid surfaces.  
Phys. Rev. A 44 (10) 6926-6928 (1991)
2965. D.F.K. SHIM, C. MARQUES & M.E. CATES : Diblock copolymers : micellization and coadsorption.  
Macromolecules 24, 5309-5314 (1991)
2966. T. STERZYNSKI & J. GARBARCZYK : Influence of the electric field on the microscopic structure of PEO/PMMA blends.  
J. Mater. Sci. 26, 6357-6361 (1991)
2967. S. STOLL & E. PEFFERKORN : Processus de fragmentation d'agrégats colloïdaux.  
C.R. Acad. Sci. Paris 314, série II, 37-42 (1992)
2968. H. STRZELECKA, R. VICENTE, J. RIBAS, J.P. LEGROS, P. CASSOUX, P. PETIT & J.J. ANDRÉ : A new  $\pi$  donor-acceptor compound derived from tetraphenyldithiapyranylidene and bis-(1,3-dithia-2-thione-4,5-dithiolato)-nickelate : crystal structure and EPR study.  
Polyhedron 10 (7) 687-695 (1991)
2969. M.T. TABKA, J.M. WIDMAIER & G.C. MEYER : The effect of catalyst concentration on morphology and mechanical properties of simultaneous interpenetrating polymer networks.  
Plast. Rubber Compos.: Process. Appl. 16, 11-16 (1991)
2970. M. TAKAHASHI, Ph. TUREK, Y. NAKAZAWA, M. TAMURA, K. NOZAWA, D. SHIOMI, M. ISHIKAWA & M. KINOSHITA : Discovery of a quasi-1D organic ferromagnet,  $p-NPNN$ .  
Phys. Rev. Lett. 67 (6) 746-748 (1991)
2971. J. TALBOT, P. SCHAAF, G. TARJUS : Random sequential addition of hard spheres.  
Mol. Phys. 72 (6) 1397-1406 (1991)
2972. G. TARJUS, P. SCHAAF & J. TALBOT : Random sequential addition : a distribution function approach.  
J. Statist. Phys. 63 (1-2) 167-202 (1991)

## ICS: PUBLICATIONS 91

2973. C. TSITSILIANIS, P. LUTZ, S. GRAFF, J.Ph. LAMPS & P. REMPP : Core-first synthesis of star polymers with potentially ionogenic branches.  
Macromolecules 24, 5897-5902 (1991)
2974. Ph. TUREK, K. NOZAWA, D. SHIOMI, K. AWAGA, T. INABE, Y.MARUYAMA & M. KINOSHITA : Ferromagnetic coupling in a new phase of the *p*-nitrophenyl nitronyl nitroxide radical.  
Chem. Phys. Lett. 180 (4) 327-331 (1991)
2975. L.A. UTRACKI & C. WIPPLER : Dynamic-mechanical testing of polymer blends (Feature article).  
VAMAS Bull. 14, 8 July 1991
2976. T.A. VILGIS, M. BENMOUNA & H. BENOIT : Static scattering from multicomponent polymer systems : theoretical models.  
Macromolecules 24 (16) 4481-4488 (1991)
2977. G. WEILL : Viscosity and scattering of very weakly charged polyelectrolytes.  
Biophys. Chem. 41, 1-8 (1991)
2978. J.M. WIDMAIER : Phase behavior of semi-interpenetrating polymer networks based on nearly miscible polymer pairs.  
Macromolecules 24, 4209-4211 (1991)
2979. J.C. WITTMANN & P. SMITH : Highly oriented thin films of poly(tetrafluoroethylene) as a substrate for oriented growth of materials.  
Nature 352, 414-417 (1991)
2980. W. H. WONG, M.E. HANSON, W.G. CLARK, G. GRUNER, J.D. THOMPSON, R.L. WHETTEN, S.M. HUANG, R.B. KANER, F. DIEDERICH, P. PETIT, J.J. ANDRÉ & K. HOLCZER: Normal-state magnetic properties of  $K_3C_{60}$ .  
Europhys. Lett. 18 (1) 79-84 (1992)
2981. F. YAN & Ph. DEJARDIN : Kinetics of fibrinogen adsorption from flowing solutions through polymer hollow fibers.  
Langmuir 7, 2230-2235 (1991)
2982. F. YAN, Ph. DEJARDIN, J.C. GALIN & A. SCHMITT : Adsorption of an amphipatic copolymer on a kidney dialysis membrane.  
Colloid Polym. Sc. 269, 1021-1025 (1991)
2983. R. ZANA, M. BENRRAOU & R. RUEFF : Alkanediyl- $\alpha,\omega$ -bis (dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 1. Effect of the spacer chain length on the critical micelle concentration and micelle ionization degree.  
Langmuir 7, 1072-1075 (1991)
2984. X.F. ZHONG & B. FRANÇOIS : Soluble polystyrene-block-poly(*p*-phenylene) block copolymers prepared from polystyrene-block-poly(1,3-cyclohexadiene)precursors. Study of the aromatization process.  
Makromol. Chem. 192, 2277-2291 (1991)

# **INDEX DU PERSONNEL**

## INDEX DU PERSONNEL "CHERCHEUR" PERMANENT

Pages et n° de publications

J.J. ANDRE	132,133,134,135,136[1à5-9-11à16],137[18à22-25-26-28à33-35-36-38-39],2750,2953,2968,2980
J. BASTIDE	65,66[1à5],67,68[1-2],69[1-2-4-5-7à11], 2729,2730,2744,2808,2881,2961
G. BEINERT	62,63[1à3],64[1-2],68,69[7],137[39],2914,2915
H. BENOIT	49,50[1à7],51[8-9],52[2-4-7],53[8],2729,2731,2732,2846, 2872,2874,2875,2898,2976
A. BIEBER	132,135,136[5-10],137[39],2877
J. BROSSAS	36,38[1],41,2745,2907,2908,2909,2954
F. CANDAU	78,87,88,89,90[2à11],91[12à26-29-31-32],2737,2738,2739, 2740,2741,2742,2743,2766,2767,2878,2879,2889
J.M. CATALA	8,9[1-2],28,29[1],41,2885,2954
Ph. CHAUMONT	8[6],11,16[1-2],49,63[2],2822,2823,2844
F. CLOUET	38,40[1],41[2à6],55,56[1à5],2745,2831,2940
G. CLOUET	11,16[1à9],166,2746,2822,2823,2824,2958, brevets
C. CROUZET	42,43[1-2-4],44[5],2890,2891
L. DANICHER	141,2913
J. DAYANTIS	2805,2818,2892,2893
Ph. DEJARDIN	34[3-4-7],110[1-2],111[1à3],112,113[1à9],114[10-11], 115[6],2858,2859,2860,2882,2927,2962,2981,2982
M. DUVAL	50[1],51,52[4à7],53[8à10],2897,2898,2916
B. FRANCOIS	18,20,21[2à7],137[37],2747,2752,2768,2864,2936,2951, 2984
J. FRANCOIS	15,53[1-2],54[1][1-2],55[1],56[1à5],57[1],58[1à3],59[1- 2],71,78,2777,2791,2792,2807,2843,2873,2902,2934, 2935,2940,2947,2957
E. FRANTA	9,11[1à4],17[3],53,54[1],2753,2754,2904
Y. FRERE	29,31[1-2],32[3-4],34[1à6-8],113[3à5],142[1],2783,2784, 2785,2811,2841,2858,2859,2905,2950
G. FRIEDMANN	36,38[1],2906,2907,2908,2909
D. FROELICH	152,153[1],155[2],156,157[1],164,2810
J.C. GALIN	23,24,25,26,27[1],28[2-9],73,74[1-2],113[2-6-7-9],129, 131[9-10],2899,2955,2956,2982
M. GALIN	23,24,25,26,28[2à4],2756,2956
Y. GALLOT	51,53[9-10],60,61[1-2],2888,2897,2916,2937
Z. GALLOT	16bis,17[1],2847
Y. GNANOU	5,6,7[1à4],8[5],16bis,17[2à4],2727,2753,2757,2758,2776, 2809,2929
Ph. GRAMAIN	29,31[1-2],32[3à5],34[1à8],35[1-2],49,113[1à5-8], 142[1],2783,2784,2785,2811,2838,2839,2840,2841,2858, 2859,2860,2896,2905,2941,2950
H. HERZ	62,63[1à3],64[1-2],67,68,69[3-10],137[39],2749,2762,2881, 2914,2915,2920
G. HILD	5
Y. HOLL	38,40[1],41[2-5],111[3],141,144[1à7],152[1-2],2831,2882, 2895,2922,2923
D. HUILIER	
J.F. JOANNY	75,81[4à8-17à24],82[25-31à38],2761,2763,2764,2770,2771, 2772,2773,2821,2825,2826,2867,2869,2925,2960

- A. JOHNER 75, 81[6-10-20à22], 82[26-27-30-35], 104, 105[3-4],  
106[1à3], 111, 112[1], 2770, 2771, 2772, 2773, 2774, 2827, 2828,  
2848, 2925, 2962, 2964
- R. KNOESEL 23, 26, 28[5], 90[10]
- J. LADEVEZE 156, 157[2], 164
- M. LAMBLA 144[1à7], 147, 152[1à10], 2778, 2842, 2866, 2895, 2913, 2922,  
2923, 2930, brevets
- J. LANG 92, 94[4-16], 95, 97, 99, 100[1à16], 2728, 2736, 2779, 2780,  
2781, 2782, 2803, 2862, 2863, 2870, 2871, 2931
- B. LOTZ 119, 120, 121, 124[1à9], 125[10-11-14-15], 127, 134, 2788, 2789,  
2790, 2793, 2794, 2837, 2852, 2856, 2857, 2932, 2933
- P. LUTZ 7, 8[8], 63, 67, 2846
- E. MARCHAL 127, 130, 2798, 2942, 2943
- J. MARCHAL 42, 43[1à4], 44[5-6], 2799, 2890, 2891
- P. MARIE 38, 60[1], 2944
- C. MARQUES 75, 77, 80, 81[1à3-11à16-21], 2753, 2770, 2775, 2801, 2802, 2883,  
2886, 2925, 2945, 2959, 2965
- A. MATHIS 27, 28[6-8], 73, 74[1-2], 129, 131[9], 2946
- C. MATHIS 18, 19, 21[1], 137[37], 2747, 2768, 2769, 2868, 2936
- B. MEURER 27, 28[8-9], 34[5], 74[2], 126, 127, 128, 129, 130[1à3-5-6],  
131[9à12], 2784, 2785, 2795, 2796
- G. MEYER 74, 129, 137[38], 144, 146[1-2], 2834, 2894, 2919, 2920, 2969,  
brevets
- R. MULLER 72[1-2], 152, 153[1-2], 155[2à4], 156, 157[1-2], 164, 2759,  
2809, 2810, 2917
- R. NUFFER 18, 19, 21[1], 2868, 2887
- J.F. PALIERNE 61[1-2], 152, 153, 155[1], 2812, 2893
- N. PARIZEL 129
- E. PEFFERKORN 77, 97[3], 101, 103[1à9], 104[10à14], 107, 109[1], 110[2à9], 2751,  
2760, 2813, 2814, 2815, 2816, 2833, 2849, 2876, 2900, 2901,  
2924, 2967
- P. PETIT 132, 133, 134, 136[1à5-9-13], 137[21à24-26-33-36], 2819,  
2952, 2953, 2968, 2980
- C. PICOT 50[7], 51[8], 52[4-7], 53[8], 68, 69[3], 72[1-2], 73, 152,  
153[1-2], 2732, 2810, 2898
- R. PIXA 160[1], 161[1], 162[1], 163
- M. RAWISO 55, 58, 59[1-2]
- L. REIBEL 9, 11[1à4], 17[3], 22, 23[1-2], 2753, 2754, 2904
- P. REMPP 5, 6, 7[1-2-4], 8[5à8], 16bis, 17[2à4], 2727, 2753, 2758,  
2776, 2809, 2844, 2845, 2846, 2929, 2973
- D. SARAZIN 49, 53[1-2], 54[1-2], 55[1], 2791, 2792, 2807, 2902, 2947
- P. SCHAAF 104, 105[1à5], 106[1à3], 110[1-2], 2774, 2828, 2835, 2836,  
2949, 2962, 2964, 2971, 2972
- R. SCHIRRER 157, 158[1à4], 159[1à5], 160[1][1à3], 163, 2804, 2865, 2912,  
2938
- A. SCHMITT 34[7], 105[4], 106[1], 110[1], 112, 113[1-2-6à9], 114[11],  
2860, 2962, 2964, 2982
- F. SCHOSSELER 17[1], 64, 66[1], 70[1], 71[2à4], 2744, 2829, 2830, 2884, 2948,  
2963
- J. SELB 87, 88, 90[2à5], 91[29], 2878, 2879, 2889, 2921
- P. SPEGT 137[23], 2819
- T. STERZINSKY 2832, 2966
- C. STRAZIELLE 49[1à3], 51, 52[1à3], 2748, 2817, 2874
- J. STURM 114, 115[1à5], 2806
- J. TERRISSE 165

A. THIERRY	119, 120, 121, 125[12à15], 2786, 2789, 2837, 2939
Ph. TUREK	132, 133, 134, 136[6a8-13], 137[25a32], 2750, 2928, 2970, 2974
R. VAROQUI	82[27], 97[3], 103[1a3-6], 104[10], 107, 109[1], 110[2-3-7-8], 111, 112[1-2], 2760, 2814, 2816, 2848, 2849, 2876, 2924
G. WEILL	71, 114, 115[1a5], 126, 127, 129, 130[1-3a6-8], 2795, 2796, 2797, 2806, 2851, 2977
J.M. WIDMAIER	74, 129, 137[38], 144, 146[1-2], 2834, 2894, 2919, 2920, 2969, 2978, brevets
C. WIPPLER	160[1][1a3], 161[1], 162[1], 2853, 2854, 2865, 2912, 2975
J.C. WITTMANN	91[16], 119, 120, 121, 123, 124[1-2-4-8-9], 125[10-11-14a19], 127, 134, 135, 2767, 2789, 2790, 2837, 2851, 2855, 2856, 2857, 2903, 2918, 2932, 2933, 2939, 2979
R. ZANA	78, 89, 91[31-32], 92, 93[1], 94[2-3-5a19], 95[20-21], 97[1-3-4], 100[3a12], 2733, 2734, 2781, 2782, 2861, 2862, 2863, 2876, 2880, 2910, 2926, 2931, 2983
J.C. ZILLIOX	62, 64[1], 67, 2915

-----

LISTE DES PERSONNES AYANT OBTENU UNE THESE OU UN DIPLOME AU LABORATOIRE

(Le nom des personnes actuellement présentes au laboratoire est souligné)

NOMS	Année Naissance	Année Entrée labo	Type + année Diplôme	Situation actuelle
LERAY J.	1918	1945	Etat 59	Prof. Univ. Metz retraité
Mme BRINI M.	1919	1946	Etat 54	Prof. ULP honoraire
<u>BENOIT H.</u>	1921	1946	Etat 50	Prof. Emér. ULP Anc. Dir. ICS
CERF R.	1924	1946	Etat 50	Prof. ULP/Inst. Le Bel
VALLET G.	1921	1947	Etat 52	Prof. honoraire Univ. Lyon
DONNET J.B.	1923	1947	Etat 52	Prof. Univ Hte Alsace
POUYET J.	1924	1947	Univ 66	MR retraité Vichy
Mme DAUNE-DUBOIS	1923	1947	Ing 54	Mère de famille Orléans
HORN P.	1925	1948	Etat 54	Prof. Nancy I
Mlle CHAMPAGNE M.	1920	1948	Etat 56	MR retraitée
ORTLIEB Cl.	1923	1948	Ing 50	Ingénieur-Conseil Strasbourg
Mme HORN C.	-	1948	Et. Sup. 50	Prof. Nancy
<u>REMPP P.</u>	1928	1949	Etat 57	DR1
Mme MAZEN-KNOBLOCH	1928	1950	Etat 60	MR retraitée
KOCHER R.	1927	1950	Ing 54	Ing Thaon les Vosges
KOHLER A.	1925	1951	Ing 53	IR retraité
<u>WIPPLER C.</u>	1927	1951	Etat 55	Prof ULP/Ancien Dir ICS
MERMOUD C.	1928	1951	Ing 56	Retraité
SINN V.	1907	1952	Etat 54	Décédé Nov. 87
<u>MARCHAL J.</u>	1929	1952	Etat 57	DR1
DAUNE M.	1925	1952	Etat 58	Prof./Dir CBM Orléans
KEPES A.			Etat 58	Retraité Paris
BLUMSTEIN A.	1930	1952	Ing 60	Prof. Lowell Inst Techn USA
BERTINOTTI A.	1929	1952	Etat 57	Ing CEA
BARO R.	1928	1953	Etat 59	Prof. Univ. Metz - peintre
WAHL Ph.	1930	1953	Etat 62	DR CBM Orléans
KOBRYNER W.	1929	1953	Ing 59	D.G. Ind. Privée Vosges
<u>WEILL G.</u>	1933	1954	Etat 58	Prof. ULP/Dir. ICS
Mme PALMADE-DOLLFUS	1932	1954	Etat 60	Mère de famille
SPACH G.	1930	1954	Etat 61	Dir Labo Ch. Macrom. Rouen
FREUND L.	1929	1954	Etat 61	Décédé Nov. 1968
Mme CHEVALLIER-				
HARTMANN M.R.	1930	1954	Etat 64	CR IBMC Strasbourg
ELLES J.	1931	1954	Univ 58	Resp Forum Lyon
MUSTACCHI H.	1930	1954	Ing 58	Ind papier Londres
SKOULIOS A.	1934	1955	Etat 59	DR1
LAVILLAUREIX J.	-	1955	Etat 59	Prof. Médecine Strasbourg
Mme LOUCHEUX M.H.	1934	1955	Etat 62	DR1, Dir Un. INSERM Lille
<u>Mme MARCHAL E.</u>	1931	1955	Etat 64	DR2
<u>BEINERT G.</u>	1931	1955	Etat 68	CR1
Mme FREUND-CHEVALLIER	1928	1955	Univ 65	Ing IBMC Strasbourg
HAMAIDE N.	1933	1955	Ing 57	Prêtre
GUBLER M.	1932	1956	Etat 61	Prof. Univ. Cathol. Lille
LAPP Ch.	1932	1956	Etat 62	Prof. Pharmacie Strasbourg
NICOLAEFF A.	1928	1956	Etat 62	Décédé 1985
<u>HERZ J.</u>	1928	1956	Etat 63	DR2



Mme HUSSON-REISS	1935	1956	Etat 63	MR Photosynthèse Gif/Yvette
JACOB M.	1934	1956	Etat 65	Décédé 1984
BRAUN G.	1933	1956	Etat 66	Esso, Bruxelles
BERNARDI G.	1929	1956	Etat 67	DR IBM Paris
LITZLER R.	1932	1956	Etat 67	Prof CEGEP Rosemont Montréal
LOUCHEUX Cl.	1931	1957	Etat 63	Prof USTL Lille
ROTH J.P.	1936	1957	Etat 63	DR2/s/Dir ICS
SPEGT P.	1937	1957	Etat 64	Prof. ULP
WITZ J.B.	1935	1957	Etat 64	DR, IBMC Strasbourg
FROELICH D.	1934	1957	Etat 66	Prof. ULP
KNOESEL R.	1936	1957	Etat 66	CR1
CROUZET Cl.	1934	1957	Etat 66	CR1 0 L4IPCMS (GMO)
WOLFF Cl.	1935	1957	Etat 67	Prof.Ecole Text.Mulhouse
MARTIN D.	1934	1957	3 C. 59	Industrie ?
RIBEYROLLES Ph.	1935	1957	3 C. 60	SNEA(P) Paris
RYDEL E.	1934	1957	Sc.Ap.65	?
LENG M.	1935	1958	Etat 62	DR, CBM Orléans
MINOUX J.	1932	1958	Etat 62	DR Dévelop. Atochem
CANDAU S.	1936	1958	Etat 63	DR1, Inst. Le Bel
VAROQUI R.	1935	1958	Etat 65	DR1
GALLOT B.	1935	1958	Etat 65	DR2, LMO Vernaison
STRAZIELLE Cl.	1937	1958	Etat 65	DR2
GUGUMUS F.	1936	1958	Etat 65	Ciba-Geigy, Bâle
REISS Cl.	1934	1958	Etat 65	DR2, Fond. Curie, Orsay
HINSCHBERGER A.	1936	1958	Etat 66	Décédé 1976
SCHWEITZ H.	1936	1958	Etat 67	CNRS, Nice
PICOT Cl.	1935	1958	Etat 68	DR2
MEYER G.	1934	1958	Etat 68	CR1
MITA Itaru	1929	1958	Univ 59	Inst.Sci.Spatiales Aéron.Tokyo
FINAZ G.	1935	1958	3 C. 61	Dir.Gén.Gerflex, Lyon
Mme MASSON-MATHIEU F.	1935	1958	3 C. 65	Mère de famille
FRANCOIS B.	1936	1958	Ing. 64	DR2
BAUMGARTNER B.	1935	1958	Et.Sup.60	Inspect. Général
FRANTA E.	1935	1959	Etat 65	DR1
GALLOT Y.	1936	1959	Etat 64	DR2
ZANA R.	1937	1959	Etat 64	DR1
VINCENT J.M.	1938	1959	Etat 64	Dir.Rel.Ind. ULP
CHAMBRON J.	-	1959	Etat 65	Prof. Médecine, Strasbourg
MATHIS A.	1938	1959	Etat 66	CR1
SHECHTER E.	1937	1959	Etat 67	Prof. Paris Orsay
DICK R.	1934	1959	Etat 69	IRCHA, Paris
MONTERO H.	-	1959	Univ 61	Ciba-Geigy, Bombay, Inde
RABESIAKA J.	1927	1959	3 C. 61	Univ. Tananarive, Madagascar
URIBE VELASCO M.	1933	1959	3 C. 62	Pr. Ec.Polyt. Mexico
Mme REVEL-BANNER C.	1937	1959	3 C. 63	Israël
BEYL J.P.	1934	1959	Ing. 70	IR
BOECKEL G.	1936	1959	Et.Sup.60	Pr.Math.Spe. Lyc.Kléber
DONDOS A.	1934	1960	Etat 64	Prof.Univ.Patras, Grèce
DAYANTIS J.	1935	1960	Etat 67	CR1
HILD G.	1937	1960	Etat 68	CR1
Mlle BACH M.L.	1928	1960	Etat 68	CR, IBMC
LANG J.	1936	1960	Etat 68	DR2
Mme PICOT-MAGOT M.	1937	1960	Etat 69	Ing. Centre Calcul
TSOULADZE G.	1936	1960	3 C. 62	SNEA(P)
MORA P.	1931	1960	3 C. 63	Ens. Secondaire

LEVY S.	1937	1960	3 C. 64	Fac. Médecine
LETOFFE M.	1937	1960	Ing. 64	RP Silicone, St-Fons
GENZLING J.	1937	1960	Et.Sup.62	Prof. Lycée
PORNIN R.	1939	1961	Etat 65	Chef Pers./Rel.Publ.SNEA
KOEPPEL	1937	1961	Etat 67	CDF Chimie
DECKER C.	1940	1961	Etat 67	DR, ENSC, Mulhouse
Mme DECKER-FREYSS D.	1941	1961	Etat 68	Mère de famille
Mme HERAN-MAYER N.	1940	1961	Etat 68	Décédée 1977
LOTZ B.	1939	1961	Etat 68	DR1
Mme FRANCOIS-VALLEE J.	1941	1961	Etat 68	DR2
BRACK A.	1938	1961	Etat 70	DR2, CBM, Orléans
ZILLIOX J.G.	1937	1961	Etat 70	CR1
Mme HORNICK-HEVER Cl.	1939	1961	Etat 70	CR1
Mme ANDRE-FREY M.	1939	1961	Etat 71	Mère de famille
ABADIE M.	1938	1961	Etat 72	Prof. USTL, Montpellier
SCHREIBER J.P.	-	1961	Etat 72	Pr.Fac.Pharmacie, Dijon
Mme FUNFSCHILLING -FIX O.	1939	1961	Etat 72	Prof. ENSAIS, Strasbourg
GOMES DE CASTRO A.	1928	1961	3 C. 63	?
VOLLMER J.P.	1937	1961	3 C. 63	Astral
Mme CORDONNIER- GAUTHIER Cl.	1940	1961	3 c. 64	Marseille
Mme POLIAKOW-TOUVET MC.	1937	1961	Univ 72	Mère de famille
DEBEAUVAIS F.	1923	1961	Ing. 62	Retraité
GELDREICH L.	-	1961	Ing. 65	A.D. CNRS, Paris-Nord
Mlle LOUX G.	1938	1961	Et.Sup.63	Prof. Lycée
GRAMAIN Ph.	1938	1962	Etat 66	DR2
Mme TRIPIER-DARCY F.	1940	1962	Etat 68	CR, INSERM, Lille
ASSIOMA F.	1939	1962	Etat 68	ORKEM, Carling
GILG B.	1939	1962	Etat 69	Ciba-Geigy, Bâle
TONDRE C.	1940	1962	Etat 69	DR2, LESOC, Nancy
ANDRE J.J.	1940	1962	Etat 70	DR2
WITTMANN J.Cl.	1939	1962	Etat 71	DR2
Mlle DUFOUR Cl.	1934	1962	Etat 71	Insp.Gén.Ens.Sec. Paris
MAYER R.	1938	1962	3 C. 64	CR, CBM Orléans
LAURENT G.	1939	1962	3 C. 64	?
BESNARD J.Cl.	-	1962	Ing. 66	?
STRAT M.	1936	1962	Ing. 66	Dir.Labo Polyrey, Dordogne
ARLIE J.P.	1939	1962	Sc.Ap.65	IFP Rueil-Malmaison
Mlle EHL J.	1940	1962	Et.Sup.63	?
Mme GALLOT-GRUBISIC Z.	1940	1963	Etat 70	CR1
Mme CANDAU-DOLLAT F.	1943	1963	Etat 71	DR1
REIBEL L.	1937	1963	Etat 72	CR1
EHRHARD L.	-	1963	3 C. 65	?
CANTIER Cl.	1940	1963	3 c. 65	Ing.Techn-comm. SNEA(P)
BERNARD A.	1939	1963	3 C. 65	Ingénieur
BONN P.	1933	1963	3 C. 65	Ing.Polysar, Bruxelles
MICHEL B.	1940	1963	3 C. 66	CR, ULP
PHILIS G.	1939	1963	3 C. 66	Décédé 1978
RAMSTEIN J.	1941	1963	3 C. 66	CR, CBM, Orléans
PIERSON J.F.	1941	1964	Etat 68	DR Polym.Atochem Paris
WILHELM F.X.	1943	1964	Etat 70	CR, IBMC
HERMANN G.	1941	1964	Etat 73	Ing. Bruker, Wissembourg
SCHMITTER A.	1940	1964	3 C. 67	
TERRISSE J.	1940	1964	3 C. 67	Prof. EAHP
Mme HUGELIN-PERIN C.	1942	1964	3 C. 68	Mère de famille

KOENIG R.	-	1964	Sc.Ap.67	Dow, RFA
BITSCH B.	-	1964	Sc.Ap.68	?
CONSTANTIN D.	1941	1965	Etat 69	ORKEM, Mazingarbe
GEBUS G.	1944	1965	Etat 71	Commerçant, Caracas, Vénéz.
Mme LAMANDE -CHRISTMANN L.	1941	1965	Etat 75	CR Univ. Toulouse
KINOSCHITA Y.	1929	1965	Univ 66	Industrie, Japon
THOMES J.Cl.	1941	1965	3 C. 68	MAss Biochimie, Limoges
LAMANDE A.	1943	1965	3 C. 68	Ingénieur, Toulouse
GONDET J.Cl.	1941	1965	Ing. 69	Dir.Sci.Codiplast, Beaune
WEISS P.	1942	1966	Etat 69	Dir.ORKEM, Usine Dieuze
GROSIUS P.	1943	1966	Etat 70	ORKEM Marienau
AILHAUD H.	1943	1966	Etat 70	ATOChem St-Auban
<u>PEFFERKORN E.</u>	1944	1966	Etat 75	DR2
THOMASSIN Cl.	1943	1966	etat 76	Dow Chemical, Hamburg RFA
HEITZ F.	1943	1966	3 C. 68	CR, Montpellier
GEOFFROY M.	1944	1966	3 C. 68	Prof.Univ.Genève
CORNIBERT J.	1943	1966	3 C. 68	DR, Canada
METZ B.	1944	1966	3 C. 69	Décédé
DUPORTAIL G.	1944	1966	3 C. 69	CR, Fac Pharmacie
DOLLE F.	1943	1966	3 C. 70	Ciba-Geigy, Bâle
PERRET R.	1944	1967	Etat 70	Cerchar, Verneuil en Halatte
<u>SCHMITT A.</u>	1938	1967	Etat 72	Prof. ULP
Mlle GONTHIER A.	1936	1967	Etat 73	Ingénieur CNRS, Orsay
DUPLESSIX R.	1943	1967	Etat 75	Prof. Univ. Bordeaux
<u>MATHIS Cl.</u>	1944	1967	Etat 76	DR2
MALEKI P.	1938	1967	3 C. 69	Pharmacien à Téhéran
GRABER E.	-	1967	3 C. 69	Ing.Informaticien Peugeot
CREMEL G.	1944	1967	3 C. 69	CR Inst.Neurochimie, Strasbg
LEFEBVRE R.	1945	1967	3 C. 70	Prof.Ens.Second.Forbach
LAMPRECHT J.	1941	1967	3 C. 70	BASF Ludwigshaffen, RFA
REEBER A.	1944	1967	3 C. 70	Biochimie, CNRS, Strasbourg
Mme KLOTZ F.	1945	1967	3 C. 70	?
ARAGAO B.J.	1944	1967	3 C. 70	Brésil
CLEMENT R.	1946	1967	3 C. 71	IBMCS
<u>Mme THIERRY-CYPRIEN A.</u>	1944	1968	Etat 74	CR1
LE MOIGNE J.	1943	1968	Etat 74	CR1 GMO Strasbourg
PUSINERI C.	-	1968	Etat 75	RH.P.Div.Silicones
Mme DERRUAU -BERTHOLET D.	1946	1968	Etat 77	Labo Anal.Méd. Luxembourg
SUZUKI R.	1940	1968	Univ 70	Mitsubishi Petrochem., Japon
PRECHNER R.	-	1968	Univ 70	C.R.Lacq SNEA(P)
LEVRESSE B.	1941	1968	3 C. 70	ORKEM, Mazingarbe
HERT M.	1946	1969	Etat 74	ORKEM, Mazingarbe
SEOW P.K.	1941	1969	Etat 74	Inst.Malaisien Caoutchouc
<u>STURM J.</u>	1946	1969	Etat 74	CR1
KEHDR M.G.	1944	1969	Etat 75	Prof.Univ.Caire, Egypte
<u>SELB J.</u>	1947	1969	Etat 78	CR1
BOURGUIGNON J.J.	1947	1969	Etat 78	CR, INSERM
Mme GAREL A.	1940	1969	3 C. 70	CR, Univ. Lyon
<u>NUFFER R.</u>	1946	1969	Etat 82	CR1
SAPIN R.	1947	1969	3 C. 73	Chef Travaux Fac. Médecine
HILT E.	1944	1969	3 C. 74	ORKEM, Mazingarbe
SCHMUCK J.Cl.	1946	1969	Ing. 75	Sté Sommer, Sedan
PEREGO G.	-	1970	Univ 71	SNAM, Milan, Italie
HAERINGER A.	1946	1970	3 C. 72	MdCfce Mulhouse

<u>BIEBER A.</u>	1946	1970	Etat 87	Prof. ULP
<u>TERLISKA J.</u>	1945	1970	3 C. 74	Arjomari-Prioux, Charavines
<u>DUVAL M.</u>	1948	1970	Etat 82	CR1
<u>GUILLON D.</u>	1949	1971	Etat 76	DR2, GMO Strasbourg
<u>MARSIAT A.</u>	-	1971	Univ 74	Union Ind.Chim.Belges
<u>DELSARTE J.</u>	-	1971	Ing. 73	Ugine-Kuhlmann
<u>SAVELIEFF M.</u>	1946	1971	Ing. 74	"
<u>KAWAIZUMI F.</u>	1942	1971	3 C. 73	Univ.Nagapa, Japon
<u>MARAIS L.</u>	1947	1972	Etat 75	Du Pont de Nemours, France
<u>BELKEBIR MRANI A.</u>	1948	1972	Etat 76	Prof Ec.Mohammadia,Rabat
<u>GUPTA A.K.</u>	1943	1972	Etat 76	Indian Inst.Tech.Delhi,Inde
<u>SANCHEZ G.</u>	1941	1972	Univ 75	Pr.Univ.Caracas, Venezuela
<u>BORMANN P.</u>	1949	1972	Ing. 74	Monsanto, Belgique
<u>RUPPRECHT R.</u>	1948	1972	Ing. 75	Kodak, Londres
<u>KURSun T.</u>	1947	1972	3 C. 75	Pr.Ens.Secondaire,Phalsbourg
<u>SARAZIN D.</u>	1947	1972	Etat 81	CR1
<u>ANTON P.</u>	1948	1972	3 C. 76	Novacel, Deville-les-Rouen
<u>ARPIN M.</u>	1947	1973	Etat 76	Ingénieur Vetrotex,Chambéry
<u>CLOUET G.</u>	1945	1973	Etat 76	DR2
<u>Mme CLOUET-LEROY F.</u>	1947	1973	Etat 77	CR1 à l'IPCMS (GMO)
<u>LABAIG J.J.</u>	1947	1973	Etat 78	Ing. Atochem,Serquigny
<u>LEHMANN J.</u>	1949	1973	Ing. 76	Esso, Bruxelles
<u>BENTZ J.P.</u>	1947	1973	3 C. 74	Serv.Brevets Schlumberger, Paris
<u>CATALA J.M.</u>	1947	1973	Etat 80	CR1
<u>YIV S.H.</u>	1950	1973	Etat 80	Univ. Texas, Austin
<u>LUTZ P.</u>	1951	1973	Etat 81	CR1
<u>Mlle MOHAMMADI C.</u>	1950	1973	3 C. 77	Montréal
<u>Mme IONESCU L.</u>	1943	1974	Etat 76	MAssUniv.Bucarest Roumanie
<u>NITADORI Y.</u>	1947	1974	Univ 76	Industrie, Japon
<u>BUI DUC H.</u>	1950	1974	Ing. 78	ESSO, F.A.S.
<u>CHENG K.H.</u>	1949	1974	3 C. 77	Cie SC Johnson,Hong-Kong
<u>BASTIDE J.</u>	1952	1974	Etat 85	CR1
<u>AKHAVAN-EBRAHIM B.</u>	1950	1974	3 C. 79	Inst Polytechn. Téhéran,Iran
<u>AFCHAR-TAROMI F.</u>	1947	1974	3 C. 77	Prof Univ Téhéran Iran
<u>MEULLENET J.P.</u>	1946	1975	Etat 79	Att.Sc.Ambass. Rabat/Maroc
<u>MALPICA-VELIZ S.B.</u>	1943	1975	Ing. 78	Univ Lima Pérou
<u>BOUTILLIER J.</u>	1952	1975	Ing. 78	ATOChem
<u>PROQUIN J.C.</u>	1949	1975	Ing. 79	CERDATO,Serquigny
<u>Mme GUERRERO-DE OTEYZA</u>	1951	1975	3C. 77	AnctArjomari-Prioux Femme au foyer, Bristol, G.B.
<u>HADZIIOANNOU G.</u>	1953	1975	Etat 80	Prof Univ.Cron,P.B.
<u>OKASHA R.</u>	1947	1975	Etat 83	Univ.Constantine,Alg.
<u>MILLAUD B.</u>	1952	1976	Etat 79	Ing.Rh.P.Aubervilliers
<u>SEURIN P.</u>	1953	1976	Etat 79	Sacilor Solac
<u>SCHWARTZ T.</u>	1950	1976	Ing. 79	E.T.Serv.Brevets,Paris
<u>MYARD Ph.</u>	1953	1976	ing. 79	Ing.SA Brochier, Paris
<u>TRAN Q.K.</u>	1951	1977	3 C. 79	
<u>SCHMITT M.</u>	1950	1977	3 C. 79	Ing.CNRS,Strasbg
<u>MARTENOT J.P.</u>	1953	1977	Ing. 79	SNPE, Bergerac
<u>GUENET J.M.</u>	1951	1976	Etat 80	CR1,ULPLabo Candau

CATHERIN G.	1950	1977	Ing. 80	Ancienn <sup>t</sup> ProcterGamble
MACRET M.	1954	1977	Ing. 80	ATOCHEM, Balan
SCHWEIKERT J.C.	1951	1978	Ing. 80	SNPE, Toulouse
SIERRA VARGAS J.	1953	1978	3 C. 80	Univ. Lima, Pérou
FRERE Y.	1952	1975	Etat 81	CR1
DEJARDIN Ph.	1948	1975	Etat 81	DR2
CHAUMONT Ph.	1951	1975	Etat 81	CR1
MEURER B.	1947	1971	Etat 81	CR1
MARIE P.	1949	1974	Etat 81	CR1
DINH CAO MINH	1955	1979	3 C. 81	Honeywell Bull, Louveciennes
MASSON P.	1956	1979	Etat 84	CR1, GMO Strasbourg
LAPP A.	1952	1979	Etat 87	Ingénieur CEA
BOSCATO J.F.	1952	1977	Ing. 80	Domaines Ville Strasbg
BALLET F.	1952	1978	Ing. 81	SIGPA, Annemasse
CHIOTIS A.	1954	1978	Ing. 81	R.D. Raychem, G.B.
BELTZUNG M.	1955	1979	Ing. 82	Rollin, Steinbach (68)
Mme BELTZUNG L.	1956	1980	Ing. 82	Dupont de Nemours, " Cernay
EVEN R.	1953	1980	3 C 83	MAss ESPCI, Paris
MONROY y SOTO V.	1953	1978	Ing. 83	Mexique
MARTIN M.	1955	1979	Ing. 83	Ing Rh.P., Aubervilliers
Mlle TISSOT M.	1955	1979	Ing. 83	SNPE, Angoulême
Mlle LUDI M.	1951	1980	Ing. 83	SNEA, Lacq
PIECHOCKI C.	1957	1980	3 C 82	SANOFI, Toulouse
NGUYEN V.K.	1952	1980	3 C 83	B.Ind. ENSCS, Strasbourg
Mme SABBADIN J.	1942	1978	3 C 83	Prof. Ens. Secondaire
Mlle LOPEZ D.	1954	1979	3 C 83	CICY, Merida, Mexique
Mlle de BAILLOU N.	1956	1981	3 C 83	Sté Amersham, Les Ullys
TANG L.C.	1950	1978	Etat 82	situation inconnue
LEONG Y.S.	1953	1979	Etat 83	Adm. Sté Electron., Malaisie
Mlle MARKOVITSI D.	1954	1978	Etat 83	CEA, Saclay
BENMOUNA M.	1946	1980	Etat 84	Prof. Univ. Tlemcen, Algérie
KANDA M.	1945	1979	Univ. 84	Prof. Univ. Zaïre
Mlle KRETZ M.	1958	1981	Ing. 84	Rousselot, Isle/Sorgues
Mlle ZILIOX M.	1958	1981	Ing. 84	Bruker, Karlsruhe, RFA
JANG B.Y.	1945	1979	Ing. 82	KoreaAdv.Inst.of Sc.& Techn
NURYANTO A.	1951	1981	Ing. 84	Retour Indonésie
WOEHL F.	1939	1963	Univ. 84	Ing. d'Etudes CNRS
TRUONG D.N.	1955	1980	Etat 84	Rohm&Haas, Sophia Antipolis
LAUTH M.	1957	1981	3 C. 84	Ing. Saplast, Strasbourg
NABZAR L.	1957	1980	Etat 85	Prof. Agadir (Maroc)
GNANOU Y.	1955	1980	Etat 85	CR1
SCHOSSELER F.	1959	1981	DUS 85	CR2
PUJOL J.M.	1957	1981	DUS 85	3M St Paul, Mn, USA
Mlle KNIPPER M.	1957	1981	DUS 85	RP, Aubervilliers
ZEKHNINI Z.	1958	1983	3 C. 85	situation inconnue
GAN J.	1958	1983	DUS 86	Raffinerie, 67 Herrlisheim
MUTIN P.H.	1958	1983	DUS 86	CR, Montpellier
HE X.	1957	1983	DUS 86	Ing. Chine
CARROY A.	1956	1980	Etat 86	SIGPA, Annemasse
Mlle BRULET A.	1959	1981	Ing. 86	Ing. CEA, Saclay
KHERADMAND H.	1953	1983	Etat 87	Rohm & Haas, Lauterbourg
SCHAAF P.	1958	1983	Etat 87	Prof. à l'ULP
RAWISO M.	1951	1984	Etat 87	CR1

SADOUN T.	1949	1983	Etat 87	Université Alger
Mme STRASSER C.	1958	1983	DUS 86	Postdoc industriel
Mlle HOLTZSCHERER C.	1960	1983	DUS 86	CR Châtenay-Malabry
Mlle CHREIM Y.	1957	1983	DUS 86	Retour en Iran
RUDATSIKIRA A.	1955	1982	DUS 86	Prof. Faculté Rwanda
BARONI J.M.	1955	1982	DUS 87	Pr. Ens. Second. Phalsbourg
ABIED H.	1960	1984	DUS 87	Retour au Maroc
YAN F.	1955	1983	DUS 87	Postdoc Industriel
Mme BENSIMON M.	1961	1983	DUS 87	Situation inconnue
Mlle ZHENG Y.	1962	1983	DUS 87	
ZOUINE M.	1953	1983	DUS 87	Retour Maroc
REFAI J.	1957	1983	DUS 87	Retour Syrie
Mme MOUFLOU Z.	1960	1984	DUS 87	Retour Maroc
DURAN R.	1960	1984	DUS 87	NIST, Gaithersburg, Md, USA
PETIT P.	1959	1984	DUS 87	CR2
Mme BERGAMINI T.	1958	1984	DUS 87	Mère de famille
HIRSCHINGER J.	1961	1984	DUS 87	Postdoc M.P.I. Mayence RFA
MULLER R.	1955	1985	Etat 88	Professeur à l'ULP
TRJASSON Ph.	1958	1985	DUS 88	Décédé 20.1.92 (A320)
Mlle OULD-KADDOUR L.	1951	1984	DUS 88	M.A.Ss.Univ. Tlemcen, Algérie
HAOUAM A.	1942	1984	DUS 88	Ens. Constantine, Algérie
JALAL N.	1960	1984	DUS 88	situation inconnue
Mme AYED JEAN- CHRONBERG C.	1961	1985	DUS 88	Dow Chemical, RFA
JOHNER A.	1954	1986	DUS 88	CR1 à l'ICS
JADA A.	1959	1985	DUS 88	CR CRPCSS/CNRS Mulhouse
Mlle BUCHERT P.	1961	1985	DUS 88	ORKEM, Paris
RAHBARI R.	1961	1983	DUS 88	IFP, Paris
BORSALI R.	1961	1984	DUS 88	CR1, CERMAV, Grenoble
MOUSTAMSIK-BILLAH M.	1957	1982	DUS 88	CRAY VALLEY, Oise
GERARD E.J.	1961	1986	DUS 88	Ing. Shell, Pays-Bas
TUREK Ph.	1957	1985	Etat 89	Maître de Conférence ULP
Mme THAM T.T.T.	1959	1984	DUS 89	Tech.Comm.LaboNord (Lille)
IGNATIOUS F.	1955	1986	DUS 89	Postdoc Syracuse (Smid) USA
MEDJAHDI G.	1960	1984	DUS 89	P/doc Un. Cath.Louvain Belg.
FILLON B.	1960	1985	DUS 89	ORKEM, Mazingarbe
LOUAI A.	1960	1985	DUS 89	Ing. Phosphates Maroc
Mlle CLAUSS M.	1962	1984	DUS 89	Ing. Ciba-Geigy, Bâle
BINANA-LIMBELE W.	1955	1984	DUS 89	Postdoc ICS
NAIR R.	1956	1985	DUS 89	Ing. C.R.Spatiales Inde
SPERRY P.	1959	1985	DUS 89	Centre Eur. Brevets, Munich
Mme GOMEZ-FREIRE ép SCHANZ M. Telma	1953	1985	DUS 89	Demandeur d'emploi
KLEIN Marc	1962	1986	DUS 89	PDGLACERM, Riedisheim68
ZHONG Xing-fu	1962	1985	DUS 89	Post-doc Canada
Mlle EL OURIAGHLI Tami	1958	1986	DUS 89	Retournée au Maroc
FEUILLAS Marc	1964	1986	DUS 89	Rhône Poulenc
ABOULFARAJ Mostafa	1963	1986	DUS 89	M.Cfce Ecole Mines, Nancy
TABKA Mohamed Tahar	1962	1986	DUS 90	M.Cfce Univ. Sfax, Tunisie
HU Guo Hua	1964	1986	DUS 90	EAFP
CHAFFANJON Pierre	1961	1985	DUS 90	ICI Polyurethanes, Belgique
NAVARRO-RODRIGUEZ Damaso	1961	1987	DUS 90	Mexique
CORPART née MONTI Pascale	1963	1987	DUS 90	Ing.Rh.P., Aubervilliers
GUERRERO-SANTOS Ramiro	1961	1986	DUS 90	Mexique

GRAEBLING Didier			DUS 90	Postd Ec Polytech Montréal
MAUZAC Olivier	1961	1986	DUS 90	
PUJOL née FORTIN Marie-Laure	1965	1988	DUS 91	demandeur emploi
EHRMANN Marc	1963	1987	DUS 91	Rh.Poulenc, Aubervilliers
LAGARDE née GUERIN Florence	1965	1987	DUS 91	CR2 Inst.Chimie Strasbourg
NOYREZ Pierre	1960	1986	DUS 91	Monsanto, Belgique
FAVIER Pascal	1963	1988	DUS 91	Rohm et Haas, Wissembourg
BENSEBAA Farid	1964	1988	DUS 91	Postd. Houston, USA
MENDES Eduardo	1962	1988	DUS 91	CR,ESPCI, Paris
HAKIKI Abdelkrim	1963	1988	DUS 91	Postd.LLB Saclay
CORPART Jean-Marc	1963	1988	DUS 91	Atochem, Levallois-Perret
MOUGIN Nathalie	1965	1988	DUS 91	OREAL, Aulnay s/Bois
HILL Alain	1965	1987	DUS 91	Postodc Un.Bristol GB
ELAISSARI Abdel Hamid	1962	1989	DUS 91	CR2 Biométieux, Lyon
MAYER Pascal	1963	1988	DUS 91	Postdoc Un.Ottawa, Canada
EL BRAHMI Khalid	1963	1987	DUS 91	Postdoc Un.Louvain Belgique
BENRRAOU Mohamed	1960	1987	DUS 91	demandeur d'emploi/Maroc
COCHIN Didier	1966	1988	DUS 91	serv. nat. Mayence, All.
SHI Ming Kun SHI	1964	1987	DUS 91	Postdoc Un.Montréal, Can.
MAYER André	1959	1986	DUS 92	?
LUTANIE Elisabeth	1966	1989	DUS 92	Univ. Poitiers
LALEM Noureddine	1963	1988	DUS 92	demandeur d'emploi