



HAL
open science

Institut Charles Sadron : rapport d'activité 1992 - 1994

– Institut Charles Sadron

► **To cite this version:**

– Institut Charles Sadron. Institut Charles Sadron : rapport d'activité 1992 - 1994. 1994. hal-02380638

HAL Id: hal-02380638

<https://hal-lara.archives-ouvertes.fr/hal-02380638v1>

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.

14502

CNRS
INSTITUT Charles SADRON

Rapport d'Activité
1992 - 1994

INIST - CNRS
ARRIVÉE
28 AVR. 1995
GDP

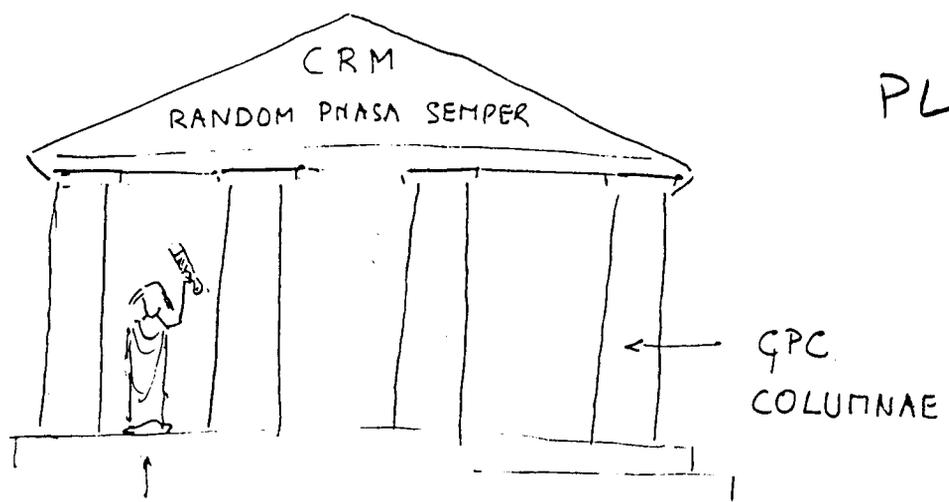


G131300

Couverture : Conception graphique : Louis Danicher
Page de garde : Dessin : Pierre-Gilles de Gennes
Dos de couverture : Photo : Bernard François

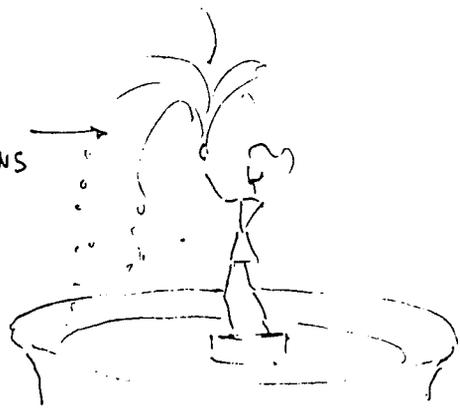
NA

PLY



CAROLUS SADRIO
FUNDATOR

FONS
BIREFRINGENS



CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Institut Charles Sadron

Strasbourg

rapport d'activité

juin 1992 - juin 1994

• C.R.M.:
6, rue Boussingault, F-67083 Strasbourg Cedex, France.
Tél. (33) 88 41 40 00, Fax (33) 88 41 40 99

• E.A.H.P.:
4, rue Boussingault, F-67000 Strasbourg, France,
Tél. (33) 88 41 65 00, Fax (33) 88 61 04 62

Table des matières

1	Introduction	5
2	Ingénierie macromoléculaire	9
2.1	Aspects mécanistiques en synthèse et stabilisation des polymères	9
2.1.1	Mécanismes et fonctionnalisations par voie radicalaire	9
2.1.2	Polymérisation anionique : Amorceurs dilithiens en milieu non polaire . .	11
2.1.3	Chimie de la poly(4-vinylpyridine). Quaternisation. Polymérisation spontanée	11
2.1.4	Mécanisme de la stabilisation des polymères par les AES	12
2.2	Macromolécules modèles par polymérisation anionique	13
2.2.1	Macromolécules-modèles réactives à base de méthacrylate de 2,3-epoxy propyle (GMA)	13
2.2.2	Polystyrène (PS) à structure en peigne	13
2.2.3	Polymères à structure en étoile	13
2.2.4	Polymères cycliques	14
2.3	Polymères fonctionnels	15
2.3.1	Amélioration de la tenue au feu des polymères	15
2.3.2	Matériaux réticulés à structure compacte perméables à l'oxygène	16
2.3.3	Polymères hétérophasés à propriétés amortissantes	16
2.3.4	Membranes semi-perméables pour pancréas bioartificiel	18
3	Polymères hydrosolubles	19
3.1	Polyelectrolytes	19
3.1.1	Théorie	19
3.1.2	Polyélectrolytes et polyélectrolytes modifiés - structure des solutions - complexation ionique	19
3.2	Polyampholytes	20
3.2.1	Matériaux macromoléculaires zwitterioniques	20
3.2.2	Polyampholytes à base de monomères anioniques et cationiques	21
3.3	Polymères associatifs	23
3.3.1	Polyéthers et polyéthers modifiés : thermodynamique - association et propriétés rhéologiques en solution aqueuse	23
3.3.2	Polymères hydrosolubles modifiés hydrophobiquement (PHMH)	25
3.3.3	Polymères d'origine naturelle	27
4	Gels, réseaux et systèmes connexes	29
4.1	Gélification physique du polystyrène atactique	29
4.2	Structure et "super-structure" des réseaux et des gels	30
4.2.1	Structure chimique	30
4.2.2	Fluctuations thermiques et fluctuations gelées	30
4.2.3	Chaînes libres comme sondes de la superstructure	31
4.2.4	Familles de gels	31
4.3	Réseaux interpénétrés	32
4.3.1	Synthèse	32
4.3.2	Etudes morphologiques:	32
4.3.3	Propriétés	32
4.4	Relation structure-propriétés au voisinage de la décomposition spinodale	33

4.5	Dynamique de l'ADN pendant l'électrophorèse sur gel en champ pulsé	34
5	Structure et dynamique des chaînes	37
5.1	Polymères en solution	37
5.1.1	Polymères exotiques	37
5.1.2	Mélanges de polymères en solution	37
5.1.3	Diffusion des neutrons aux grands angles	38
5.1.4	Autodiffusion de polymères en solution	38
5.1.5	Instrumentation et chromatographie d'exclusion	38
5.2	Polymères en masse	39
5.2.1	Etude de la dynamique des chaînes par leur réponse diélectrique	39
5.2.2	Etude par R.M.N. des mouvements locaux dans les solides macromoléculaires	39
5.3	Systèmes hétérophasés	40
6	Tensioactifs	41
6.1	Copolymère à blocs	41
6.1.1	Etude théorique des propriétés de copolymères	41
6.1.2	Etude par GPC de la micellisation de copolymères	42
6.2	Tensioactifs ioniques	42
6.2.1	Tensioactifs dimères	43
6.2.2	Amphiphiles zwitterioniques : agrégation en solvant diméthylsulfoxyde (DMSO).	44
6.2.3	Propriétés structurales et dynamiques des micelles géantes : aspect théorique.	44
6.3	Synthèse de nouveaux tensioactifs nonioniques	44
6.4	Interactions polymère - tensioactif	45
6.4.1	Aspect théorique	45
6.4.2	Interactions polymère-tensioactif en solution	45
6.4.3	Effet d'addition de polymère sur la structure et la dynamique de microémulsions eau dans huile.	46
7	Polymères aux interfaces	47
7.1	Adsorption de polymères neutres	47
7.1.1	Statistique des boucles et des ponts dans les couches adsorbées	47
7.1.2	Viscoélasticité des couches adsorbées	47
7.2	Interfaces chargées	48
7.2.1	Structure des polyélectrolytes aux interfaces	48
7.2.2	Modification des atmosphères ioniques en présence de polymères	48
7.2.3	Adsorption de polyélectrolytes sur des adsorbants partiellement solubles .	48
7.2.4	Caractérisation des interfaces chargées et analyse électrocinétique de l'adsorption	49
7.3	Polymères greffés et adsorption de copolymères	49
7.3.1	Adsorption de copolymères	49
7.3.2	Polymères greffés	50
7.4	Adsorption de polymères: applications	50
7.4.1	Matériaux hémocompatibles	50
7.4.2	Hydroxyapatite	50
7.5	Interfaces polymères - polymères	51

8 Colloïdes	53
8.1 Synthèse et caractérisation de particules	53
8.1.1 Synthèse de microparticules de type core-shell et de microcapsules.	53
8.1.2 Polymérisation en émulsion et propriétés des films de latex	53
8.1.3 Polymérisation en émulsion - latex structurés	54
8.1.4 Membranes pour l'encapsulation	54
8.2 Particules aux interfaces	55
8.2.1 Propriétés statistiques d'ensembles de particules adsorbées irréversible- ment sur une surface solide.	55
8.2.2 Propriétés optiques de surfaces recouvertes par des particules.	55
8.2.3 Etude du mécanisme de formation des films de latex	56
8.3 Mécanisme et cinétique des processus d'agrégation et de fragmentation	58
8.3.1 Hétérocoagulation	59
8.3.2 Tests immunologiques	59
8.3.3 Stabilisation de colloïdes par fragmentation d'agrégats induite par adsorp- tion de polymère	59
8.4 Cristallisation à deux dimensions de colloïdes magnétiques sous champ	59
9 Cristallisation, épitaxie, mésophases	61
9.1 Structure et transitions de phases des polymères cristallisables	61
9.1.1 Structures cristallines	61
9.1.2 Transformation cristal-cristal	61
9.2 Epitaxie et couches minces orientées	62
9.2.1 Polymorphisme cristallin induit par épitaxie	62
9.2.2 Optique non linéaire et épitaxie	63
9.2.3 Substrats orientés et orientants de PTFE	63
9.3 Structure et propriétés des copolymères à blocs et des polymères cristaux liquides	64
9.3.1 Copolymères à blocs	64
9.3.2 Polymères cristaux liquides	65
9.4 Propriétés mécaniques des polymères à l'état solide: Défauts, déformation, en- dommagement, et rupture	66
9.4.1 Polymères amorphes vitreux	66
9.4.2 Polymères à deux phases	67
9.4.3 Sommet de fissure réel	67
10 Propriétés électriques et magnétiques des polymères et des matériaux moléculaires	69
10.1 Polymères conjugués	69
10.2 Fullerènes	70
10.3 Electrolytes polymères	71
10.4 Semiconducteurs moléculaires	72
10.5 Magnétisme moléculaire	73
11 Génie des procédés: Elaboration, mise en forme et propriétés des matériaux polymères.	75
11.1 Extrusion réactive: Compatibilisation in situ des mélanges de polymères: Cas du sulfure de polyphénylène (PPS).	75
11.2 Modélisation de l'extrudeuse en tant que réacteur chimique continu	76

11.2.1	Modélisation de la distribution des temps de séjours (DTS) dans une extrudeuse bi-vis :	76
11.2.2	Modélisation de l'extrudeuse en tant que réacteur chimique continu : . . .	76
11.3	Rhéologie moléculaire	76
11.4	Morphologie sous écoulement dans les mélanges de polymères incompatibles. . .	79
11.5	Relations entre contrainte et orientation moléculaire au voisinage de T_g	80
11.6	Mise en oeuvre	80
11.6.1	Fibre optique	80
11.6.2	Programme mesure	81
11.7	Modélisation de l'extrusion en anisotherme	82
12	Nouvelle instrumentation	83
12.1	Microscopie de fluorescence et films de Langmuir-Blodgett	83
12.2	Diffusion multiple de la lumière	83
12.2.1	Diffusion quasiélastique	83
12.2.2	Rétrodiffusion cohérente, effet faraday et localisation de la lumière	83
12.3	Mesures de forces	84
12.3.1	Forces de surfaces	84
12.3.2	Pinces optiques et magnétiques	84
A	Appendix: Thoughts about future research at the ICS	85
A.1	Motivations for research at the ICS	85
A.2	Research which should be further developed at ICS	86
A.3	Potentially new topics at the ICS	86
A.4	Concluding remarks	87

1 Introduction

47 années de recherches sur les polymères dans un grand laboratoire propre du CNRS, 40^{ième} anniversaire du bâtiment principal de l'Institut Charles Sadron, plus de 3300 publications – des chiffres dont nous pouvons être fiers. Mais, en même temps, ces chiffres imposent, à nous tous, des réflexions sur la remise en question de nos thèmes de recherche et de nos buts. Temps de changements, temps de départ vers un nouveau laboratoire? Je crois que oui, car *"un laboratoire qui n'a pas de grands projets n'est pas un bon laboratoire"*¹.

Où sont alors les changements dont on peut déjà parler dans ce rapport d'activités scientifiques à deux ans?

1) **Renouvellement du personnel chercheur et ITA**: Le déménagement du groupe de matériaux organique dans les nouveaux locaux de l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg, la nomination comme "directeur émérite" de Paul Rempp, la retraite de Jean Herz, le départ de Philippe Gramain et la mort tragique de Gilbert Clouet ont creusé des brèches, particulièrement en Chimie, qu'il s'agit de combler. Sont arrivés en 1993, Daniel Colombani, Pierre Muller, Bernard Tinland comme chargés de recherche, Mounir Maalloum comme maître de conférence, et moi-même. Suivront à la rentrée 1994 Gero Decher comme Professeur de chimie et Jean-Marc Dimeglio comme Professeur de physique à l'Université Louis Pasteur, et Ralf Lenke comme chargé de recherche. Tous ces chercheurs ramènent au laboratoire et développeront de nouveaux axes thématiques avec de nouvelles techniques, en partie déjà visibles dans ce rapport, notamment au chapitre "Nouvelle Instrumentation". Le sous-directeur Jean Pierre Roth nommé à temps plein à la Fédération Européenne des Sciences a été remplacé par Marcel Gendner, directeur administratif, et au niveau du personnel ITA, le départ de 7 agents a été compensé par l'arrivée de (voir l'affichage de postes pour) 6 autres.

2) **Réorganisation du laboratoire**: Les responsables des groupes, qui sont maintenant Françoise Candau (Colloïdes et Interfaces), Jean-Jacques André (Polymères Solides), Jean-Claude Galin (Chimie), Jean-François Joanny (Physico-Chimie) forment avec moi une équipe de direction, avec une rotation biannuelle de la responsabilité du directeur adjoint. Le premier directeur adjoint est Jean-Jacques André. Après le départ de Patrick Bourgin, Jean Claude Bernier est directeur par intérim de l'Ecole d'Application des Hauts Polymères. Un grand nombre

¹Hubert Curien

de techniques de caractérisation est rassemblé dans un nouveau service, qui intègre un certain nombre d'agents ITA permettant ainsi une accessibilité plus souple aux instruments et une diversification des préoccupations et compétences des agents.

3) **Contractualisation du laboratoire avec le CNRS** : L'ICS a été le premier laboratoire du département des Sciences Chimiques du CNRS à avoir signé un contrat de contractualisation. Ce contrat engage le laboratoire, pour les 4 prochaines années, à jouer un rôle important dans la recherche sur les polymères - dans un sens large - à l'échelle nationale et internationale. Il définit également le cadre du support, en personnel et en moyen, fourni par le CNRS nécessaire pour aboutir à ce but ambitieux. Il me semble clair que notre réussite dépendra maintenant d'un équilibre entre la fédération autour d'un certain nombre de thèmes et la libre initiative de chacun, absolument nécessaire à la créativité scientifique.

4) **Une évolution plus profonde des thématiques** et, par conséquence, de l'organisation du laboratoire devra commencer à nous préoccuper dès à présent dans l'optique de la construction d'un nouveau bâtiment sur le site de Cronembourg. Nous avons engagé une réflexion, purement scientifique, à cet égard à l'extérieur et à l'intérieur du laboratoire dans le but d'aboutir rapidement à un projet cohérent, attirant et, espérons-le, convaincant. Un compte rendu d'une première réunion de travail se trouve en annexe (A) et nous remercions particulièrement les personnalités extérieures pour leur intérêt, leur aide et leurs conseils.

5) **L'Ecole d'Application des Hauts Polymères**, qui, disons-le franchement, vit une crise sévère sur le plan relationnel à l'intérieur et qui a changé de directeur deux fois à l'échelle d'un an, va intégrer l'Ecole Européenne des Hautes Etudes des Industries Chimiques de Strasbourg. Elle déménagera donc dans les nouveaux locaux de l'EHICS à Cronembourg dans deux ans. N'est-ce pas le moment de revoir les relations et, de ce fait, la convention entre l'EAHP et le Centre de Recherche sur les Macromolécules ?

J'aimerais aussi évoquer ici deux autres points, qui me tiennent personnellement beaucoup à coeur : l'ouverture plus forte vers la communauté internationale et la vie interne du laboratoire. Un laboratoire moderne se doit, pour mettre en valeur ses propres compétences, son propre rayonnement scientifique, et pour évoluer rapidement vers des thèmes d'actualité, d'un échange permanent d'idées à tout niveau. Parmi les nombreuses actions à entreprendre, je ne citerai que les contrats de coopérations européennes, les échanges d'"euro-thésards", et un laboratoire européen associé avec le Max-Planck-Institut für Polymerforschung à Mayence en Allemagne. Thésards, postdocs, chercheurs et enseignants invités de haut niveau portent la vie scientifique aussi bien que les chercheurs permanents. Le séminaire des 41 thésards actuels, qui a réuni tous les chercheurs pendant 2 jours au Mont Ste-Odile, a clairement fait apparaître non seulement l'ambiance conviviale, mais aussi l'excellente qualité de leurs recherches et de leurs exposés.

Ce rapport des activités scientifiques 1993-94 du *Laboratoire*, et non des individus, se veut compact et lisible et, de ce fait, il n'est pas vraiment complet. Il a été structuré de manière thématique, en 11 chapitres, sans tenir compte de l'organigramme du laboratoire.

- Ingénierie macromoléculaire
- Polymères hydrosolubles
- Gels, réseaux et systèmes connexes
- Structure et dynamique des chaînes

- Tensioactifs
- Polymères aux interfaces
- Colloïdes
- Cristallisation, épitaxie, mésophases
- Propriétés électriques et magnétiques des polymères et des matériaux moléculaires
- Génie des procédés: Elaboration, mise en forme et propriétés des matériaux polymères
- Nouvelle instrumentation

Il reflète ainsi bien la transversalité de certains sujets qui font intervenir à la fois la théorie, l'expérimentation physico-chimique et la chimie de synthèse. Le nombre de ce type de travaux grandira fortement.

Il me reste à remercier ceux qui ont contribué à la rédaction de ce rapport, et tout le personnel, chercheurs, enseignants-chercheurs et ITA pour leurs contributions individuelles aux travaux du laboratoire. Il est évident que la réussite scientifique d'un laboratoire est le fruit d'une synergie, dans chaque projet, entre des individus motivés et compétents. L'enthousiasme généré par une bonne idée, mise en oeuvre grâce aux expertises complémentaires des chercheurs et ITA, mène ultimement au plaisir partagé de la réussite.

Georg Maret

2 Ingénierie macromoléculaire

La recherche en Science des Polymères commence nécessairement par leur synthèse. Pourtant, il y a quelques années à peine, on tendait à la considérer comme quasi-inintéressante : la plupart des besoins semblaient satisfaits par les polymères déjà existants, par la possibilité de les améliorer ou de les associer astucieusement au sein de mélanges à morphologie contrôlée. L'intérêt porté à la chimie de synthèse s'est considérablement renouvelé pour au moins deux raisons :

- l'émergence de nouveaux besoins identifiés en science des matériaux : les termes très médiatiques de "Smart Materials", "Materials for Advanced Technologies" recouvrent un domaine de recherche essentiellement pluridisciplinaire où le chimiste s'efforce d'inscrire au sein d'un système macromoléculaire une fonction (au sens propriété) bien définie et d'élaborer une stratégie de synthèse conduisant au meilleur contrôle possible des paramètres structuraux et à l'optimisation de la propriété recherchée.

- le développement continu de structures macromoléculaires à topologie non classique (arbores, structures "hyper-ramifiées", poly(rotaxanes), etc.) : elles leur confèrent des propriétés spécifiques originales, même si leur unité répétitive est le plus souvent un monomère usuel.

Ainsi les travaux brièvement exposés ci-dessous vont-ils de l'analyse mécanistique en synthèse des polymères -préalable indispensable au développement d'outils efficaces pour l'ingénierie macromoléculaire- à l'étude des matériaux fonctionnels, en passant par l'élaboration de nouvelles macromolécules-modèles supports des tests expérimentaux des théories physiques du comportement des polymères en phase dispersée ou condensée. Ces trois volets, souvent fortement imbriqués, ne sont en fait distingués que pour faciliter l'exposé des résultats. Enfin, bien que relevant par différents aspects de l'Ingénierie Macromoléculaire, certains travaux sont exposés ailleurs du fait de fortes interactions et de synergies potentielles avec d'autres thèmes : Polymères séquencés amphiphiles non ioniques ; Polymères conjugués et électrolytes-polymères ; Polyzwitterions ; Polymères Cristaux Liquides.

2.1 Aspects mécanistiques en synthèse et stabilisation des polymères

2.1.1 Mécanismes et fonctionnalisations par voie radicalaire

Mots-clé: *synthèse organique - mécanismes et cinétique de polymérisation par voie radicalaire - fonctionnalisation des polymères par voie radicalaire - polymères à architecture contrôlée - matériaux - chromatographie d'exclusion stérique*

Les travaux initiés par G. Clouet visent un triple objectif: a) L'étude des mécanismes et des cinétiques de la polymérisation par voie radicalaire. b) Leur application à la synthèse de molécules spécifiques (amorces, agents de transfert, monomères), précurseurs de polymères fonctionnels (macro-amorces, macro-agents de transfert, macro-monomères, etc.) et de polymères à architecture contrôlée (copolymères séquencés, greffés, en étoile, à ponts fragiles). c) La mise en oeuvre de ces

procédés pour préparer des matériaux présentant des propriétés en solution (polymères associatifs, complexants, compatibilisants, etc.) ou en masse (élastomères thermoplastiques, adhésifs, matériaux chocs, etc.).

Ces objectifs sont illustrés: a) par l'étude et la modélisation de la polymérisation en masse du méthacrylate de méthyle [165], b) par l'étude cinétique de la polymérisation des principaux monomères vinyliques en présence d'agents présentant à la fois les propriétés d'amorceur, d'agent de transfert et d'agent de terminaison (INIFERTERS)[21] [22] [23] [201] [202] [253] [393]. c) par la synthèse de copolymères amphiphiles (PMMA-PMA, PS-PMA) et l'étude par l'équipe de Mme François de leurs propriétés associatives et complexantes (Cf. Polyélectrolytes dans Polymères Hydrosolubles et Action Transverse Hydropol).

Les limitations de la technique INIFERTER (cf. 2.3.1) renforcent l'intérêt de l'étude d'une nouvelle famille d'agents de transfert de chaîne: les agents d'addition-fragmentation. L'addition d'un macroradical en croissance sur de tels composés

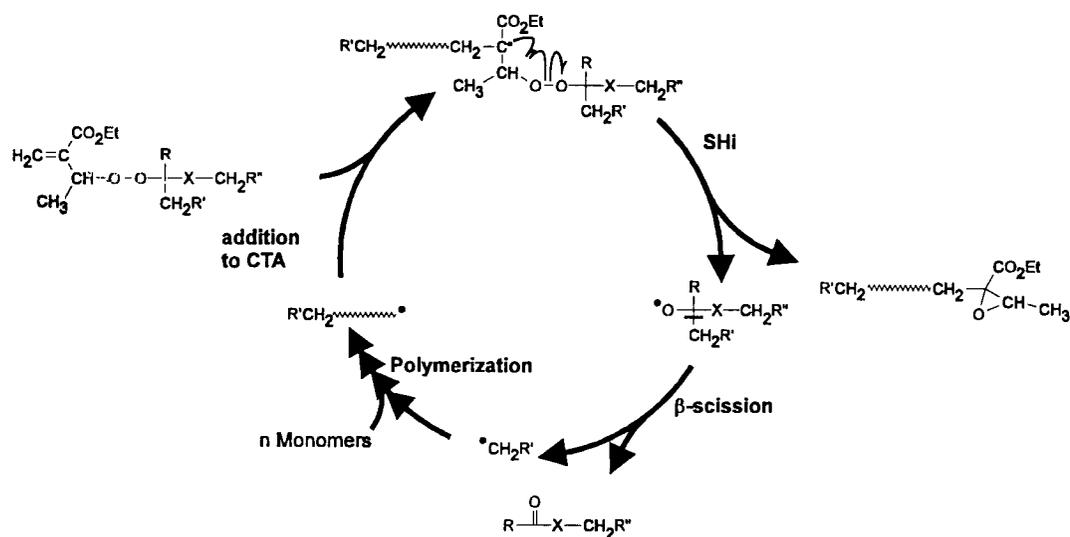


FIG. 1 - Mécanisme de polymérisation radicalaire en présence d'un agent d'addition-fragmentation de type peroxycéta

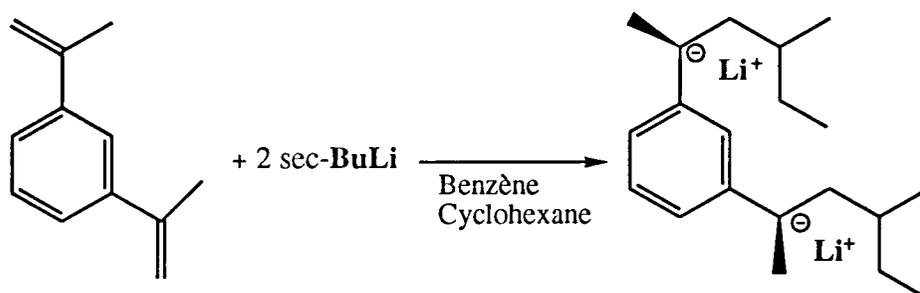


FIG. 2 -

conduit à une structure instable susceptible de se fragmenter. Le résultat global de ce processus est d'une part la fonctionnalisation de l'extrémité de la macromolécule, et d'autre part la libération dans le milieu réactionnel d'un radical assurant l'amorçage d'un nouveau macroradical. Avec les structures de type peroxycéta [322][324], étudiées dans un premier temps, l'évolution de l'intermédiaire instable résultant de l'addition du macroradical sur l'agent d'addition-fragmentation s'effectue en deux étapes : une substitution homolytique intramoléculaire (SHi), suivie d'une β -scission (Cf. figure 1). Ce processus a été prouvé d'une part par une étude sur micro-modèles, d'autre part par la mise en évidence sur les polymères eux-mêmes des groupes fonctionnels attendus (par RMN du proton et du carbone).

L'utilisation d'agents d'addition-fragmentation

en polymérisation radicalaire est un procédé de fonctionnalisation très souple : synthèse de macromonomères (Contrat Rhône-Poulenc, Brevet en cours), de macroamorceurs, de polymères à ponts fragiles, etc., précurseurs dans la préparation de copolymères greffés (macromonomères) ou séquencés (macroamorceurs) pour une application de type matériau (adhésifs, surfactants polymères, polymères dégradables).

De nouvelles thématiques se développent concernant les amorceurs polymérisables (Contrat Esilor) et les amorceurs-agents de transfert (Contrat Elf-AtoChem, Brevet en cours), en vue de la préparation de copolymères à architecture contrôlée, dans une application de type matériau (matériaux pour l'optique, propriétés chocs). L'effort important et indispensable de caractérisation des polymères obtenus (cinétiques, mécanismes) im-

plique un traitement adapté des diagrammes de chromatographie d'exclusion stérique par multi-détection et déconvolution (Service de Caractérisation).

*P. Chaumont, G. Clouet, D. Colombani,
P. Corpart, V. Duflos, L. Dugave, S.A. Haque,
D. Kayser, C.P.R. Nair, R. Popielarz, T. Sadoun,
M.O. Zink*

2.1.2 Polymérisation anionique : Amorceurs dilithiens en milieu non polaire

Mots-clés: *polymérisation anionique stéréospécifique - diènes - amorceurs dilithiens - solvants non polaires*

La réaction d'addition du *s*-Butyllithium (*s*-BuLi) sur le méta-diisopropenylbenzene (mDIB) conduit à un amorceur difonctionnel efficace pour la polymérisation stéréospécifique des diènes en milieu non polaire (cf. figure 2). Cet amorceur particulièrement facile à mettre en oeuvre peut cependant précipiter dans certaines conditions, ce qui peut paraître réhhibitoire, et la formation d'oligomères du mDIB ne peut être entièrement exclue : d'où l'intérêt d'optimiser ses conditions de synthèse et d'utilisation dans différents solvants apolaires. Par ailleurs, le remplacement du *s*-BuLi par un oligomère du styrène devrait améliorer la solubilité et faciliter la caractérisation de l'amorceur dilithien : non seulement l'amorceur difonctionnel ainsi obtenu demeure parfaitement soluble, mais encore sa cinétique de formation peut être suivie aisément par des prélèvements effectués au cours du temps et caractérisés par GPC.

S. Grutke, P. Lutz (collaboration industrielle avec Elf Aquitaine)

2.1.3 Chimie de la poly(4-vinylpyridine). Quaternisation. Polymérisation spontanée

Mots-clés: *sels de 4-vinylpyridinium - polymérisation - quaternisation de la poly(4-vinylpyridine)*

Ces analyses mécanistiques constituent le premier volet d'un ensemble de travaux pluridisciplinaires centrés sur l'étude de nouveaux polymères et copolymères à propriétés spécifiques dans trois

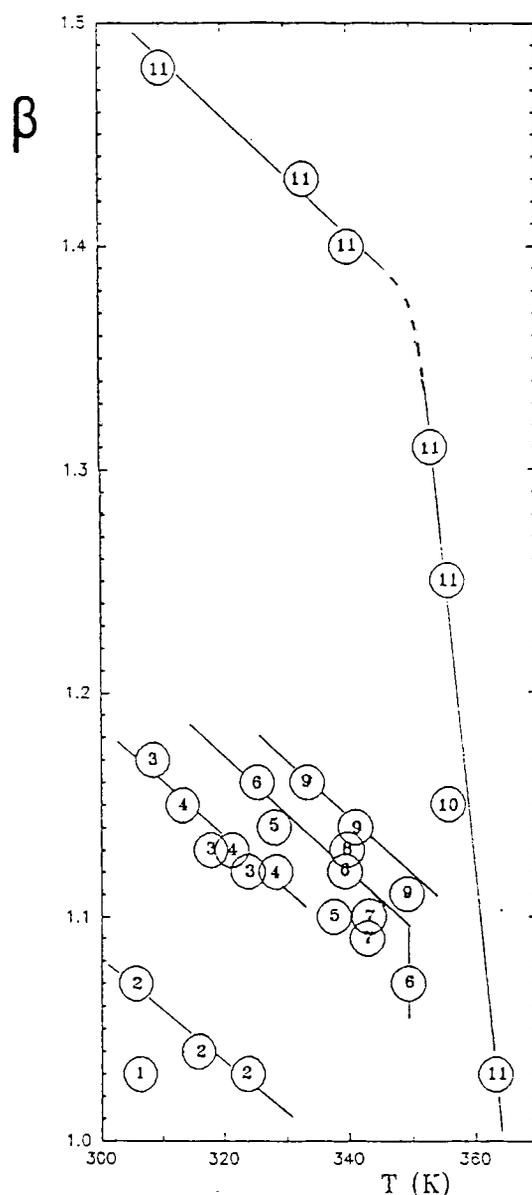


FIG. 3 - 1) ethyl bromide 2) allyl bromide 3) (2-bromoethyl)benzene 4) benzyl bromide 5) 1-bromopropane 6) isobutyl bromide 7) *n*-butyl bromide 8) *n*-pentyl bromide 9) 1-bromo-3-phenylpropane 10) -(4'-methoxybiphenyl-4-yl)oxyloctyl bromide 11) -(4'-methoxy-4-biphenyl-4-yl)oxyldodecyl bromide

domaines distincts : cristaux liquides, hydrosolubles associatifs et conducteurs ioniques.

Quaternisation des polyvinylpyridines

Bien qu'abordées à maintes reprises depuis plus de trente ans (Fuoss, 1960), l'étude de la quaternisation des poly(vinylpyridines) et l'interprétation des déviations de leur cinétique autoretardée par rapport à celle d'un simple processus bimoléculaire du second ordre (observé sur les systèmes homologues de bas poids moléculaire) ne peuvent être considérées comme pleinement achevées. La quaternisation de la P4VP en phase homogène par des groupes mésogènes présente ces mêmes caractéristiques cinétiques et, de plus, un taux de transformation limité et fixé par la température de la réaction [93]. L'étude de ce phénomène a été faite et généralisée par l'exploitation des résultats expérimentaux publiés (plus de 80). Le changement progressif de conformation du polymère au cours de la réaction jusqu'à la structure globulaire (thèse Chovino), réduit l'accessibilité du réactif jusqu'à son exclusion totale. L'ensemble des données expérimentales peut être rationalisé au moyen d'une nouvelle équation cinétique [43] qui rend compte de ce phénomène en supposant que la concentration des groupes pyridine accessibles a_f décroît linéairement avec le taux de substitution x , $a_f = a_0 - \beta x$. β est un coefficient stérique qui décrit l'effet de la taille et de la nature des substituants (cf. figure 3). L'étude est poursuivie pour préciser le phénomène et mettre en évidence l'effet de la masse molaire de la P4VP et de la nature de l'agent alkylant et de l'anion.

Polymérisation spontanée des sels de 4-vinylpyridinium

Le mélange d'un alkylant et de 4-VP conduit à l'obtention d'un polymère de haute masse totalement quaternisé [99]. Cette polymérisation et son mécanisme ont fait l'objet de nombreuses recherches et hypothèses depuis 1963. L'étude des paramètres réactionnels (nature de l'agent alkylant et du groupement partant, température) a permis de confirmer que le processus de polymérisation est du type anionique "vivant". De même l'analyse RMN confirme les deux mécanismes d'amorçage précédemment proposés : ils dépendent essentiellement du caractère nucléophile du groupement partant. La vitesse de polymérisation est contrôlée par la réaction de propagation sauf dans le cas de cinétique d'alkylation très lente (cf. figures 4 et 5).

Ce mécanisme est actuellement exploité pour synthétiser des copolymères avec différents types

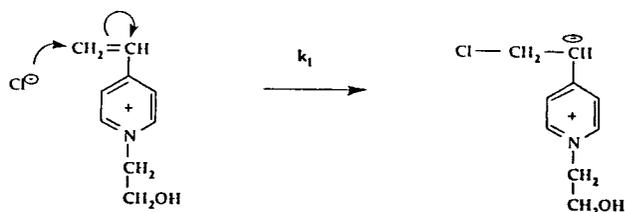


FIG. 4 - Amorçage par les nucléophiles forts

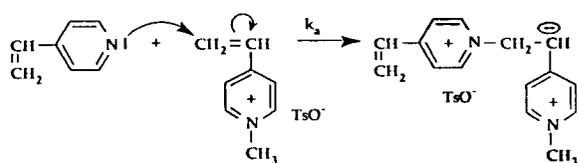


FIG. 5 - Amorçage par les nucléophiles faibles

d'alkylants et d'anions (thèse A. Gouasmi). En effet, le caractère anionique vivant et le contrôle de la composition par la réaction de quaternisation, permettent l'accès aux structures en blocs, statistiques ou séquencées contrôlables par la mesure potentiométrique des anions libérés. Le choix de radicaux hydrophiles et/ou hydrophobes conduit à des copolymères modèles de solubilité et de conformation modulables dans un large domaine. Enfin les polymères préparés avec des alkylants poly(oxyéthylène) présentent des basses T_g et une bonne conduction ionique malgré la fixation du cation (étude dans le cadre d'un contrat Bolloré/BP Chem. F./EDF en collaboration avec L. Reibel).

C. Chovino, Y. Frère, A. Gouasmi, Ph. Gramain

2.1.4 Mécanisme de la stabilisation des polymères par les AES

Mots-clés: stabilisation - thermo, photo et radio oxydation - alkylamines encombrées stériquement (HALS) - mécanismes

Les alkylamines encombrées stériquement (AES), bien connues sous le nom de HALS (hindered amine light stabilizers), sont en fait des anti-oxydants (AO) plurifonctionnels. Un mécanisme cyclique avec régénération d'une espèce active jouant le rôle d'AO primaire est nécessaire pour expliquer les valeurs considérables que peut atteindre l'efficacité de la stabilisation par les AES. L'identification de cette espèce active présente un grand intérêt

scientifique et pratique car elle doit résulter d'une réaction, radicalaire ou non, des radicaux nitroxyles $\succ NO^\circ$ produits par cooxydation des AES et du substrat puis régénérés par la réaction d'arrêt de l'autoxydation par cette espèce active. Les alcoxyamines $\succ NORne$ peuvent pas être cette espèce active contrairement au postulat généralement admis du cycle de DENISOV. Un premier argument a été l'inhibition par $\succ NO^\circ$ de l'autoxydation du 2,4-diméthylpentane amorcée par irradiation γ à 25°C. Sa validité a été prouvée par modélisation quantitative et applications numériques de la cinétique de la décroissance de la concentration en oxygène d'échantillons liquides en fonction du mode et de la vitesse d'amorçage de leur autoxydation [29]. Un deuxième argument est l'inhibition par $\succ NO^\circ$ de la thermooxydation, à 65, 80 et 95°C, du PEBD en film de 50 μm . Les expériences (analyses par spectro. IR et RPE) sont en cours avec: a) la Tinuvin 770, Ciba-Geigy (di-AES HN-R-NH); b) son dérivé dinitroxy ($\bullet ON-R-NO^\bullet$) synthétisé au laboratoire; c) son mélange avec un alcool lourd primaire ou secondaire. La mise au point d'une méthode simple de détermination des fractions miscibles et immiscibles de NH-R-NH dans le matériau [429] constitue une étape clef de l'identification de l'espèce réactive recherchée qui doit être commune aux processus de thermooxydation et de radiooxydation. Les études ultérieures porteront sur un dérivé du type dialcoxyamine R'ON-R-NOR' qui ne peut pas être l'espèce active recherchée.

J. Marchal

2.2 Macromolécules modèles par polymérisation anionique

Mots-clés: *polymérisation anionique - copolymères séquencés - réticulats modèles - polymères en peigne - polymères en étoile - macrocycles*

Bien que connue depuis fort longtemps, la polymérisation anionique type "vivante", sans cesse perfectionnée et étendue à de nouveaux monomères, demeure la méthode de choix pour la synthèse de macromolécules à architecture contrôlée [111][261][375][376][394].

2.2.1 Macromolécules-modèles réactives à base de méthacrylate de 2,3-epoxy propyle (GMA)

La grande réactivité de la fonction latérale epoxy du monomère GMA [$CH_2 = C(CH_3) - CO_2 -$

$CH_2 - CHO - CH_2$] fait que ses polymères, copolymères et réticulats à architecture contrôlée constituent des précurseurs aux multiples possibilités de modification chimique ultérieure. Ont été menées à bon terme [205]:

- l'optimisation des conditions de polymérisation anionique (1,1 - diphenyl - 3 - méthyl - pentyllithium, THF, -60 à -40°C, $[LiCl]/[amorceur] = 5$) conduisant à un processus de type "vivant" sans aucune réaction secondaire sur la fonction époxy. $\overline{M}_w \leq 2 * 10^4$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n \leq 1.05$
- la synthèse de copolymères biséquencés et triséquencés, homogènes en masse ($\overline{M}_w/\overline{M}_n \leq 1.05$) et en composition, avec le méthacrylate de méthyle (MMA): le PMMA peut constituer la séquence médiane ou terminale, l'amorçage étant efficace dans les deux sens.
- la synthèse de copolymères statistiques bernoulliens GMA-MMA de très faible polymolécularité et leur réticulation contrôlée par le 1,6-diaminohexane.
- la synthèse de réticulats-modèles par polymérisation anionique séquencée réticulante du GMA (amorceur 1,4-dilithio-1,1,4,4-tétraphénylbutane) et de faibles quantités de diméthacrylate d'éthylène.

G. Hild, P. Rempp

2.2.2 Polystyrène (PS) à structure en peigne

La polymérisation anionique de macromonomères de PS ω -méthacrylique ($1000 < M_n < 10000$) a été optimisée (LiCl, 1,1-diphényl-3-méthyl-pentyllithium) pour conduire à des polymères à structure en peigne bien définie, (chaque macromonomère incorporé constitue un greffon) et dont le degré de polymérisation est aisément contrôlable entre 10 et 50. Ces polymères caractérisés par une densité en segments très élevée et un squelette et des greffons incompatibles constituent des modèles de choix pour des études physico-chimiques. La préparation de peignes contenant des séquences hydrophile / hydrophobe est en cours.

Y. Ederle, S. Grutke, P. Lutz

2.2.3 Polymères à structure en étoile

La méthode de synthèse de polymères en étoile dite "In-out" a été appliquée avec succès à la préparation en milieu non polaire d'étoiles qui portent sur le même nodule des branches de nature chimique différente polystyrène/ polyisoprène [260]

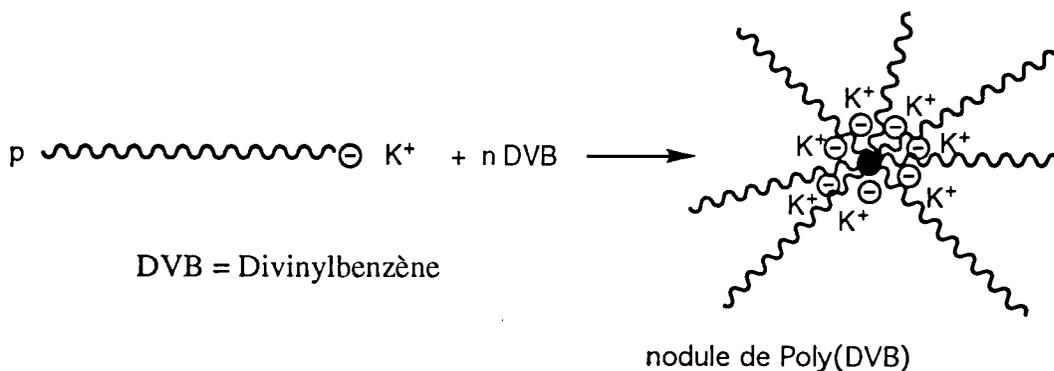


FIG. 6 - Synthèse de l'étoile par la méthode "Arm-first" nodule de Poly(DVB)

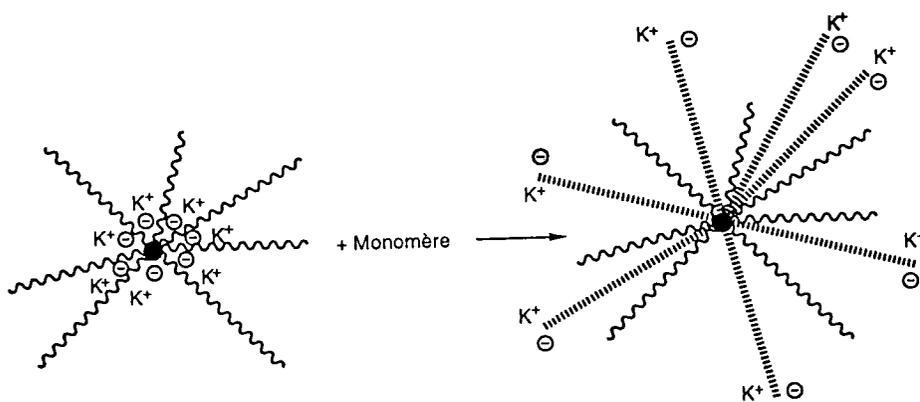


FIG. 7 - Synthèse de la double étoile

(collaboration avec Elf Aquitaine) (cf. figure 6). D'autres étoiles doubles dites "hétérostars" amphipathiques, ioniques ou non-ioniques, ont aussi été préparées par la même méthode, en particulier les doubles étoiles de Polystyrène/Polyoxyéthylène et de Polystyrène/Poly(acrylate de t-butyle) (cf. figure 7). Elles constituent des supports originaux pour des études physico-chimiques qui ont été effectuées en collaboration avec le groupe de A. DONDOS (Université de Patras, Grèce) [128],[259]. La formation de structures micellaires dans les doubles étoiles de PS/POE dans différents solvants a pu être mise en évidence. Une collaboration avec W. BURCHARD (Université de Fibourg, Allemagne) concerne l'analyse du comportement en solution diluée (ou semi-diluée) de polymères à structure en étoile : influence de l'architecture sur la pression osmotique [158],[245]. Ces recherches dans le domaine des polymères à structure en étoile se poursuivent activement : mise au point de nouveaux amorceurs polyfonctionnels, études des propriétés en solution, applications biomédicales.

2.2.4 Polymères cycliques

La méthode de cyclisation de polymères α,ω -difonctionnels par désactivation, désormais classique, a été étendue à des cyclisations en milieu mixte heptane-THF, dans les conditions de solubilité limite du polystyrène. Les macrocycles séparés par fractionnement ont été soumis à une caractérisation détaillée en milieu dilué. Le caractère cyclique a pu être confirmé mais la viscosité intrinsèque mesurée en milieu bon solvant est proche de celle observée en milieu solvant thêta pour un cycle homologue de même masse moléculaire, préparé en milieu bon solvant (cf. figure 8). Ce résultat pourrait être attribué à des noeuds qui auraient été piégés de façon irréversible lors de la cyclisation. Des mesures de rayon de giration par diffusion cohérente des neutrons devraient permettre de confirmer cette hypothèse.

P. Lutz, C. Strazielle

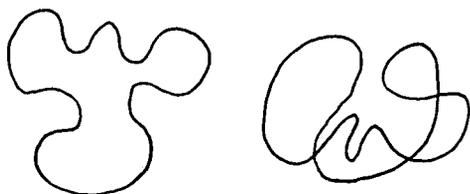


FIG. 8 - Cycle préparé en bon solvant et cycle à noeuds piégés

2.3 Polymères fonctionnels

2.3.1 Amélioration de la tenue au feu des polymères

Mots clés: ignifugation - phosphore - polyamorceurs radicalaires - macromonomères - polymères greffés

La stratégie adoptée dans le laboratoire consiste à introduire dans la matrice polymère des additifs macromoléculaires susceptibles de former, lors d'un choc thermique, une couche superficielle limitant la diffusion de l'oxygène et de la chaleur [159] [160]. Pour répondre à ces critères des études ont été entreprises sur :

- la synthèse de polymères présentant des groupements phosphorés dans la chaîne principale et une masse moléculaire supérieure à la masse critique (M_c).
- la synthèse de poly (para-phénylène sulfure) modifié.

Polymères contenant du phosphore La polymérisation radicalaire à partir de polyiniferters phosphorés devait conduire aux polymères cibles. Les composés synthétisés à partir de β hydroxyl amine se sont avérés inefficaces lors de la polymérisation de monomères vinyliques (styrène, MMA) par suite d'une réaction de cyclisation intramoléculaire (cf. figure 9):

La connaissance du mécanisme responsable de cette réaction de dégradation nous a conduit à synthétiser d'autres molécules qui ont été testées avec succès en tant qu'iniferters, ce qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet. Par ailleurs, de nouveaux polyamorceurs radicalaires à structures phosphorées ont été synthétisés. Pour des raisons de confidentia-

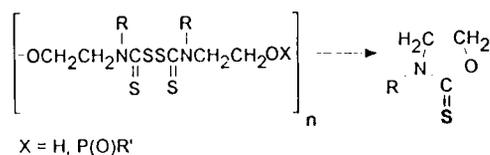


FIG. 9 -

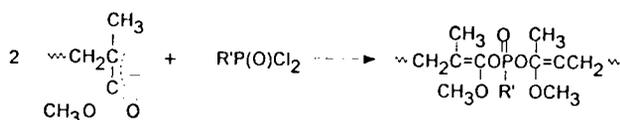


FIG. 10 -

lité leurs structures ne peuvent être décrites. Toutefois, les premiers résultats obtenus sont très encourageants puisque des polystyrènes ($M_w = 60000$) contenant 2.5 % de phosphore sont autoextinguibles dans des mélanges oxygène-azote (de teneur en O_2) inférieure à 40%. Parallèlement à ces recherches, la synthèse de macromolécules modèles a été entreprise afin d'étudier le rôle de la diffusion et de l'organisation des groupements phosphorés dans la matrice lors du choc thermique. Dans ce but, des polyméthacrylates ω' ou ω, ω' carbanioniques ont été désactivés sur des composés phosphodichlorés. La formation prépondérante de liaisons P-O-C est liée à la forme énolate du site actif et à l'encombrement stérique des réactifs mis en jeu (cf. figure 10).

Poly p-phénylène sulfure modifié L'intérêt du polyphénylène sulfure (PPS) réside dans ses caractéristiques thermiques remarquables: il est autoextinguible et possède un indice limite d'oxygène supérieur à 40; sa dégradation commence à 425°C et s'accompagne d'une autoréticulation. Cependant sa température de mise en oeuvre et son incompatibilité ne permettent pas de l'incorporer dans les matrices à ignifuger. Afin de limiter son taux de cristallinité et favoriser sa dispersion, la synthèse de PPS greffé a été entreprise par voie macromonomère. Les macromonomères de type styrène ont été obtenus de façon quantitative en passant par un intermédiaire de type oxanion. La synthèse de PPS greffé est en cours d'étude (cf. figure 11).

J.M Catala, E. Elble, A. Gadioux, C. Navarro

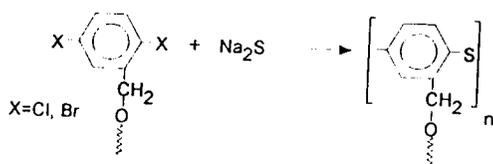
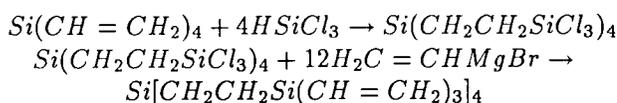


FIG. 11 -

2.3.2 Matériaux réticulés à structure compacte perméables à l'oxygène

Mots clés: *structure moléculaire - molécule modèle - permselectivité - membrane - arborole*

L'optimisation de la perméabilité à l'oxygène de membranes réticulées de structure organo-siliciée passe par l'augmentation de la densité des matériaux en silicium [48],[192]. La stratégie retenue consiste à choisir comme noeud de réticulation une structure silanique du type arborole: le tétrakis(trivinylsilyl-2-éthylène)silane constitue un exemple de noeud. Cette molécule de première génération et de fonctionnalité égale à 12, est obtenue selon le schéma réactionnel ci-dessous:



En faisant réagir sur cette nouvelle molécule un agent de couplage tel que le p-bis(diméthylsilyl)benzène, on obtient un réseau R_3 (cf. figure 12) dont on peut représenter le noeud de réticulation comme une espèce sphérique dont le centre est occupé par un atome de silicium et dont le rayon r_3 correspond au bras $\text{Si}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^3$

Comparé au réseau R_2 , obtenu avec la molécule de génération 0, le réseau R_3 se caractérise par un gain important en silicium dans la sphère de réticulation, d'où une augmentation de la perméabilité à l'oxygène de l'ordre de 90% pour un nombre identique de jonctions internoeuds [191]. Ces résultats justifient le choix d'une structure du type arborole et la poursuite de ces études avec des molécules de génération supérieure à 1. Les agents de couplage seront du type p-bis(dialcoylsilyl)aryl silane en combinaison avec des polysiloxanes téléchéliques di - SiH. Les premiers con-

tribuent à la rigidité du réseau alors que les seconds agissent sur sa perméabilité.

G. Friedmann

2.3.3 Polymères hétérophasés à propriétés amortissantes

Mots-clés: *poly-uréthanes à blocs - systèmes hétérophasés - transitions vitreuses - amortissement - multimatériaux acier-polymère*

Les recherches menées dans le cadre du PIR-MAT (convention CIFRE - SOLLAC) ont pour objectif la conception et le développement de nouveaux systèmes polymères amortissants, susceptibles d'être utilisés dans les multimatériaux acier-polymère, notamment les tôles sandwich: analyse des relations entre la structure macromoléculaire et les propriétés physicomécaniques du système polymère, analyse des relations entre les propriétés mécaniques du polymère et celles du sandwich, détermination des paramètres pertinents du système polymère quant au comportement du multimatériau (amortissement, déformabilité...). Le polymère cible doit présenter des propriétés d'amortissement dans le domaine requis de température (par exemple 0°C à 60°C) et de fréquence, une bonne thermostabilité et un caractère amorphe. Les copolymères séquencés linéaires amorphes, du type polyuréthane (A-B) $_n$, constitués de blocs B souples dérivés de macrodiols et de blocs A rigides doivent répondre à ce critère. Le principe de leur synthèse est schématisé dans la figure 13.

Polyuréthanes à base de macrodiols polaires

Une première série de polyuréthanes à blocs, de composition variable, a été préparée à partir des réactifs suivants: *Macrodiol*: poly(tetrahydrofuranne) (PTHF) ($M_n = 1000$, $T_g = -70^\circ\text{C}$). *Diol*: diméthyl -3,3- propane-diol (DMDP) $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$. *Diisocyanate*: 4,4'-méthylènebis(phénylisocyanate) (MDI) $\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$.

L'étude des propriétés thermiques et mécaniques a montré que les polymères obtenus étaient tous amorphes et monophasés. On observe une seule transition vitreuse dont la température est une fonction croissante de la teneur en segments durs et pour laquelle l'amortissement est maximum ($\tan \delta \cong 1$). Il ressort de l'étude des tôles sandwichs que tous les échantillons possèdent un bon amortissement ($\tan \delta \cong 0,3$) et que la température pour laquelle l'amortissement est maximum, à une

fréquence donnée, varie parallèlement avec celle du polymère. Il est donc possible de préparer un polymère amortissant "sur mesure", qui permette la réalisation d'une tôle sandwich pour une application donnée, c.à.d. dans un domaine de température et de fréquence bien défini, mais relativement restreint.

Polyuréthanes à base de mélanges de macrodiols polaire et apolaire Dans cette nouvelle série de polyuréthanes préparés en adjoignant au système précédent un polybutadiène dihydroxylé ou PBU ($M_n = 1660$) contenant 88% de motifs 1,2 ($T_g = -18^\circ\text{C}$), la concentration des différents constituants a été déterminée de sorte que la séquence PBU soit la séquence souple et que l'ensemble PTHF/DMPD/MDI constitue la séquence dure. L'étude par DSC, RMN du solide (1H large bande) et microscopie électronique montre la coexistence de deux phases amorphes ségréguées. La zone de température sur laquelle s'opèrent les deux transitions se situe entre 0°C et 60°C , ce qui constitue bien le domaine recherché. L'étude mécanique de ces polymères et de leurs tôles sandwichs révèle l'existence de deux zones d'amortissement, plus ou moins proches selon la composition des copolymères et couvrant un large domaine de température et de fréquence. Une meilleure compréhension des relations structure - propriétés physico-mécaniques implique la détermination des paramètres morphologiques de ces nouveaux copolymères: taux de ségrégation global, taille et distribution des domaines.

M. Probst, L. Reibel

2.3.4 Membranes semi-perméables pour pancréas bioartificiel

Mots-clés: membranes - hydrogels - diffusion - pancréas bioartificiel

Dans le cadre de ce projet mené en collaboration avec le Dr. Boudjema (Fondation Transplantation) des réseaux macromoléculaires (hydrogels) ont été préparés par homopolymérisation radicalaire: a) de macromonomères $\alpha\omega$ -diméthacryliques de Poly(oxyéthylène) (POE) en milieu solvant organique ou en milieu aqueux. b) d'étoiles de POE fonctionnalisées par des groupes polymérisables. Dans les deux cas les réseaux ont fait l'objet d'études physicochimiques détaillées (taux de gonflement à l'équilibre, module d'élasticité) et comparés aux réseaux obtenus par end-linking de POE. L'avantage principal de la première méthode réside dans

le fait que cette réaction peut être conduite en milieu aqueux. Les études d'hémocompatibilité et de perméabilité montrent que l'on peut envisager favorablement l'utilisation de ces gels en tant que membranes semi-perméables. La résistance mécanique insuffisante des réseaux de POE nous a conduit à développer en collaboration avec le Professeur E. W. MERRILL (MIT, Boston) une toute autre approche: le greffage par irradiation du POE (linéaire ou à structure en étoile) sur des surfaces de Polytétrafluoréthylène (PTFE) poreux [405]. Les premiers résultats ainsi obtenus sont très encourageants: le matériau modifié (hydrophobe avant traitement) laisse diffuser l'eau après greffage du PEO sur la surface. Des études plus approfondies concernant la biocompatibilité, et surtout l'étude de la diffusion de différentes molécules (glucose, insuline.....) sont actuellement en cours.

P. Lutz, B. Schmitt

3 Polymères hydrosolubles

Les propriétés physiques des polymères solubles dans l'eau sont souvent mal comprises du fait des interactions très spécifiques qui les régissent : interactions électrostatiques, interactions hydrophobes, liaisons hydrogènes. Plusieurs groupes de l'Institut mènent des études théoriques et expérimentales sur ces polymères : phénomènes d'association, complexation, structure, rhéologie. Deux grandes classes de polymères ont été considérées plus particulièrement : des polymères portant des charges électrostatiques (polyélectrolytes, polyampholytes, polyzwitterions) et des polymères susceptibles de s'associer par interactions hydrophobes en solution aqueuse (polymères associatifs).

3.1 Polyélectrolytes

Mots-clé: *polyélectrolytes faiblement chargés - complexation ionique - facteur de structure - diagrammes de phase - longueur de persistance*

Les polyélectrolytes sont des polymères qui portent des charges électrostatiques toutes du même signe. Les interactions entre monomères sont donc répulsives. Du fait de leur longue portée, une chaîne isolée en solution est très étirée et sa taille est proportionnelle à sa masse moléculaire. Lorsque l'on ajoute du sel l'interaction électrostatique est écrantée, la chaîne n'est étirée qu'à courte distance et a une statistique de chaîne neutre à plus grande distance. On peut alors caractériser les interactions électrostatiques par une longueur de persistance qui dépend de la concentration en sel.

3.1.1 Théorie

Dans une étude réalisée avec J.L. Barrat[146], J.F. Joanny a montré qu'il existe deux types de polyélectrolytes : les polymères flexibles et peu chargés ont une longueur de persistance de l'ordre de la longueur d'écran de Debye ; par contre les polymères rigides ou très chargés ont une longueur de persistance plus grande donnée par la formule proposée par Odijk. En solution plus concentrée les chaînes interagissent entre elles. Les interactions électrostatiques interchaînes forcent les chaînes à se courber et donc diminuent la longueur de persistance alors que les interactions intrachaînes l'augmentent. Une analyse détaillée [308] a permis de montrer qu'en présence de sel les interactions entre chaînes conduisent à une faible réduction de la longueur de persistance qui reste donnée par la formule d'Odijk. Par contre en l'absence de sel ces interactions sont dominantes et la longueur de persistance

est de l'ordre de la distance entre chaînes. Plusieurs expériences ont montré que lorsque l'on ajoute des ions multivalents (Ca^{2+} par exemple) à une solution de polyélectrolytes, la solution précipite puis se redissout. Cet effet a été expliqué par une complexation de la chaîne par les ions divalents. Deux types de complexes se forment : des complexes monovalents qui confèrent un caractère polyampholyte et des complexes divalents qui forment des noeuds. En considérant la complexation et les interactions électrostatiques, on peut construire des diagrammes de phase qui se comparent bien aux diagrammes expérimentaux. Le travail théorique sur les polyélectrolytes va se poursuivre dans deux directions, l'étude de la viscosité des solutions et celle de l'adsorption de polyélectrolytes.

J.F. Joanny, A. Johner, J. Wittmer

3.1.2 Polyélectrolytes et polyélectrolytes modifiés - structure des solutions - complexation ionique

Polyélectrolytes faiblement chargés

• *Copolymères acrylamide-acide acrylique* : Des expériences de diffusion de la lumière sur des solutions aqueuses de ces copolymères ont révélé la présence d'un pic à un vecteur d'onde ρ_{rmax} qui varie avec la concentration en polymère selon la loi $\rho_{rmax} C_p^{0.3 \pm 0.02}$ (cf. figure14), exposant indiquant l'existence d'un ordre liquide cubique. Les résultats ont été comparés avec un modèle de Benmouna, mais l'ajustement de la théorie à l'expérience n'est obtenu qu'en sous estimant largement le taux de charge. Des expériences de diffusion inélastique réalisées en collaboration avec W. Reed (Univ. Tulane, USA) ont montré que le coefficient de diffusion de ces polymères est indépendant de la force ionique et de la densité de charge. Un modèle basé sur les

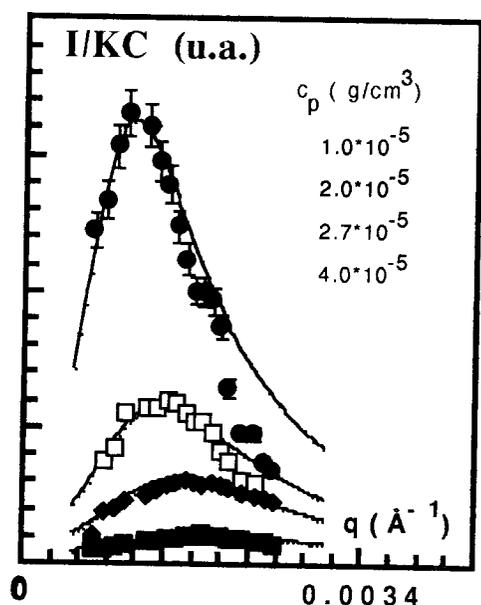


FIG. 14 - Variation de l'intensité diffusée normée à la concentration, en fonction du vecteur de diffusion \vec{q} , dans le cas d'un polyacrylamide hydrolysé à 32%

notions de blob thermique et électrostatique permet d'expliquer partiellement ce phénomène inattendu [316]

• *Ionomères de type polystyrène disulfonés en bout de chaîne*: Ces échantillons ont été synthétisés par P. Rempp et J.P. Lamps. N. Boudenne a étudié l'influence de la polarité du solvant sur les propriétés de ces polymères. Ces derniers présentent un comportement polyélectrolytique dans le solvant le plus polaire utilisé (la DMF) et un phénomène d'association d'autant plus prononcé que la constante diélectrique du solvant est faible.

Complexation ionique Une étude réalisée en collaboration avec M. Axelos (INRA, Nantes) et M. Debatty (Louvain la Neuve) a montré que les diagrammes de phases obtenus pour des solutions de polyélectrolytes en présence d'ions multivalents peuvent être rationalisés à l'aide d'une approche simple qui introduit dans le calcul de l'énergie libre du système une insolubilité des complexes dont la formation est régie par une loi d'équilibre[307]. C. Heitz a entrepris une étude de la complexation des ions cuivre par l'acide polyméthacrylique et par des copolymères acide méthacrylique-styrène. Ces copolymères triséquencés PS-PMMA-PS qui avaient été préparés par G. Clouet par la méthode INI-

FERTER présentent un double intérêt : en absence d'ions complexants, ils constituent une nouvelle famille de polymères associatifs en solution aqueuse. Par ailleurs la présence d'extrémités hydrophobes induit des séparations de phases pour des concentrations en ions complexants beaucoup plus faibles que pour l'acide polyméthacrylique et permet la solubilisation de substances organiques.

N. Boudenne, P. Chaumont, C. Heitz, J. François, M. Rawiso

3.2 Polyampholytes

Mots-clé: polymères chargés - polyzwitterions - zwitterionomères - propriétés interfaciales - microstructure - conformation en solution - transitions de phase - solubilité

Les polyampholytes (PA), représentent une classe particulière de polyélectrolytes puisqu'ils portent sur la même chaîne des charges positives et négatives. En règle générale, leur comportement en solution résulte de la compétition entre les forces attractives (entre charges de signes opposées) et forces répulsives (entre charges de même signe), celle-ci variant avec la composition. Un polyampholyte stoechiométrique est en général insoluble dans l'eau pure mais s'expande et devient soluble quand la force ionique augmente par suite d'un écrantage des interactions. A l'Institut Charles Sadron, les recherches sur les polyampholytes ont porté d'une part sur l'étude théorique de la conformation en solution, et d'autre part sur la synthèse et l'étude des propriétés à l'état solide et en solution de polyampholytes de différente nature (polyzwitterions ou à base de monomères cationiques et anioniques).

3.2.1 Matériaux macromoléculaires zwitterioniques

Les structures zwitterioniques se caractérisent essentiellement par la coexistence de deux sites chargés anionique et cationique *liés par covalence* au sein d'une même molécule : d'où un moment dipolaire local très élevé, source d'interactions potentielles fortes avec d'autres espèces dipolaires ou des ions. L'objectif des travaux multidisciplinaires engagés depuis plusieurs années sur les matériaux macromoléculaires zwitterioniques est double : a) synthèse de polymères et copolymères zwitterioniques d'architecture contrôlée b) établissement des corrélations structure-propriétés en masse et en solution. Les systèmes étudiés sont centrés sur deux structures zwitterioniques stables, très

dipolaires[193] (en collaboration avec A. Chapoton, I.E.M.N., Villeneuve d'Ascq): (cf. figure 15).

Quatre exemples illustrent la large variété des thématiques abordées: synthèse de nouveaux poly(zwitterions), amphiphiles zwitterioniques et interactions poly(zwitterion)-ion en solution organique, microséparation de phase et autoorganisation dans les zwitterionomères en masse.

Homopolymères zwitterioniques

• *Poly(ammonioethoxydicynoethenolates) en série méthacrylique* (Z_2) $_n$: Leurs propriétés en solution diluée dans le diméthylformamide (DMF), solvant dipolaire aprotique typique de ces poly(zwitterions) hydrophobes, se caractérisent essentiellement par [392]:

- un diagramme de phase présentant une "Lower Critical Solution Temperature" (origine interactionnelle et non de volume libre) correspondant à une température θ "basse" de 66°C

- une expansion de chaînes ($[\eta]$) fonction croissante de la concentration en sel: effet "antipoly(électrolyte)". A cation constant (Li^+), l'ordre d'efficacité des anions "nus" en milieu DMF - $Cl^- > Br^- > I^- > ClO_4^-$ - est l'inverse de celui observé sur les solutions aqueuses de poly(ammonioalkylsulfonates) (anions fortement solvatés).

• *Poly(isonitriles) zwitterioniques* [314]: Ils constituent une nouvelle génération de poly(zwitterions) à haute fonctionnalité (1 zwitterion par atome C du squelette) et à rigidité accrue (cf. figure 16:

En solution diluée à 25°C ($Z_1 H_2O - LiClO_4$ 0.05M, $Z_2 DMF - LiCl$ 0.05M), ces poly(zwitterions) hélicoïdaux (SAXS) se comportent comme des chaînes semi-rigides de diamètre hydrodynamique $d \sim 1.6$ nm et de longueur de persistance $q \sim 6$ nm (analyse des variations $[\eta] M \alpha_w$ dans le cadre de la théorie Yamakawa-Fujii-Bohdanecy). Selon Flory, un comportement lyotrope ne devrait se manifester que pour des solutions très concentrées: fraction volumique en polymère ≥ 0.75 .

Microséparation de phase dans les zwitterionomères

L'analyse structurale [35, 36, 182] (DSC, SAXS, 1H RMN large bande et ^{13}C CP/DD/MAS), l'étude des propriétés mécaniques dynamiques[183] et des phénomènes de plastification préférentielle ou sélective[195] (en collaboration avec A. Mathis, B. Meurer, R. Muller et G. Bazuin, Univ. Laval, Québec) définissent les copolymères statistiques acrylate de butyle-zwitterion Z_1 (fraction molaire $F(Z_1) < 0.35$) comme des systèmes hétérogènes que l'on peut décrire dans

le cadre du modèle "multiplets-clusters" proposé par Eisenberg pour les ionomères. La très forte hydrophilie des structures Z_1 [51],[52],[194] (analyse des isothermes d'adsorption et de la structure de l'eau liée par DSC, dans le cas d'homopolymères) est source d'une plastification sélective potentielle des multiplets par l'humidité[195] qui peut conduire à l'effondrement du comportement d'élastomère thermoplastique caractéristique des zwitterionomères[183]. D'où l'intérêt des zwitterionomères homologues plus hydrophobes acrylate de butyle- Z_2 [197][337] (en collaboration avec Y. Holl) obtenu par copolymérisation radicalaire en solution homogène, en solution hétérogène ou en émulsion. La microséparation de phase est optimisée dans les matériaux obtenus suivant les deux derniers procédés qui favorisent l'apparition de séquences $(Z_2)_n$ par rapport à la copolymérisation en solution homogène (système azéotropique idéal $r_i \sim r_j \sim 1$).

Les perspectives concernent essentiellement:

- le développement de poly(zwitterions) rigides, type bâtonnet, nouveaux thermotropes ou lyotropes fonctionnels

- l'étude de zwitterionomères segmentés (thèse B. Grassl, en cours): structures ségréguées et ordonnées en masse et en solution (gels physiques en solvant sélectif des segments non polaires)

- l'analyse des interactions poly(zwitterions)-ions en solution aqueuse à travers leur influence sur la réactivité chimique: par exemple catalyse de l'oxydo-réduction $S_2O_8^{2-}/Fe(CN)_6^{4-}$ (en cours).

A. Bieglé, J.C. Galin, M. Galin, C. Gingreau, B. Grassl, R. Knoesel

3.2.2 Polyampholytes à base de mono-mères anioniques et cationiques

Théorie Cette étude[294] concerne l'influence de la distribution des charges sur la solubilité des polyampholytes neutres. Si les charges sont réparties de façon aléatoire, l'interaction attractive est très forte et le polymère est insoluble dans l'eau pure. Si les charges de signe contraire sont alternées, l'interaction attractive est beaucoup plus faible et de ce fait la solubilité est accrue. Les polyampholytes ont aussi des propriétés interfaciales spectaculaires. Il a ainsi pu être montré qu'un polyampholyte de charge totale non nulle peut s'adsorber sur une surface portant une charge de même signe alors qu'un polyélectrolyte portant la même charge ne s'adsorberait pas. Il serait intéressant de poursuivre cette étude sur l'adsorption et aussi d'étudier les pro-

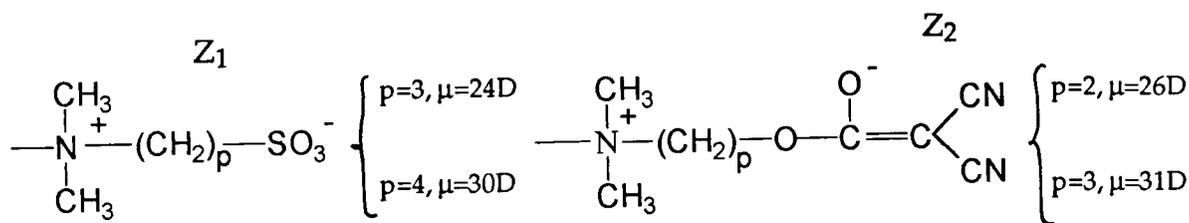


FIG. 15 - Z_1 : ammonioalkylsulfonates hydrophiles ; Z_2 : ammonioalcoxydicynoethenolates

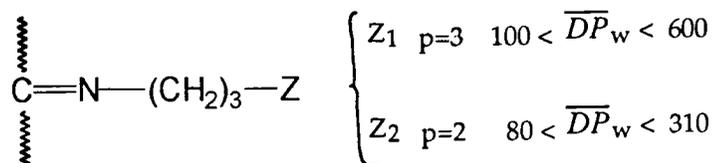


FIG. 16 -

propriétés dynamiques des polyampholytes (propriétés diélectriques).

J.F. Joanny, A. Johner, J. Wittmer

Synthèse et propriétés en solution

L'étude réalisée sur des polyampholytes à forte densité de charge (cf. précédent rapport) [169], [171], [170] a été étendue à celle de polyampholytes à faible densité de charge (thèse S. Neyret). Les systèmes considérés sont des terpolymères formés à partir d'un monomère anionique, d'un monomère cationique et d'un monomère neutre, à savoir le 2- acrylamido-2-méthylpropane sulfonate de sodium (AMPS), le chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium (MADQUAT) et l'acrylamide (AM). Ces terpolymères ont été obtenus par polymérisation en microémulsion inverse [18] et possèdent des masses moléculaires très élevées ($M_w > 10^7$) en raison même du procédé.

La conformation d'un polyampholyte en solution diluée saline a été étudiée à l'aide de la diffusion statique et dynamique de la lumière (en collaboration avec M. Skouri, J.P. Munch, S.J. Candau, ULP) [411]. Pour des concentrations en sel supérieures à $\cong 0.1$ M NaCl, l'échantillon est complètement soluble et les chaînes présentent un comportement de volume exclu ($n = 5/3$) (cf. figure 17). A des concentrations inférieures, une partie de l'échantillon sédimente, laissant dans la solution surnageante des chaînes polymères fortement gonflées. Ces résultats peuvent être interprétés par l'effet de distribution de la charge nette parmi les chaînes de polymères,

en raison de la légère dérive en composition. En faisant varier la force ionique, on réalise ainsi un fractionnement en composition des chaînes macromoléculaires.

Des mesures de solubilité et de viscosité ont montré que les propriétés de PA globalement neutres préparés en microémulsion (distribution proche de l'aléatoire) sont très différentes de celles des PA préparés en solution (distribution proche de l'alternance). En particulier les seconds sont beaucoup plus solubles dans l'eau pure (ou salée) que les premiers.

Une étude de l'adsorption de PA sur des latex a été abordée (en collaboration avec L. Ouali et E. Pfefferkorn). Celle-ci va dépendre de la charge nette des échantillons. Les premiers résultats indiquent qu'il est possible d'adsorber un PA dont la charge nette est égale à celle du latex, par suite d'une redistribution des charges à sa surface : les charges de signe opposé se localisent à proximité de la surface, et celles de même signe sont rejetées à l'extérieur.

L'ensemble des résultats concernant à la fois les propriétés de solubilité et l'adsorption sur les latex est en accord qualitatif avec de récents travaux théoriques réalisés par différentes équipes et en particulier par J.F. Joanny et al., (cf. ci-dessus).

Les perspectives portent sur :

- L'étude des diagrammes de phases en présence de sels mono et divalents et/ou en présence de tensioactifs.

- Les propriétés rhéologiques en relation avec la microstructure et la charge des polymères.

- La synthèse de gels réticulés et l'étude de leurs

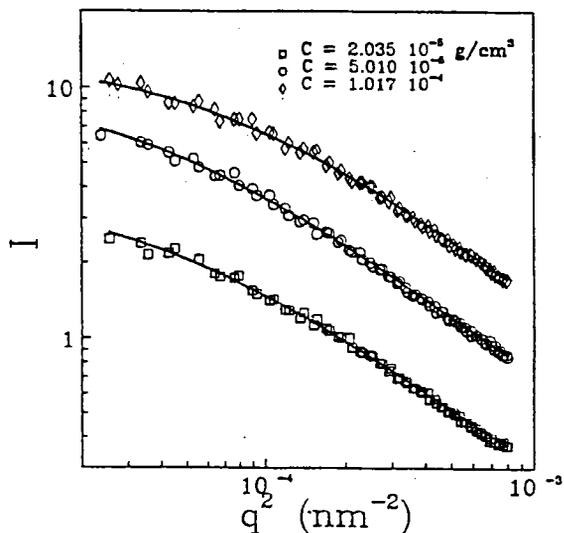


FIG. 17 - Distributions angulaires de la lumière diffusée pour différentes concentrations en polyampholyte. Les lignes en trait plein sont les meilleurs ajustements de la loi Fischer-Burford et conduisent à un exposant fractal $n = 5/3$

propriétés thermodynamiques en solution saline.

F. Candau, S. Neyret, J. Selb

3.3 Polymères associatifs

Mots-clé: rhéologie - copolymères modifiés hydrophobiquement - interactions hydrophobes - rapports de réactivité - diagrammes de phase

Au cours de ces dernières années, un intérêt croissant s'est manifesté pour un nouveau type d'agents épaississants dits "polymères associatifs" constitués d'une chaîne principale hydrophile et comportant quelques substituants hydrophobes. De tels polymères présentent des propriétés intéressantes dans le domaine des peintures aqueuses et en Récupération Assistée du Pétrole. 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.

Deux familles de polymères associatifs ont été essentiellement étudiées: des polyoxyéthylènes de faible masse moléculaire (≤ 35000) et comportant des extrémités paraffiniques et des copo-

lymères de plus forte masse moléculaire ($> 10^6$) à base d'acrylamide ou d'acide acrylique, le comonomère hydrophobe étant un alkylacrylamide ou le styrène. Par ailleurs, des polymères d'origine naturelle présentent également des propriétés épaississantes intéressantes. Quelques études ont été réalisées.

3.3.1 Polyéthers et polyéthers modifiés: thermodynamique - association et propriétés rhéologiques en solution aqueuse

Les polyéthers constituent une classe intéressante de polymères, solubles dans de nombreux solvants. Ils sont souvent associés, dans des copolymères bi ou triséquencés, à des chaînes hydrophobes, et les composés ainsi obtenus présentent en solution aqueuse des propriétés tensioactives, associatives et épaississantes largement utilisées dans de nombreux procédés industriels. Dans le cadre du groupe *Hydropol*, les compétences en polymérisation par ouverture de cycles et en modification chimique des polymères permettent d'accéder à une large gamme de composés nouveaux qui font l'objet de différentes études thermodynamiques, structurales et rhéologiques. Le but principal de cet ensemble de travaux est de comprendre l'origine de la solubilité dans l'eau en termes d'une part d'interactions spécifiques entre les molécules d'eau et les unités monomères et d'autre part d'interactions hydrophobes et de relier les propriétés thermodynamiques au comportement rhéologique.

Caractérisation du polydioxolane en solution aqueuse

La technique de polymérisation cationique par ouverture de cycle développée au laboratoire permet de préparer des échantillons de poly(1,3, dioxolane) (PDXL) de formule $[CH_2 - CH_2 - O - O - CH_2 - O -]_n$ dont la masse molaire moyenne en nombre est comprise entre quelques centaines et 50.000 et dont chaque extrémité porte une fonction hydroxyle (cf. précédent rapport). Ce composé, dont la composition chimique pourrait laisser prévoir une plus grande solubilité dans l'eau que celle du polyoxyéthylène (POE) présente au contraire un diagramme de phases dans lequel la zone de solubilité est très réduite (cf. figure 18). Le PDXL s'associe avec l'eau sous forme d'un composé défini comportant trois molécules d'eau par monomère. Les mesures de calorimétrie différentielle et de densimétrie montrent que la solvation du PDXL est moins importante que celle du POE[8]. Si les variations des dimensions moléculaires avec la

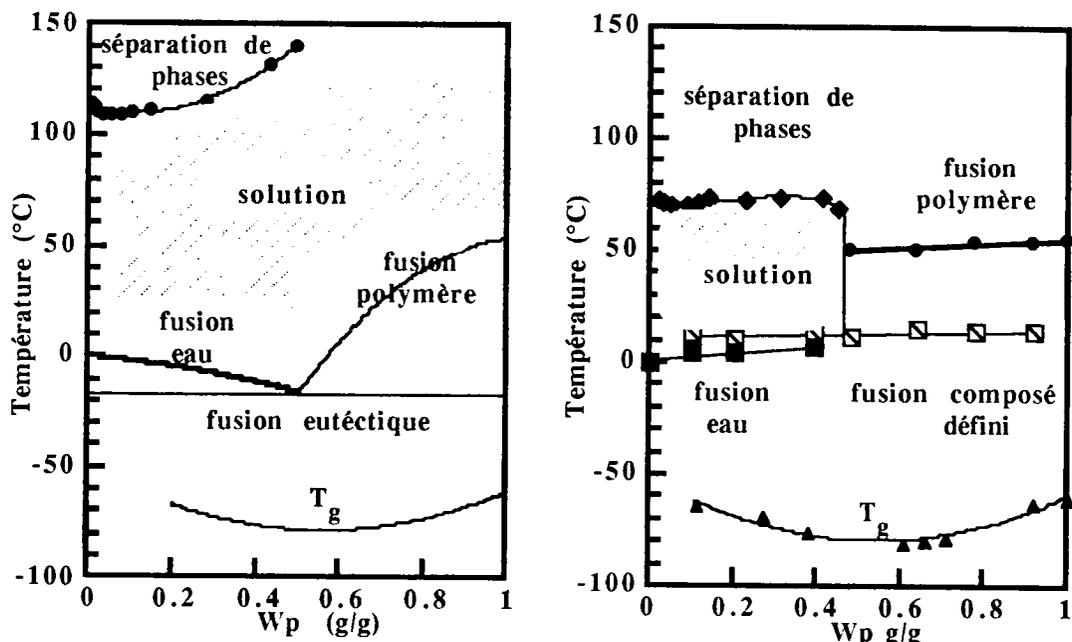


FIG. 18 - Diagrammes de phases du POE et du PDXL dans l'eau

masse, la concentration et la température semblent suivre des lois tout à fait cohérentes avec l'existence d'une séparation de phase au-dessus de 70°C, la mise en évidence de l'effet des sels sur l'état de dispersion des solutions constitue un résultat plus original: ajoutés en très faible quantité, les sels dispersent les agrégats de polymères inévitables dans l'eau pure alors qu'en quantité plus importante ils provoquent au contraire la démixtion. L'étude de ce comportement paradoxal fait l'objet d'investigations plus précises. Les informations obtenues dans ce travail associées aux données de la littérature et à des résultats obtenus précédemment dans le groupe devraient permettre de tester la validité des théories récentes de Tanaka et de Gennes qui font intervenir des équilibres de solvation et d'agrégation, respectivement [149][331].

A. Benkhira, J. François, E. Franta

Synthèse de polyoxyéthylènes modifiés par des extrémités hydrophobes. Etudes de leurs propriétés associatives et rhéologiques L'utilisation de polymères comportant une chaîne hydrophile terminée par deux groupements hydrophobes est désormais courante pour modifier le comportement rhéologique des dispersions de latex, dans les formulations de peintures aqueuses. Bien que les interactions hydro-

phobes de ces extrémités entre elles et avec les particules de latex aient été qualitativement et à juste titre invoquées pour expliquer la grande efficacité de tels polymères, peu d'études physico-chimiques pour quantifier ces phénomènes d'association ont encore été effectuées et les molécules industrielles utilisées sont généralement mal définies. G. Beinert et F. Isel ont mis au point des méthodes de synthèse permettant d'obtenir des polymères de faible polydispersité, de taux de modification bien défini, et de formule générale (voir schéma 19):

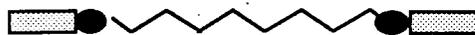


FIG. 19 -

comportant ou non des rotules isocyanate. La masse MPOE de la chaîne de POE est comprise entre 2000 et 35000 et le nombre de carbone N_C des extrémités paraffiniques, hydrogénées ou deutériées varie entre 8 et 18. Les échantillons sont préparés par réaction de dialcolates de potassium des POE et les bromoalcanes ou (et) tosylates correspondants. Le taux de fonctionnalisation est contrôlée par ^1H RMN à l'aide d'un étalon interne, par ^2D RMN et par spectrométrie UV, après réaction des fonctions alcools résiduelles avec le naphthyl-1- isocyanate.

En combinant les renseignements donnés par

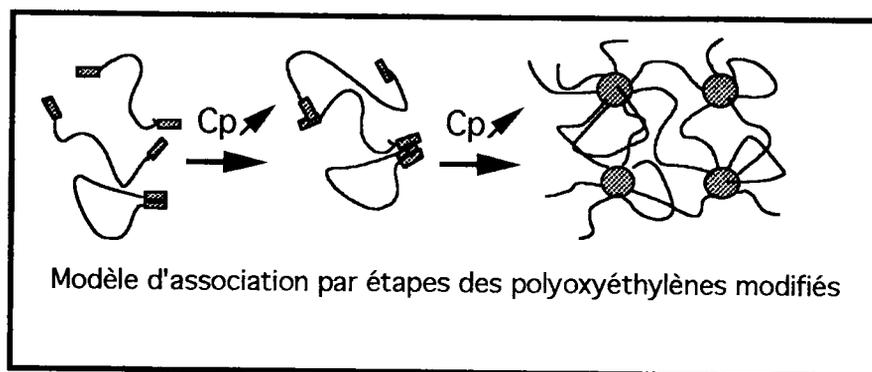


FIG. 20 -

de nombreuses méthodes telles que diffusion de la lumière, tensiométrie, fluorescence, solubilisation de composés organiques, viscosimétrie, diffusion des RX et des neutrons, nous avons pu établir les grandes tendances des variations de la solubilité et de l'association en fonction des caractéristiques du polymère, de sa concentration, C_p et de la température (cf. figure 20) [331][305][154][315]:

- diminution beaucoup plus importante de la LCST avec l'hydrophobicité moyenne du polymère que pour des copolymères diblocs

- association par étapes schématisée dans la Figure 20

- formation de domaines hydrophobes dont la forme sphérique est d'autant mieux définie que le HLB (équilibre hydrophile-hydrophobe) et C_p sont plus élevés

- transition désordre-ordre cubique quand le HLB et C_p augmentent.

Les perspectives portent sur :

- la mise au point de montages expérimentaux permettant de suivre les associations dans les solutions soumises à un cisaillement couplage rhéomètre/diffusion de la lumière et diffusion des neutrons

- la synthèse de nouveaux polymères à base de polydioxolane ou d'autres polyéthers et de groupements fluorés.

G. Beinert, J. François, S. Maitre, M. Rawiso,
D. Sarazin

3.3.2 Polymères hydrosolubles modifiés hydrophobiquement (PHMH)

Deux séries de polymères associatifs ont été synthétisées par voie radicalaire à partir de deux procédés de polymérisation micellaire en phase aqueuse. L'étude a porté sur la synthèse, les mécanismes réactionnels et les propriétés en solution aqueuse des polymères formés.

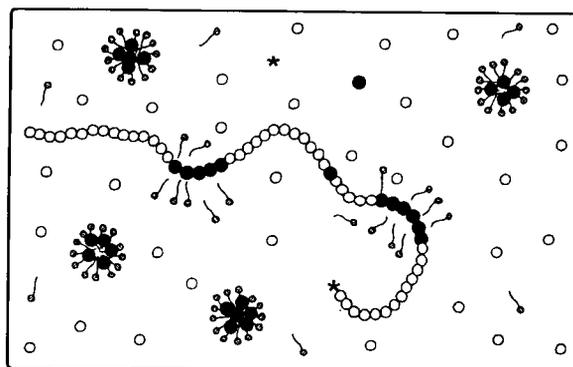


FIG. 21 - Schéma de la copolymérisation micellaire. \circ acrylamide, \bullet monomère hydrophobe: \otimes \sim tensioactif: * amorceur

Dans le premier procédé, le monomère hydrophobe est encapsulé à l'intérieur de micelles directes de dodécylsulfate de sodium (SDS), le monomère hydrosoluble étant dispersé dans la phase aqueuse (cf. figure 21). La ségrégation initiale des deux monomères conduit à la formation d'un copolymère à multiblocs hydrophobes; la longueur des blocs peut être modulée en jouant sur la concentration d'hydrophobes contenus dans chaque micelle. Les travaux précédents avaient porté sur le couple acrylamide (AM) - éthylphényl acrylamide ($e\phi$ AM)[153],[206],[270] [317]. Des études mécanistiques et cinétiques mettaient clairement en évidence une certaine hétérogénéité en composition des échantillons par suite d'une incorporation plus rapide de l'hydrophobe en début de réaction. Les rapports de réactivité de ces deux monomères étant similaires, ce résultat avait été attribué à un effet micellaire (effet de la concentration, temps de résidence de l'extrémité active du radical en croissance, dynamique micellaire).

En vue de mieux comprendre les différents paramètres qui contrôlent les propriétés rhéologiques des PHMH, l'étude a été étendue à d'autres couples de monomères : l'acide acrylique à différents taux de neutralisation (AA) et le styrène (S) et les différentes combinaisons prises deux à deux (AA - S : AA - e ϕ AM ; AM - S). Il a pu être montré que le mécanisme de polymérisation micellaire est régi par les deux effets suivants :

i) effet micellaire lié au procédé de polymérisation. Cet effet conduit toujours à une réactivité apparente accrue pour le monomère solubilisé dans les micelles

ii) les rapports de réactivité des deux monomères. (r_A pour l'hydrophobe, r_B pour l'hydrosoluble)
Si $r_A > r_B$ (cas de AM-S et AA-S), les deux effets s'additionnent et entraînent une forte hétérogénéité compositionnelle.

Si $r_A = r_B$ (cas de AM-eFAM), seul l'effet micellaire est à l'origine de la rapide consommation de l'hydrophobe en début de réaction

Si $r_A < r_B$. C'est le cas le plus intéressant (AA-e ϕ AM). Les deux effets varient en sens opposé. Dans ce cas, l'incorporation plus lente de l'hydrophobe peut être compensée par l'effet micellaire. Il est alors possible d'annuler la dérive en composition en optimisant le rapport hydrophobe/tensioactif lors de la synthèse (cf. figure 22).

Les propriétés rhéologiques des PHMH en régime semi-dilué sont directement reliées à l'hétérogénéité en composition des échantillons. Un copolymère AA-S obtenu à fort taux de conversion ne présente pas de propriétés associatives. Les chaînes modifiées de polymère (~25%) sont diluées par la "matrice" d'acide polyacrylique pur (75%) et ne peuvent interagir entre elles. Par contre, le même échantillon arrêté en début de réaction présente un bon pouvoir épaississant par suite d'une plus grande homogénéité.

Dans le second procédé (thèse D. Renoux), le monomère est aussi l'agent tensioactif. Le système considéré est l'acrylamide et un tensioactif cationique (cf. figure 23). Ce procédé conduit également à un copolymère à multiblocs, la longueur des séquences hydrophobes étant en première approximation contrôlée par le nombre d'agrégation micellaire. Comme dans le cas précédent, l'étude cinétique indique que l'incorporation de l'hydrophobe dans le copolymère est plus rapide en début de réaction. Les propriétés en solution ont été étudiées en fonction de divers paramètres : concentration en polymère, force ionique, intensité et durée du cisaillement [395][409]. L'analyse des résultats indique que le comportement

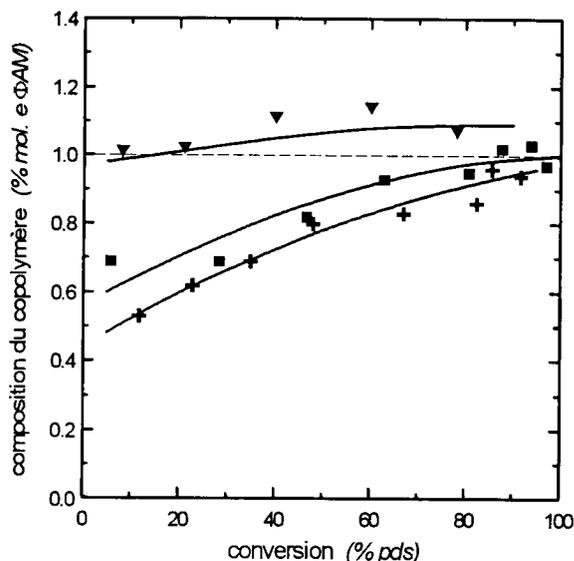


FIG. 22 - Pourcentage d'e ϕ AM incorporé en fonction de la conversion pour des copolymères d'acide acrylique partiellement neutralisé ($\alpha = 0.1$)-e ϕ AM préparés à taux d'e ϕ AM constant (1%) et des taux variables de tensioactifs SDS ([SDS]=1% (\blacktriangledown); 2% (\blacksquare); 3% (+))

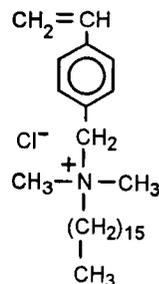


FIG. 23 -

rhéologique varié de ces polymères - rhéofluidifiant, rhéopectique, thixotropique ... - est contrôlé par la compétition entre les interactions électrostatiques répulsives (l'hydrophobe est cationique) et les interactions hydrophobes attractives.

Les projets en cours de développement (thèse R. Klücker en collaboration avec l'équipe S.J. Candau, ULP, PIRMAT) visent à établir les corrélations entre les propriétés associatives macroscopiques et la dynamique locale (temps de vie des agrégats, reptation ...). Par ailleurs les travaux s'orientent vers une recherche de nouvelles applications. A cet effet, E. Volpert a commencé une thèse Européenne (en collaboration avec Schlumberger, Cambridge Research et l'Institut Français du Pétrole) dont le but est d'établir la relation entre la structure des polymères associatifs et leurs propriétés d'adsorption sur les roches pétrolifères.

F. Candau, I. Lacik, D. Renouz, J. Selb

pontage, mais ne permet pas d'obtenir des triples hélices parfaitement indépendantes. Le phénomène d'auto-association provient en effet, plus fondamentalement de l'existence de défauts correspondant à des groupements-OH libres, ne participant pas à la structure secondaire en triple hélice. Le nombre de ces défauts est, en moyenne, faible pour que le caractère rigide du polymère soit conservé mais suffisant pour conduire à des associations via l'établissement de liaisons H intermoléculaires. On peut déterminer le nombre moyen de défauts de ce type en mesurant la masse par unité de longueur des triples hélices par diffusion des neutrons. En effet, seuls les groupements -OH libres s'échangent en -OD, lorsque l'on utilise D₂O comme solvant, et conduisent à une modification du facteur de contraste.

J. François, N. Pernodet, A. Rameau, M. Rawiso, D. Sarazin

3.3.3 Polymères d'origine naturelle

Les polysaccharides sont des polymères hydro-solubles qui résultent de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses (sucres) et qui jouent un rôle structural et énergétique important en biologie. Ils ont, par ailleurs, de nombreuses applications industrielles. Nous avons réalisé une étude conformationnelle de deux polysaccharides non ioniques dont l'importance résulte de leur capacité à modifier les propriétés rhéologiques de l'eau : l'amylopectine et le scléroglycane.

L'amylopectine est un constituant de l'amidon dont les propriétés épaississantes peuvent être contrôlées par modification chimique et segmentation. Sous forme native ou modifiée, des associations liées à l'existence de *liaisons H intermoléculaires* rendent difficile sa caractérisation moléculaire. Une étude des conditions permettant la dissolution de l'amylopectine a été menée par viscosimétrie, diffusion de lumière et chromatographie d'exclusion stérique. Les lois de variation des dimensions des particules avec la masse moléculaire sont compatibles avec la structure branchée généralement décrite dans la littérature. La diffusion des rayons X et des neutrons nous a permis de préciser la structure interne de ces macromolécules.[116],[266], [38].

Le scléroglycane est le produit de fermentation d'un champignon qui est sous forme de triple hélice à l'état natif et qui, comme l'amylopectine, présente une forte tendance à l'auto-association. Un traitement avec une enzyme, la protéine K, réduit les associations, en éliminant les impuretés protéiniques susceptibles de se comporter comme des agents de

4 Gels, réseaux et systèmes connexes

Ce thème réunit des études de systèmes caractérisés par leur architecture macromoléculaire tridimensionnelle. Il s'agit de réticulats au sens strict, gonflés ou non de solvant, obtenus par établissement de différentes sortes de pontages "chimiques" ou "physiques" entre chaînes de polymère. On cherche à mieux comprendre les mécanismes de formation de ces réseaux et à identifier les paramètres qui pourraient permettre de modifier leurs propriétés. Ce besoin de contrôle de l'architecture moléculaire se fait particulièrement sentir dans le cas des gels (les réseaux gonflés), dont le domaine d'application s'étend. Par ailleurs, on continue de trouver des propriétés inattendues à ces réseaux vrais, ce qui conduit parfois à modifier l'image qu'on s'en fait. A ces réticulats au sens strict sont venus s'ajouter des systèmes où interviennent des séparations de phases plus ou moins complètes entre polymères différents. Ces polymères peuvent être réticulés, c'est le cas des réseaux interpénétrés. Mais, même lorsqu'ils ne le sont pas, une sorte de réseau "mésoscopique" peut se former, sous l'effet du gel d'un profil de décomposition spinodale. La grande variété de comportements de ces systèmes partiellement ségrégués laisse entrevoir de nombreuses applications.

4.1 Gélification physique du polystyrène atactique

Mots-clé: *transition sol-gel - jonctions physiques - lumière dépolarisée*

De manière surprenante, le polystyrène atactique, polymère amorphe par excellence, forme un gel physique, en solution semi-diluée dans le sulfure de carbone, lorsque la température est abaissée en dessous d'une température seuil T_{gel} (T_g fonction croissante de la concentration). Un travail antérieur, réalisé en collaboration avec J. M. Guenet avait conduit à décrire les points de réticulation "physiques" comme des portions de chaînes associées par l'intermédiaire de molécules de solvant (cf. figure 24)

On a poursuivi l'étude de ce mécanisme d'association en étudiant parallèlement la composante anisotrope de la lumière diffusée et le module élastique G' au voisinage de la transition de gel [226][368]. Le module au plateau caoutchoutique passe de manière discontinue à T_{gel} de la valeur attendue pour une solution semi-diluée en bon solvant à une valeur trois fois supérieure. Simultanément, la composante dépolarisée de la lumière diffusée augmente brutalement. On a pu expliquer ce résultat grâce à un modèle fondé sur l'idée suivante: au point de gel, une partie des contacts inter-chaînes de très courte durée de vie se transforme en "trains" de segments associés dont la durée de vie est beaucoup plus grande. On a montré aussi que certaines caractéristiques de cette transition sol-gel ne pouvaient s'expliquer qu'en faisant intervenir le rôle prépondérant des séquences syndiotactiques. C'est

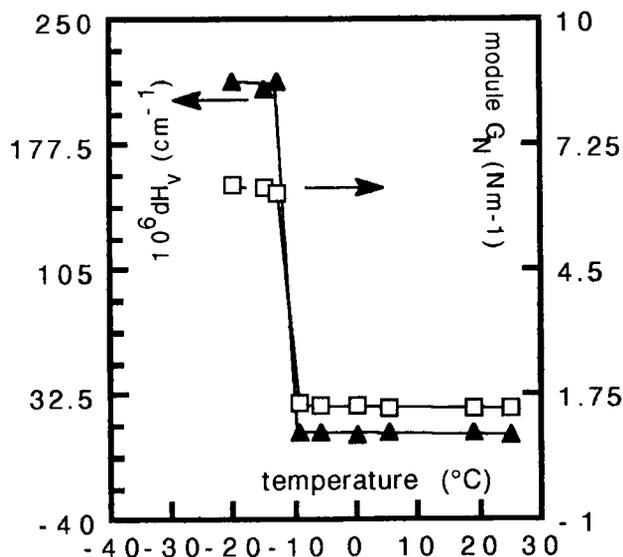


FIG. 24 - Gélification du polystyrène atactique. Variations du module G_n et de la composante anisotrope de la lumière diffusée en fonction de la température. (Masse = $1.5 \cdot 10^6$ concentration 0.20 a/a)

pourquoi la préparation de polystyrènes de tacticité variable (par épimérisation d'un polystyrène syndiotactique) a été entreprise. Par ailleurs, on s'est demandé quelle était l'influence sur T_{gel} de la présence de points de réticulation "chimiques" [369]. On a choisi comme système modèle des molécules en étoile à trois ou quatre branches synthétisées par voie anionique. Les premiers résultats indiquent qu'à masse moléculaire constante, T_{gel} augmente avec le nombre de branches. Mais, pour ces gels d'étoiles, on trouve un module élastique inférieur à celui des gels de chaînes linéaires.

N. Lehsaini, J. François, D. Sarazin, J.G. Zilliox, G. Weill

4.2 Structure et "super-structure" des réseaux et des gels

Mots-clé : réseaux modèles - molécules en étoile - fluctuations gelées - speckle - super-structure - molécules sondes

On se représente en général un réticulat comme un filet macromoléculaire assez régulier dont la longueur de maille constitue la seule longueur caractéristique. Mais un certain nombre de données expérimentales sont difficiles à concilier avec ce modèle simple. Comme on ne sait pas de manière certaine à quel niveau se situent les désaccords, on a abordé ce problème, au laboratoire, par deux voies. D'une part, on cherche à synthétiser des réseaux qui soient, du point de vue de la chimie, les plus proches possibles de la représentation en termes de filet régulier. D'autre part, en utilisant différentes techniques, on étudie des réseaux "réels" (proches de ceux qui sont effectivement utilisés dans les applications) en se donnant la possibilité d'élargir la représentation que l'on se fait de leur structure.

4.2.1 Structure chimique

Afin de disposer de réticulats modèles, on prépare des réseaux par réaction d'hydrosilylation entre les extrémités fonctionnalisées de chaînes de polydiméthylsiloxane (PDMS) et des molécules multifonctionnelles portant des fonctions antagonistes (hydrogénosilane et silylvinylique). En pratique, il est difficile de mesurer avec précision le degré d'avancement de la réaction et sa dépendance avec les conditions de la synthèse, c'est-à-dire la concentration en polymère, la masse moléculaire des chaînes, la combinaison choisie (par exemple, les hydrogénosilanes peuvent être portés soit par les chaînes soit par le réticulant). C'est pourquoi

on a étudié la formation de ramifications dans des molécules en étoiles, système modèle que l'on caractérise facilement une fois la réaction terminée. On a d'abord réalisé la synthèse anionique de chaînes de PDMS à partir d'un amorceur monofonctionnel, méthode qui conduit à des distributions en masses moléculaires très étroites ($M_w/M_n = 1,05-1,07$) [390]. Puis, après fonctionnalisation des extrémités actives de ces chaînes, on les a fait réagir avec des molécules tétrafonctionnelles. En masse (sans solvant), on trouve que le taux d'avancement de la réaction est très élevé (96%), quelle que soit la combinaison choisie, lorsque la masse moléculaire des chaînes est inférieure ou égale à 15.000. Ce taux baisse si on diminue la concentration en sites réactifs. La vitesse de réaction varie de manière très différente selon que les extrémités des chaînes portent des groupements hydrogénosilanes ou silylvinyliques. Ce paramètre a aussi une influence considérable sur la composition des espèces formées en fin de réaction (molécules à deux, trois ou quatre branches). On attribue cette différence d'efficacité à des effets d'encombrement stérique lorsque les groupes silylvinyliques sont portés par le réticulant. On a mis en évidence l'existence d'un seuil de concentration en groupements SiH, en dessous duquel la réaction ne se fait plus. Ce seuil est plus élevé lorsque les groupes SiH sont portés par les chaînes.

S. Oulad Hammouch, G. Beinert, F. Isel, J.G. Zilliox, J. Herz

4.2.2 Fluctuations thermiques et fluctuations gelées

Selon les descriptions classiques, l'intensité diffusée (lumière ou neutrons) par un gel (c'est-à-dire un réseau gonflé par un solvant) devrait être assez peu différente de celle d'une solution semi-diluée de même concentration. Au lieu de cela, on observe en général une sur-intensité nette aux petits angles, qui augmente très fortement avec le taux de gonflement, pour certains gels. Quand on les étire, ces mêmes gels font apparaître une forte augmentation de l'intensité diffusée dans la direction parallèle à l'élongation. Cet accroissement anisotrope se traduit par l'apparition de lignes iso-intensité en forme de lobes (papillons) de grand axe *parallèle* à la direction de l'étirement, alors que l'on attend classiquement des lignes iso-intensité de grand axe *perpendiculaire* à l'axe d'étirement (collaboration avec F. Boué, Laboratoire Léon Brillouin Saclay et E. Mendes ESPCI Paris), [244]. Augmentation d'intensité diffusée signifie amplification des fluctuations *spatiales* de concentration en polymère. Mais on ne

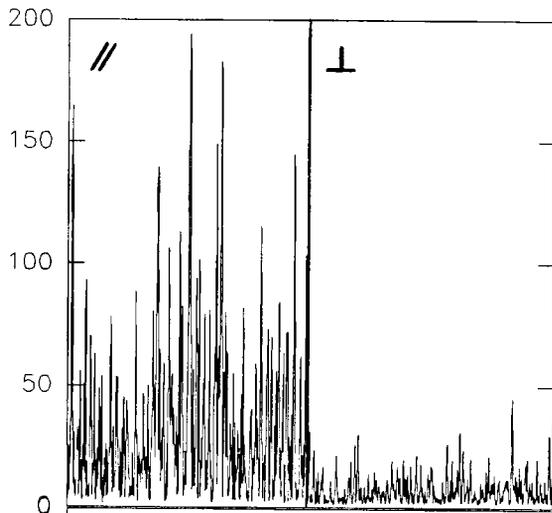


FIG. 25 - Gel gonflé de manière anisotrope : variation de l'intensité diffusée à 90° , en fonction de la position du volume diffusant. A gauche : vecteur de diffusion \vec{q} parallèle à la direction d'étirement. A droite : vecteur de diffusion \vec{q} perpendiculaire. La partie de l'intensité qui varie avec la position du volume diffusant ("speckle") est liée aux fluctuations spatiales de concentration qui sont gelées. Les fluctuations thermiques sont à l'origine du seuil au-dessous duquel l'intensité mesurée ne descend jamais.

sait pas si ces fluctuations amplifiées sont les fluctuations thermiques (ou modes de gel), comme l'ont proposé Y. Rabin et R. Bruinsma en 1992 ou les fluctuations "gelées" couplées aux variations locales de structure. Grâce à la technique de diffusion de la lumière en balayage (avec détection sur une aire de cohérence) développée au Laboratoire d'Ultrasons et de Dynamique des Fluides Complexes (coll. J.P. Munch, F. Schosseler LUDFC et J.M. Pujol et A. Pouchelon, Rhône-Poulenc Silicones) on a pu séparer ces deux contributions - statique et dynamique - à l'intensité diffusée, dans le cas d'un gel étiré par gonflement anisotrope. Les résultats indiquent clairement que c'est une amplification anisotrope des fluctuations gelées qui est à l'origine des diagrammes papillons mis en évidence en DNPA [400] (cf. figure 25).

Il est admis qu'il existe, dans les gels, des îlots de module élastique et de concentration en polymère plus élevés que la moyenne. On pense que ces îlots sont connectés aléatoirement et qu'ils forment à des échelles plus grandes que celle de la

maille élastique moyenne, une sorte de "superstructure" irrégulière et ramifiée (en "archipel"). En raison de sa raideur plus forte que la moyenne, cette super-structure doit se désenchevêtrer isotropiquement lors du gonflement ou, anisotropiquement, lors de l'étirement, mécanisme qui permet, via un désécrantage des corrélations, d'expliquer les augmentations d'intensité diffusée observées [6].

C. Rouf, J. Bastide, G. Beinert, F. Isel, J. Herz

4.2.3 Chaînes libres comme sondes de la superstructure

On a poursuivi l'étude par DNPA de réseaux contenant des chaînes libres marquées (coll. J. Lal et F. Boué, LLB Saclay). Dans le cas de systèmes gonflés à saturation (réseau de poly(méthacrylate de méthyle) + solvant + chaînes libres marquées de polystyrène deutérié, le contraste entre le réseau et le solvant ayant été annulé), on observe un fort excès d'intensité par rapport au système équivalent non réticulé. La variation de l'intensité diffusée avec l'amplitude de vecteur de diffusion q ($I(q) \sim q^{-2.5}$) peut s'expliquer comme le signe d'un marquage de la superstructure par les chaînes libres (par concentration de ces dernières dans les "vallées" moins réticulées) [223]. On étudie par ailleurs des réseaux en masse (polystyrène, sans solvant) contenant des chaînes libres (polystyrène deutérié) à différents taux d'étirement uniaxial (coll. F. Boué et A. Ramzi, LLB Saclay). Lorsque le taux de réticulation n'est pas très important, on observe des lignes iso-intensité en forme de papillons correspondant à un régime de facteur de structure inexistant à l'état isotrope et qui se développe lorsqu'on augmente le taux d'élongation [136]. Après confrontation aux différents modèles récemment proposés, on aboutit à nouveau à une description fondée sur une idée de super-structure, laquelle serait "marquée" par les différences de répartition de chaînes libres et "désécrantée" anisotropiquement sous l'effet de l'étirement [255].

J. Bastide

4.2.4 Familles de gels

Selon le mode de synthèse des gels, on a mis en évidence des différences de comportement très tranchées sous l'effet du gonflement ou de l'élongation, lesquelles ont conduit à distinguer deux grandes familles (coll. F. Boué, LLB, Saclay et E. Mendes ESPCI Paris). Les gels de la première famille (à *hétérogénéités actives*) font apparaître

une augmentation d'intensité en gonflement et en élongation (papillons) [244]. Les gels de la seconde famille (à *hétérogénéités inactives*) présentent aux très petits angles un signal beaucoup plus intense, mais qui diminue quand on gonfle le réseau [243]. Le facteur de structure de ces derniers gels présente un certain nombre de ressemblances avec celui de gels d'étoiles qui ont été étudiés par ailleurs. A présent (coll. J.M.Pujol et A. Pouchelon, Rhône-Poulenc Silicones) on recherche des corrélations éventuelles entre les facteurs de structure de réseaux de PDMS gonflés (préparés selon des méthodes différentes) et leurs propriétés ultimes avant gonflement, à l'état de caoutchoucs (limite de rupture et énergie de déchirure).

C. Rouf, J. Bastide, B. Girard, G. Beinert, F. Isel, P. Lutz, L. Herrmann, C. Picot

4.3 Réseaux interpénétrés

Mots-clé: *séparation de phases - hors équilibre - renforcement - morphologie - propriétés amortissantes*

La synthèse de réseaux polymères interpénétrés (RPI) constitue, en pratique, l'unique voie d'association de polymères réticulés. En effet, si la polymérisation indépendante de deux espèces entraîne le plus souvent une séparation de phases, leur réticulation empêche la démixtion complète. Dans des cas bien choisis, on arrive à réaliser ainsi une synergie entre les propriétés individuelles des constituants. Mais, comme le système peut se trouver figé, hors de l'équilibre, dans de nombreux états, on est en présence d'une grande richesse de comportements possibles. Dès lors, pour faire varier la morphologie et les propriétés des matériaux que l'on prépare, il faut agir non seulement sur leur composition chimique mais aussi sur les cinétiques respectives de formation des réseaux [63],[131],[264].

4.3.1 Synthèse

Synthèse séquentielle: une des méthodes de synthèse consiste à préparer un premier réseau puis à le faire gonfler dans les constituants d'un deuxième réseau que l'on polymérise ensuite. On imagine que la compétition entre la cinétique de gonflement, la cinétique de polymérisation-réticulation et cinétique de séparation de phases entre les espèces polymérisées joue un rôle important dans la distribution des phases finalement figées. Ce problème a été étudié dans le cas de la polymérisation d'un mélange de monomères (styrène

+ divinylbenzène) dans des réseaux polyuréthane. On a mis ainsi en évidence des différences de cinétique de gonflement selon que l'on partait d'un premier réseau synthétisé en masse ou d'un réseau préparé en présence de solvant. De plus, en polymérisant le second monomère avant d'atteindre l'équilibre de gonflement, on a observé une discontinuité du profil de composition de part et d'autre du front de diffusion. *Synthèse in situ:* si l'on désire réaliser une synthèse en une seule étape tout en conservant deux réseaux individualisés, on fait classiquement appel à des mécanismes réactionnels différents. Une autre méthode (entièrement radicalaire) a récemment été mise au point en faisant intervenir la différence de réactivité des deux types de monomères et en utilisant des amorceurs radicalaires sélectifs.

J.M.Widmaier, G. Meyer, S. Derrough, C. Rouf

4.3.2 Etudes morphologiques:

Ségrégation en cours de synthèse: dans le cas d'une synthèse in situ, on a étudié, par diffusion de la lumière [203],[204] et diffusion des rayons X, la morphologie des échantillons en fonction de la position du point de gel du premier réseau par rapport à la séparation de phases. A chaque situation correspond une morphologie particulière. Comme on pouvait le prévoir, on trouve que la taille des domaines ségrévés est d'autant plus petite que la prise en gel est précoce par rapport à la démixtion et que le taux de conversion est élevé (coll. V. Abetz, Univ. Mainz). Par diffusion des rayons X et des neutrons, ainsi que par résonance magnétique nucléaire à l'état solide [249], on a par ailleurs étudié la *morphologie finale* dans le cas du couple polyuréthane/polystyrène ou poly(méthacrylate de méthyle). En règle générale, on constate la présence de phases à interfaces franches de compositions variables: plus la densité de réticulation de l'un ou de l'autre des constituants augmente, plus les phases sont pures et plus la longueur de corrélation que l'on peut associer à chaque phase est courte (le facteur de structure est dominé par un terme de type Debye-Bueche, c'est-à-dire une Lorentzienne au carré) (coll. F. Boué, J. Lal, Laboratoire Léon Brillouin, Saclay) [367].

J.M.Widmaier, G. Meyer, C. Picot, J. Bastide, A. Mathis, N. Parizel

4.3.3 Propriétés

Parmi les différentes applications possibles des réseaux interpénétrés, on a sélectionné deux obje-

ctifs qui paraissent prometteurs. *Améliorations des propriétés mécaniques* : à partir d'essais de traction, on a pu mettre en évidence, pour le couple polyuréthane/poly(méthacrylate de méthyle), l'importance de la morphologie sur l'amélioration de la résistance mécanique: il faut que le système soit suffisamment ségrégré pour que les îlots d'une phase dans l'autre soient de dimensions mésoscopiques, d'autre part il faut qu'ils soient assez nombreux. *Propriétés amortissantes*: on utilise les polyuréthanes comme *matériaux de discrétion* car, en agissant sur à la fois la nature chimique de la chaîne élastique du réseau et sur le rapport polyol/triol, on peut atteindre les modules de cisaillement et les angles de perte élevés requis. En les mélangeant, sous forme de réseaux interpénétrés, à des résines époxy, on cherche à améliorer propriétés amortissantes ainsi que les propriétés mécaniques.

J.M. Widmaier, G. Meyer, R. Schirrer, C. Fond

4.4 Relation structure-propriétés au voisinage de la décomposition spinodale

Mots-clé: décomposition spinodale - défauts - déformation plastique - phases interconnectées - transition vitreuse

L'application à un matériau polymère d'une sollicitation mécanique à une température proche de celle de sa transition vitreuse se traduit en général par une *déformation élastique* aux faibles taux de déformation suivie d'une *déformation plastique*. Dans ce second régime, le solide accomode la déformation par du cisaillement localisé en bandes. Après une phase de germination (stade pré-plastique), les "défauts" (ou noyaux) que constituent les fronts de ces bandes de cisaillement se propagent, ce qui conduit à l'écoulement plastique proprement dit. Sous l'action combinée de la contrainte et de la température, ces défauts apparaissent de préférence, semble-t-il, aux endroits où existent des fluctuations de densité ou de composition. Pour comprendre le mécanisme de cette nucléation, on a étudié, comme système modèle, le couple polystyrène (PS)/ polyvinylméthyléther (PVME), dont les hétérogénéités locales de composition peuvent être contrôlées par décomposition ou redissolution spinodale. En régime de décomposition spinodale le système est composé de phases interconnectées "dures" (riches en PS) et "molles" (riches en PVME). L'amplitude et la longueur caractéristique associées aux fluctuations de composition dépendent de la température et du temps

de décomposition isotherme. Comme les phases molles peuvent être considérées comme des noyaux de cisaillement, on dispose ainsi d'échantillons à défauts variables (en nombre et en nature). On a d'abord établi le diagramme de phase du système à l'aide d'un photomètre à acquisition rapide construit au laboratoire alors que la variation de T_g avec la composition a été étudiée par analyse thermique différentielle et par spectroscopie mécanique. On a réalisé ensuite des mesures simultanées de propriétés mécaniques (déformation-contrainte) et rhéo-optiques (biréfringence et diffusion de la lumière aux petits angles) sur des films de composition PS/PVME égales à 60/40% et 70/30%. Les mesures ont été effectuées à des températures T_m inférieures à T_g de la phase riche en PS, sur des échantillons où on a fait varier l'écart en température à la spinodale et le temps de décomposition avant trempe. *A vitesse de déformation constante*, on observe, pour

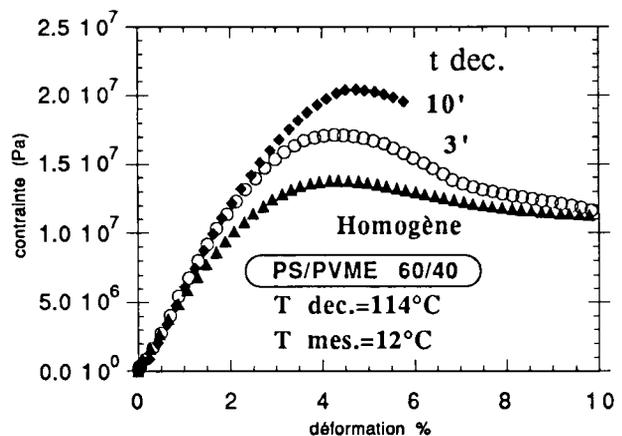


FIG. 26 - Influence du temps de décomposition

des temps croissants de décomposition isotherme, une augmentation du module E et de la contrainte au seuil d'écoulement. Ces deux paramètres décroissent en régime spinodal dépassé, c'est-à-dire lorsque le réseau de "phases" dures commence à se déconnecter. Si on compare un système homogène à un système hétérophasé de même T_g (de la phase dure), on constate que la déformation plastique et le seuil d'écoulement sont, en raison de la préexistence de défauts, plus précoces dans le second cas. Un seuil d'écoulement précoce est aussi obtenu pour des températures de démixtion élevées: les longueurs d'ondes de fluctuations sont alors petites et la densité de "défauts" plus grande. Mais la contrainte

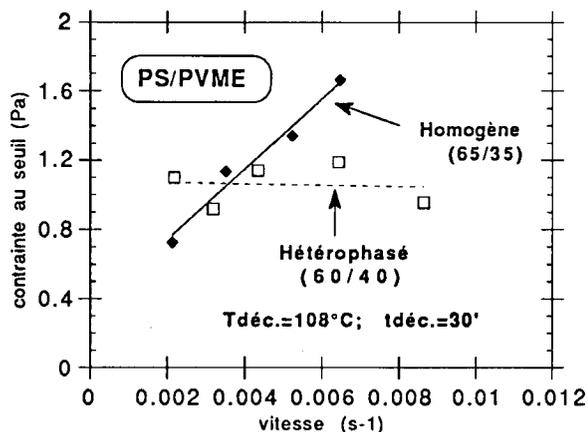


FIG.
27 - Influence de la vitesse de déformation. Comparaison homogène- hétérophasé (T_g id.)

seuil est alors plus forte en raison de la formation d'un réseau bicontinu plus dense et d'une élévation de la T_g de la phase dure (cf. figure 26).

A vitesse de déformation variable, la contrainte au seuil d'écoulement augmente avec la vitesse d'étirement pour des échantillons homogènes alors qu'elle reste approximativement constante lorsque le système est hétérophasé. La contrainte au seuil est le reflet de la compétition entre la nucléation et la propagation des "défauts". Les systèmes hétérophasés ne manifestent pas d'effet cinétique résultant de la préexistence de défauts (cf. figure 27).

Pour l'analyse du comportement mécanique, on suivra une approche métallurgique. Les études structurales en cours (diffusion de la lumière et des neutrons, microscopie électronique à balayage) devraient permettre de décrire avec précision les mécanismes de déformation impliqués.

F. Kempkes, L. Herrmann et C. Picot

4.5 Dynamique de l'ADN pendant l'électrophorèse sur gel en champ pulsé

Mots-clé: ADN - électrophorèse - limite de résolution - dépassement de biréfringence - taille des pores

Les biologistes séparent couramment des segments d'ADN (double brin ou simple brin) en fonc-

tion de leur longueur par électrophorèse sur gel. Pour fractionner l'ADN en double brin, on emploie des gels d'agarose, dont on pense qu'il présentent des pores d'environ 3000Å, alors que pour l'ADN simple brin on utilise pour l'instant des gels de polyacrylamide (taille de pores ≈ 100 Å). En champ pulsé (c'est-à-dire avec des inversions du champ dissymétriques en temps), la séparation des segments longs est meilleure qu'en champ permanent, où elle se limite à des segments assez courts. On étudie actuellement le mécanisme de cet accroissement de sélectivité [424]. Grâce à ces travaux, on espère pouvoir repousser la limite de résolution dans le séquenage de l'ADN simple brin, opération essentielle pour le décryptage du génome (la limite actuelle est de 500 bases environ). Dans le cas de doubles brins d'ADN migrant dans des gels d'agarose, on avait déjà découvert au laboratoire [239],[241],[242] que se produisait, à l'établissement du champ, un dépassement de biréfringence qui redescend assez vite vers une valeur plateau. On constate que l'inversion du champ est efficace pour la séparation lorsqu'elle intervient avant la relaxation de ce dépassement. En étudiant cette corrélation, on a pu montrer que le dépassement de biréfringence était imputable à une conformation transitoire de l'ADN en J (à deux têtes) à laquelle est associée une sur-élongation du tube dans lequel est confinée la chaîne. Après désengagement des obstacles, le sur-étirement relaxe partiellement et la chaîne prend une forme linéaire, avec une seule tête. Ce régime transitoire a été étudié en analysant la décroissance de la biréfringence et en appliquant au système deux impulsions électriques successives séparées par un temps variable [240]. On constate que le dépassement de biréfringence associé à la seconde impulsion subsiste lorsque l'on fait tendre le temps d'attente vers 0. On interprète ce phénomène comme un signe de l'existence, le long de la chaîne, de "hernies" qui ont été prévues indépendamment par des simulations sur ordinateur (Duke et al). A présent, on étudie des cas où la taille des pores du gel n'est plus très grande devant la longueur de persistance de l'ADN: ADN en double brin dans des gels d'agarose plus concentrés ou ADN en simple brin de grande taille. Des expériences sur de l'ADN simple brin de 6000 bases (préparé par Le Pr. Souciet - Institut de Botanique), ont été entreprises en collaboration avec Ben Chu (USA) et J. Noolandi (Canada), dans le cadre du projet Human Frontier. Elles ont permis de déterminer dans quelles conditions expérimentales on observe un dépassement de biréfringence à l'établissement du champ électrique. On a aussi entrepris l'étude

de l'orientation d'ADN simple brin dans des gels à matrice mixte agarose/polyacrylamide dont on pense qu'ils devraient présenter des tailles de pores intermédiaires entre celles de l'agarose et celles du polyacrylamide (projet européen Biomed1). Parallèlement, on a commencé à effectuer des mesures sur un polyélectrolyte de synthèse, le polystyrène sulfonate, système modèle beaucoup plus aisément contrôlable que l'ADN simple brin et de longueur de persistance connue. L'optimisation des conditions expérimentales pour l'utilisation de champs pulsés passe par la maîtrise de la taille des pores du gel utilisé et une mesure précise de la mobilité des chaînes. On cherche donc à mieux caractériser ces paramètres en utilisant des techniques complémentaires de la biréfringence (AFM et FRAP en collaboration respective avec J. Lang et B. Tinland, par exemple). Les études en cours impliquent la construction d'un nouvel appareillage caractérisé par une disposition verticale du gel, la possibilité d'appliquer des champs beaucoup plus forts ($\pm 1000V$ au lieu de $\pm 200V$) et une détection des signaux avec une bande passante de 1 MHz (au lieu de 10KHz).

*J. Sturm, G. Weill, C. Heitz, N. Pernodet,
A. Pluen, F. Finck, F. Woehl*

5 Structure et dynamique des chaînes

La caractérisation est une activité de base de la physicochimie des polymères qui permet aux chimistes de vérifier si une réaction a fourni les produits qu'ils attendent et aux physiciens de déterminer la structure des produits qu'ils utilisent. De nombreuses techniques de caractérisation des polymères sont devenues très classiques et sont utilisées en routine. Ce chapitre présente les activités de recherche originales d'étude et de caractérisation des polymères en solution et en masse pour déterminer leur structure. Deux types de propriétés des polymères sont étudiées, des propriétés statiques et des propriétés dynamiques. Les propriétés statiques sont étudiées essentiellement par diffusion du rayonnement (lumière, rayons X et neutrons). Les propriétés dynamiques sont étudiées en solution par diffusion de lumière (diffusion quasi-élastique, ou recouvrement de fluorescence après photoblanchiment) et en masse par Résonance Magnétique Nucléaire du solide, dispersion diélectrique et thermocourants de dépolarisation.

Trois types de systèmes sont présentés. Les développements récents pour les polymères en solution concernent certains polymères exotiques, les mélanges ternaires ou quaternaires de polymères et de copolymères, l'étude théorique du facteur de structure à grand vecteur d'onde, l'auto diffusion de polymères en solution semidiluée et une amélioration de l'instrumentation pour la chromatographie d'exclusion stérique. Les travaux sur les polymères en masse portent sur la relaxation diélectrique de polymères au voisinage de la transition vitreuse et sur la dynamique locale dans les solides macromoléculaires vue par RMN. La morphologie des systèmes hétérophasés est étudiée essentiellement sur les polymères zwitterioniques (par diffusion de rayons X) et sur les réseaux interpénétrés. Ce dernier thème est décrit dans le chapitre "Gels et Réseaux" du rapport.

Le laboratoire doit dans un futur proche s'équiper d'une installation de rayons XC performante qui permette soit de faire des mesures à très petits angles soit des mesures de réflectivité de surface soit les deux.

5.1 Polymères en solution

Mots-clé: *diffusion de lumière - rigidité - systèmes ternaires, quaternaires - facteur de structure - autodiffusion - chromatographie*

5.1.1 Polymères exotiques

La technique la plus utilisée pour l'étude des dimensions de chaînes en solution et de leur propriétés thermodynamiques est la diffusion de la lumière aussi bien statique que dynamique. Ces expériences sont classiques pour les polymères modèles mais peuvent s'avérer plus délicates pour des polymères un peu exotiques. Une série de travaux a été entreprise sur des polymères thermostables, solubles uniquement dans des solvants exotiques et à haute température afin de mesurer leurs masses et leurs rigidités. Ces études, faites en collaboration avec des chercheurs de l'Université de Louvain-la-Neuve (D. Daoust et J. Devaux) [326], ont porté sur des polymères du type poly-arylcétone-co-sulfone qui ne sont solubles que dans l'acide méthane-

fonique ou l'acide sulfurique à 96% et des polyether sulfone qui consistent essentiellement en des enchaînements -F-SO₂-F-. Les mesures de viscosité rendues possibles par la connaissance de la masse ont montré que tous ces polymères sont relativement flexibles bien qu'en masse ils forment des phases mésomorphes comme le Kevlar. Un autre polymère le poly(sulfure de p-phénylène) n'est soluble que dans le mélange acide nitrique-acide méthane-sulfonique à haute température. Cependant, après oxydation, le polymère modifié est soluble, à température ambiante dans l'acide méthane-sulfonique; c'est un polymère plus rigide car son exposant de la loi de viscosité atteint la valeur 0,93 incompatible avec le modèle de chaîne à volume exclu.

C. Strazielle

5.1.2 Mélanges de polymères en solution

Les propriétés des systèmes binaires d'un polymère dans un solvant sont bien connues. Les mélanges ternaires ou quaternaires contenant plus

de deux constituants peuvent servir à la préparation d'alliages de polymères. Une étude systématique des propriétés statiques et dynamiques a été entreprise sur toute une série de systèmes homopolymères, copolymères et solvant à savoir des mélanges de copolymères et d'un système PMMA, PS, PDMs en solution dans le toluène solvant commun de ces trois espèces qui de plus a l'avantage d'avoir le même indice que le PMMA. Un des problèmes posés est de savoir si une théorie de champ moyen de type approximation de phase aléatoire permet de rendre compte des interactions et des modes hydrodynamiques observés dans ces systèmes. Il semble que l'on puisse toujours trouver une valeur des paramètres d'interaction qui permette d'expliquer les résultats obtenus dans des conditions de composition, concentration et température constantes, mais que dès que l'on modifie le système il faut réajuster ces paramètres par renormalisation ou utilisation de lois d'échelle.

M. Duval, L. Meistermann, C. Strazielle

5.1.3 Diffusion des neutrons aux grands angles

Avec des polymères de grandes masses, la détermination de la masse moléculaire et du rayon de giration sont difficiles car l'extrapolation à vecteur de diffusion nul du facteur de structure est souvent délicate. Une alternative est l'étude détaillée aux grands vecteurs d'onde du facteur de structure. Pour une chaîne Gaussienne, le facteur de structure décroît comme q^{-2} mais il existe une correction en q^{-4} qui renseigne sur la topologie et la masse de la chaîne. En calculant ce terme on généralise à des polymères qui peuvent être cycliques ou branchés un calcul qui a permis d'interpréter les résultats obtenus sur des systèmes présentant une réaction de transestérification. Cette méthode pourrait peut-être s'appliquer aussi aux réseaux et permettre ainsi de mesurer la longueur des chaînes élastiques ce qui est, à l'heure actuelle, un problème non résolu. L'application de cette méthode à des systèmes en bon solvant est loin d'être immédiate. Ce travail a été fait en collaboration avec G. Hadziioannou et B. Hammouda [326][152], [345], [312]. Les fonctions de diffusion de copolymères multibloc ont aussi été calculées. La figure (28) montre l'intensité diffusée $I(q)$ par une série de copolymères du type $(A - B)_N$, soit linéaires, soit cycliques. Pour un copolymère linéaire l'intensité du pic décroît lorsqu'on augmente le nombre de blocs, pour un copolymère cyclique, elle croît. Si le nombre de bloc est infini les deux polymères sont identiques.

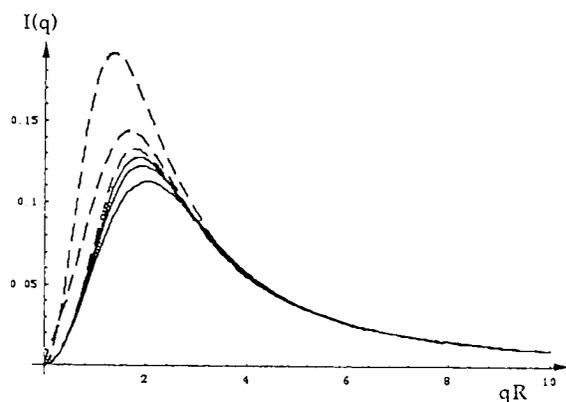


FIG. 28 - Facteur de structure de copolymères multibloc linéaires et cycliques

H. Benoit, J.F. Joanny

5.1.4 Autodiffusion de polymères en solution

Un appareil permettant la mesure de coefficients d'autodiffusion par recouvrement de fluorescence après photoblanchiment vient d'être installé au laboratoire. Une étude a été entreprise sur des polymères semi-rigides. Lorsque la longueur de persistance est égale à la longueur de corrélation un nouveau régime apparaît dans lequel la constante de diffusion D_{self} est indépendante de la concentration. Ceci peut être expliqué en admettant que la reptation de la chaîne se fait dans un tube de diamètre inférieur à la longueur de persistance. Le coefficient d'autodiffusion mesuré par cette méthode et le coefficient de diffusion obtenu à partir du mode lent dans la diffusion quasiélastique de solutions bimodales de polystyrène (mélange de deux masses différentes) ont été comparés. On trouve une bonne correspondance entre les deux valeurs mesurées.

G. Maret, B. Tinland

5.1.5 Instrumentation et chromatographie d'exclusion

Un appareil permettant la mesure l'indice de réfraction des solutions de très faible température a été mis au point et devrait être commercialisé. La chromatographie d'exclusion, couplée à des appareils permettant de mesurer l'intensité diffusée et la viscosité de l'éluat est devenue la méthode la plus

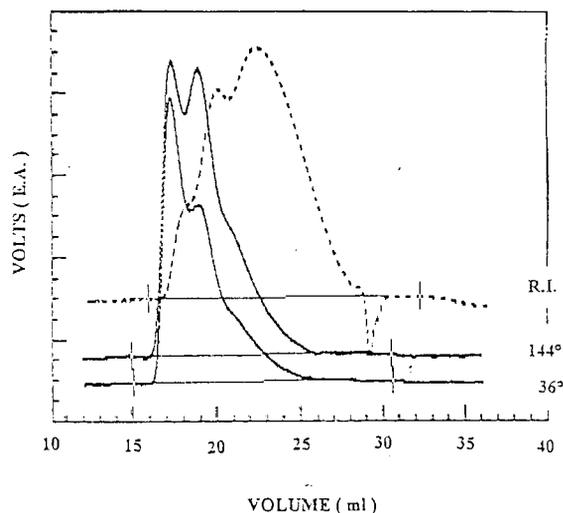


FIG. 29 - Chromatogrammes (réfractomètre, DDL 144°, DDL 36°) obtenus dans le cadre d'une étude de la polymérisation de la vinylpyrrolidone par irradiation. Mise en évidence de trois populations (en collaboration avec N.N. Oulianova, A.I. Lelyukh et S.I. Klenin, Institute of Macromolecular Compounds, St Petersburg)

utilisée pour la caractérisation des polymères solubles. Des perfectionnements ont été apportés aux appareils du commerce et de nouveaux logiciels ont été mis au point. La figure 29 donne un exemple du type de résultat que l'on peut obtenir en mesurant l'intensité diffusée à deux angles et l'indice de réfraction

P. Chaumont, J. François, D. Sarazin, A. Rameau

5.2 Polymères en masse

Mots-clé: thermocourants de dépolarisation - RMN - transition para - ferroélectrique - piézo-électricité - collagène - mobilité moléculaire

5.2.1 Etude de la dynamique des chaînes par leur réponse diélectrique

Comme la relaxation diélectrique classique les thermocourants de dépolarisation permettent d'observer les relaxations primaires et secondaires. Suivant la technique utilisée on obtient une expression

différente du temps de relaxation. On peut aussi, en thermocourants de dépolarisation, jouer sur la température et le temps d'application du champ préalable à la mesure. Ces considérations ont conduit à proposer une nouvelle méthode d'analyse des résultats en modifiant la théorie de Ngai qui prévoit une relaxation de type exponentielle étirée [234],[377]. Le problème est d'interpréter la relaxation primaire liée à la transition vitreuse.

On suppose que les quatre paramètres qui interviennent dans la théorie de Ngai sont constants quelle que soit la température pour un matériau donné et on introduit un changement continu de l'origine des temps, changement qui dépend lui-même du temps, au dessous de la transition vitreuse, puis de la température au delà de celle ci. Ce formalisme présente un certain nombre d'avantages : il permet de justifier l'existence de la température de compensation qui est la température correspondant au point par lequel passent les droites d'Arrhénius correspondants à différentes polarisation fractionnées ; il ne nécessite pas la définition d'une température de transition vitreuse et permet d'expliquer certains résultats observés dans l'étude de la conductivité de nombreux matériaux organiques. Seules des études ultérieures permettront de vérifier si ce nouveau formalisme est vraiment universel.

E. Marchal

5.2.2 Etude par R.M.N. des mouvements locaux dans les solides macromoléculaires

Les progrès de la R.M.N. permettent d'utiliser la méthodologie de haute résolution à l'état solide de façon courante. Cette technique permet de sonder les corrélations de position des atomes dans une large gamme de fréquences, avec l'avantage d'une sonde intrinsèque et la sélectivité du marquage isotopique.

Une première catégorie de travaux a conduit à étudier la transition para - ferro - électrique des copolymères du fluorure de vinylidène qui est un polymère intéressant pour ses propriétés piézo-électriques. On a essayé, pour mieux les analyser de ralentir les mouvements en jouant sur la pression [309][413], mais les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant un produit marqué au deutérium qui a permis, par l'analyse de la forme des raies du deutérium, de préciser l'espace angulaire exploré par les liaisons au cours des mouvements.

Les transitions entre les phases cristallines du Poly 1-butène isotactique ont été étudiées. C'est un polymère difficile à utiliser industriellement à cause de

la richesse de son diagramme de phase qui possède au moins 4 phases cristallines différentes. On a pu décrire les comportements des phases cristallines et amorphes et montrer que la transformation spontanée, à température ambiante, de la forme II vers la forme I est le résultat du désordre dynamique important du réseau cristallin.

Lors du recuit le Poly (Oxyde d'éthylène) se déplie par étapes de façon à ce que les extrémités des chaînes soient toujours à la surface des lamelles. Les recherches en cours ont pour but de caractériser le comportement dynamique coopératif des segments et de le relier au processus de recuit.

Une collaboration avec le centre hospitalier de Hautepierre (A. Contantinescu) a conduit à s'intéresser au collagène. La composante élastique du collagène est révélée directement comme une composante large de la raie dipolaire RMN. Son analyse, ainsi que celle de la forme des raies permet de préciser les mouvements des hélices [287][288]. Enfin une collaboration avec l'Ecole de Chimie de Mulhouse (J. M. Chezeau) a conduit à l'étude de la mobilité de molécules fourchues (tetrapropyl ammonium) piégées dans des zéolithes. L'analyse de la forme de raie et la mesure des densités spectrales des mouvements de protons aux fréquences du kilohertz permettent de caractériser les processus sol-gel d'élaboration des zéolithes.

*B. Grassl, B. Meurer, D. Maring, N. Parizel,
G. Weill*

5.3 Systèmes hétérophasés

Mots-clé: rayons X - zwitterions

L'étude de copolymères zwitterioniques en masse (cf. 3.2.1) par DSC, RMN, diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) [35],[182], a permis de mettre en évidence avec certitude, le caractère biphasique de ces systèmes: présence de deux T_g en DSC, de deux phases de mobilités très différentes en RMN, d'un pic de diffusion caractéristique d'une interaction interparticulaire.

La structure de ces systèmes résulte d'une microséparation de phase entre des agrégats zwitterioniques dus aux fortes interactions dipolaires et la matrice très apolaire et très mobile (bas T_g). Ces agrégats, d'une très grande stabilité thermique, ont une taille d'environ 20 à 30Å et présentent une interface franche. Ils sont répartis au sein de la matrice de façon isotrope avec une distance de corrélation moyenne d variant comme $\phi^{-0.27}$ où ϕ est la fraction volumique des groupes zwitterioniques.

L'addition d'un plastifiant préférentiel de la matrice (di-nbutylphthalate) n'entraîne qu'un gonflement isotrope du système alors que celle d'un plastifiant sélectif des agrégats zwitterioniques ($C_2H_5NH_3^+, NO_3^-$, sel liquide) entraîne au contraire un réarrangement des agrégats: diminution en nombre avec augmentation de la taille et du nombre d'agrégation [195].

Par ailleurs l'étude de plusieurs copolymères zwitterioniques différant soit par la nature du zwitterion, soit par la nature de la matrice montre que la microséparation de phase est d'autant plus nette que le contraste de polarité entre les deux phases est plus accentué et que la mobilité de la matrice est plus grande.

*A. Biegle, J.C. Galin, M. Galin, C. Gingreau,
A. Mathis, B. Meurer.*

6 Tensioactifs

L'étude des propriétés amphiphiles de tensioactifs et de copolymères blocs est une activité traditionnelle de l'ICS. Tout naturellement les recherches se sont également orientées vers les interactions polymère-tensioactif. Différents aspects ont été considérés aussi bien sur le plan théorique, qu'expérimental; structure des assemblages supramoléculaires formés à partir de nouveaux tensioactifs ou de copolymères à blocs, effet de l'addition d'un polymère dans des gouttelettes de microémulsion ou des films de savon, interactions tensioactif-polymère en solution.

6.1 Copolymère à blocs

Mots-clé: *films de copolymères - micellisation - GPC*

6.1.1 Etude théorique des propriétés de copolymères

Les copolymères à blocs, constitués d'enchaînements de deux ou plusieurs séquences polymères, présentent un intérêt particulier pour la physico-chimie macromoléculaire: en solvant sélectif ils se comportent comme les analogues de haut poids moléculaire des tensioactifs habituels, et se situent à ce titre, à la frontière des systèmes tensioactifs que l'on peut essayer alors de comprendre avec les outils techniques et théoriques des polymères [379]; en phase fondue, les mélanges de copolymères blocs forment des phases ordonnées dont le pas cristallin est de l'ordre du rayon de giration des molécules (5-50 nm). Cette organisation dans le domaine des échelles mésoscopiques confère au système des propriétés mécaniques et optiques uniques, que l'on peut exploiter pour la fabrication d'alliages plastiques: fabrication de matériaux haute résistance d'impact, de films minces, etc ...

Copolymères diblocs à l'état fondu Le formalisme de Landau-Ginsburg est classiquement appliqué pour décrire les aspects critiques dans des systèmes aussi variés que les copolymères diblocs ou les solutions de tensioactifs. Il prédit la formation de trois phases des réseaux stables observés expérimentalement: cubique-centré, hexagonal et smectique. Ces phases sont aussi observées à plus basse température, où les blocs de copolymères sont fortement ségrégués et les chaînes très étirées. Cette situation est bien décrite par une théorie développée par Semenov. Ces formalismes ont servi de point de

départ pour l'analyse du comportement interfacial de fondus de copolymères diblocs.

Lorsque l'on fabrique des films minces de copolymères diblocs, le comportement de cristallisation des échantillons est affecté par l'affinité différentielle des deux blocs avec l'interface et par le confinement. Pour des températures supérieures à la température de transition ordre-désordre, il y a un excès de surface des monomères de plus faible tension interfaciale ce qui implique l'existence d'un ordre pré-transitionnel proche de l'interface sur une distance comparable la longueur de corrélation en volume. On admet que l'échantillon est ordonné si cette longueur devient beaucoup plus grande que l'épaisseur du film. Le confinement réduit l'importance des fluctuations sur la transition qui acquiert ainsi un "caractère" champ moyen plus fort [236].

L'affinité différentielle peut aussi avoir des conséquences plus subtiles. Pour des échantillons ordonnés, elle peut modifier la symétrie du système cristallin dans la région interfaciale. Ainsi, par exemple, une phase hexagonale peut acquérir une forte composante smectique proche de l'interface, sur une distance qui diverge logarithmiquement avec l'écart à la température de transition smectique/hexagonale [380].

Les films minces de copolymères que l'on peut fabriquer contiennent toujours une certaine densité de défauts, qu'il est possible d'analyser expérimentalement par microscopie à force atomique. Les profils de surface associés la présence de dislocations dans l'ordre lamellaire de films minces ont été calculés; ils peuvent être bien décrits par une théorie de l'élasticité des cristaux liquides smectiques, où l'on inclut explicitement les effets de tension de surface à l'interface air-polymère [417] (cf. figure 30).

Propriétés tensioactives de composés macromoléculaires Les copolymères diblocs

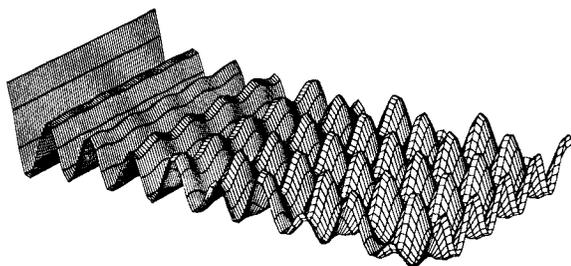


FIG. 30 -

en solvant sélectif ont un comportement similaire à celui des tensioactifs de bas poids moléculaire. Le bloc effondré minimise le nombre des monomères en contact avec le mauvais solvant, par regroupement avec les blocs effondrés des autres chaînes, tandis que le bloc en bon solvant assure la solubilité de la molécule. La stabilité relative des agrégats de géométrie sphérique, cylindrique et plane a été étudiée en fonction de l'asymétrie des chaînes [211]. Pour les petites tailles du bloc collapsé, les structures sphériques sont toujours les plus stables. Pour les asymétries plus faibles, les phases les plus stables sont des phases denses, lamellaires ou autres. Nous n'avons trouvé aucune fenêtre de valeurs d'asymétrie où les agrégats cylindriques soient les plus stables.

Cette approche théorique peut être étendue à des situations plus proches des conditions expérimentales. Les effets de polydispersité, ceux du gonflement du coeur d'une micelle par un deuxième solvant ont été pris en compte ainsi que celui de l'architecture tribloc. Ce dernier peut, en situation de métastabilité, former des structures micellaires creuses (vésicules). Les effets de charge ont également été étudiés dans le cas où l'une des séquences est un polyelectrolyte faiblement chargé [293]. Les copolymères se comportent comme des mauvais tensioactifs au-delà d'un certain taux de charge, et ne s'adsorbent ni ne micellisent plus.

Les aspects cinétiques et dynamiques de l'agrégation dans ces systèmes ont aussi un intérêt considérable. Il est par exemple important de pouvoir prédire comment l'agrégat se comporte en situation d'écoulement (filtration, agitation du bain de préparation, transport et injection, etc ...). Une étude théorique a prédit une augmentation du nombre d'agrégation des micelles pour des taux de cisaillement de l'ordre de la fréquence de Zimm de la micelle.

J.F. Joanny, J. Jones, A. Johner, C.M. Marques, M.S. Turner, J. Wittmer

6.1.2 Etude par GPC de la micellisation de copolymères

L'objectif de l'étude est de déterminer la courbe de distribution des masses micellaires et leur polydispersité en taille, paramètres qui sont difficilement accessibles par les techniques classiques [340].

Pour ce faire on a utilisé la chromatographie d'exclusion (GPC) couplée à la diffusion de la lumière aux petits angles et également la diffusion statique de la lumière. Cette étude a été réalisée en collaboration avec J. Sedlacek, Université de Prague, sur toute une série de copolymères séquencés polystyrène-polyméthacrylate de méthyle de masses molaires et de compositions différentes, en milieu solvant binaire isoréfractif (dioxane-cyclohexane) préférentiel de la partie polystyrène. Le dioxane est un bon solvant des deux types de séquences et le cyclohexane un solvant thêta du polystyrène et un précipitant du polyméthacrylate de méthyle.

Quelle que soit la composition chimique des copolymères, la micellisation se produit pour les fortes teneurs en cyclohexane et - pour un copolymère de masse donnée - une teneur d'autant plus grande que le pourcentage en polystyrène est plus élevé. La formation de micelles se traduit en GPC par la présence sur le chromatogramme d'une distribution bimodale correspondant à des micelles plurimoléculaires et monomoléculaires. Les courbes de distribution des masses des micelles sont étroites : la polydispersité des micelles est donc faible. Le nombre d'agrégation des micelles est compris entre 80 et 400 selon le copolymère.

On a d'autre part mis en évidence l'adsorption d'une certaine quantité de copolymère lors de l'éluion dans les colonnes dont l'importance est fonction de la composition du copolymère et du mélange solvant. Ce phénomène a été attribué à l'adsorption préférentielle des molécules isolées sous forme de micelles monomoléculaires au sein desquelles la partie insoluble (PMMA) est moins bien protégée que dans les micelles plurimoléculaires.

Ce travail va se poursuivre par l'étude de la micellisation en milieu solvant-précipitant moins puissant pour les séquences polyméthacrylate de méthyle dans le but de diminuer voire d'annuler les phénomènes d'adsorption.

Z. Gallot

6.2 Tensioactifs ioniques

Mots-clé: *tensioactifs dimères - micelles - cryomicroscopie - rhéologie - dynamique micellaire - amphiphiles zwitterioniques*

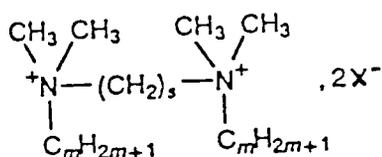


FIG. 31 - où $m=12$ ou 16 et $s=2$ à 20 et X^- est un ion halogène désignés par $m-s-m, 2\text{X}^-$

6.2.1 Tensioactifs dimères

Les tensioactifs dimères constituent un nouveau type de matériau tensioactif dont les molécules sont constituées par deux parties amphiphiles reliées par un espaceur, au niveau des têtes polaires pour avoir les propriétés les plus intéressantes. Les composés étudiés au laboratoire ont la structure donnée en figure 31.

On peut penser que la présence de l'espaceur va considérablement affecter l'autoassociation de ces composés et, par là, leurs propriétés. Les propriétés "utilisables" des tensioactifs dimères sont toutes supérieures à celles des tensioactifs conventionnels : mouillage, adsorption, formation de micelles, solubilisation, etc

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- *Comportement à l'interface air-eau* : Les résultats ont mis en évidence un maximum dans la courbe de variation de la surface disponible par tensioactif en fonction du nombre d'atomes de carbone de l'espaceur qui a été expliqué par un passage de l'espaceur de l'interface air-eau au côté air de celle-ci [139].

- *Nombre d'agrégation des micelles et microstructure* (en collaboration avec D. Danino, A. Kaplan, Y. Talmon, Technion, Israël) : Pour la série 12-s-12, 2Br^- le nombre d'agrégation augmente avec la concentration du tensioactif d'autant plus rapidement que la longueur de l'espaceur est faible [325]. La présence d'un espaceur court favorise les structures de courbure plus faible. Ainsi, les micelles de 12-2-12 et 12-3-12 sont filiformes (cf. figure 32 alors que les tensioactifs conventionnels correspondants ne forment que des micelles sphériques. Les solutions de 16-3-16 montrent la présence de vésicules alors que le tensioactif conventionnel correspondant ne forme que des micelles sphériques ou allongées. Aux espaceurs plus longs ($s=6-12$) sont associées des micelles sphériques. Des structures vésiculaires sont observées avec les espaceurs très longs qui contribuent à la formation

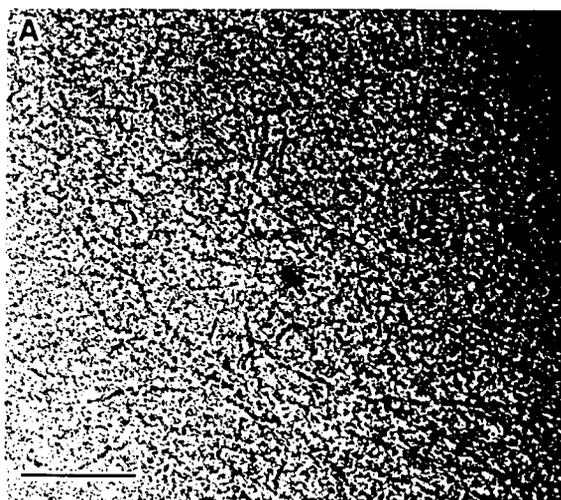


FIG. 32 - Micelles filiformes présentes dans une solution de 12-2-12 à 1.5%

du coeur hydrophobe des agrégats (cf. figure 33 [301][325]. L'ensemble des résultats suggère que la "dimérisation" des tensioactifs offre une nouvelle méthode de contrôle de l'architecture de leurs agrégats.

- *Phases lyotropes* (en collaboration avec A. Skoulios, IPCMS) : Observation de structures lamellaires et cylindriques classiques, mais pas de phases thermotropes [141].

- *Rhéologie* (en collaboration avec F. Kern, F. Lequeux, S.J. Candau, ULP) : Les composés à espaceur court ont en solution une rhéologie particulière. Ainsi le 12-2-12 montre un rhéoépaississement à 1.5%, donne lieu à un quasi-gel à 5% mais ses solutions coulent à nouveau à 15%. L'explication de ces résultats fait intervenir les temps caractéristiques des systèmes, dont la durée de vie des micelles [361].

- *Dynamique des micelles* (en collaboration avec M. Frindi, B. Michels, ULP) : L'échange de tensioactifs dimères entre micelles et solution se fait en une étape : les deux chaînes alkyles se dégagent simultanément lorsqu'un tensioactif dimère quitte la micelle à laquelle il appartient [332]

- *Simulations par ordinateur* (en collaboration avec N. van Os, S. Karaborni, Shell, Amsterdam) : Elles ont permis de rendre compte en partie des microstructures observées et prédisent l'existence de micelles filiformes connectées. Des expériences sont en cours pour vérifier cette hypothèse.

Les études physicochimiques et structurales des solutions de tensioactifs dimères seront poursuivies plus particulièrement sur des composés chiraux tels que les diyl- α , ω , bis(méthylpropylalkyl ammonium bromure) une fois ceux-ci synthétisés. Toutefois l'effort portera surtout sur la synthèse (G. Beinert) et

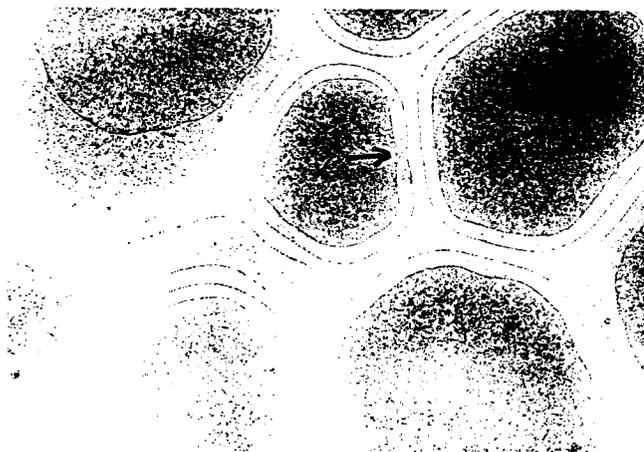


FIG. 33 - Vésicules présentes dans les systèmes eau-12-20-12 à 1.4%

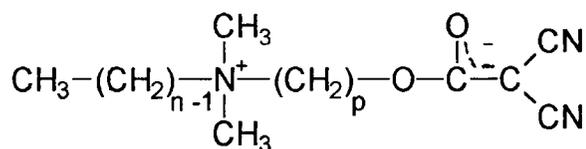


FIG. 34 - Amphiphiles zwitterioniques, $n = 12, 14, 16, 18$. $p = 2, 3, 4$. $0.01 < C \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} < 0.5$

l'étude de tensioactifs trimères et pentamères, afin de combler le fossé qui sépare encore tensioactifs conventionnels et polyamphiphiles.

E. Alami, G. Beinert, P. Marie, R. Zana

6.2.2 Amphiphiles zwitterioniques : agrégation en solvant diméthylsulfoxyde (DMSO).

Les mesures ^{13}C -RMN et de tension superficielle montrent que ces amphiphiles se comportent comme de faibles tensioactifs dont l'efficacité croît avec n mais demeure indépendante de p (synthèse originale pour $p = 4$). L'agrégation progressive ne présente aucune discontinuité équivalente à une concentration micellaire critique et reste très limitée (nombre d'agrégation $\bar{n}_w \approx 5$ (en collaboration avec J. Christment, Univ. Nancy).

J.C. Galin, M. Galin

6.2.3 Propriétés structurales et dynamiques des micelles géantes : aspect théorique.

Dans certaines conditions, les tensioactifs sont susceptibles de s'assembler pour former des micelles cylindriques géantes dont les propriétés sont très voisines de celles des polymères. Plusieurs propriétés de ces polymères ont été étudiées : le confinement, le rôle de l'échange de liens sur les propriétés rhéologiques et l'influence de l'évaporation des bouts de chaînes dans la relaxation vers l'équilibre de la distribution de masse (en collaboration avec V. Schmidt, F. Lequeux, ULP et M. Cates, Cavendish, U.K.).

C. Marques, M. S. Turner [282], [267], [237], [378].

6.3 Synthèse de nouveaux tensioactifs nonioniques

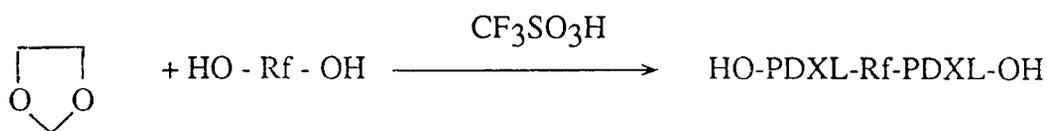
Mots-clé : *tensioactifs fluorés*

Cette étude a porté sur de nouveaux tensioactifs triséquencés contenant une séquence perfluorée centrale et deux séquences extérieures de type PDXL (poly(1,3-dioxolane)). La technique mise en jeu repose sur le mécanisme par monomère activé, selon la réaction (simplifiée) suivante (cf. figure 35 [42] :

La partie perfluorée (FOMBLIN Z DOL de Montefluos) est un copolymère statistique contenant autant d'unités CF_2O que d'unités $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$. Le Fomblin est soluble dans les solvants de type fréon tandis que le DXL est soluble dans l'eau et les solvants organiques classiques de sorte que la synthèse se produit en milieu hétérogène quel que soit le solvant utilisé. Cependant, en utilisant un mélange de solvants (dichlorométhane et fréon 113) il est possible d'effectuer la synthèse en milieu homogène et l'addition lente de monomère permet de minimiser les réactions parasites (et notamment la formation des macrocycles) et de favoriser la formation quasi-exclusive du tensioactif triséquencé recherché. La longueur des blocs de PDXL permet de moduler le HLB (hydrophile-lipophile balance). Lorsque les blocs de PDXL atteignent une masse de trois mille environ, le produit est soluble dans l'eau. Les propriétés de ces composés sont en cours d'examen (organisation sous forme de phases mésomorphes, tension superficielle, DSC).

Les travaux prévus portent sur les domaines suivants :

- Détermination des propriétés des détergents non ioniques contenant une séquence centrale per-



où Rf = $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}[(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{10}\text{-stat-}(\text{CF}_2\text{O})_{10}]\text{CF}_2\text{CH}_2-$ et Mn = 2000.

FIG. 35 -

fluorée et des séquences extérieures hydrosolubles de PDXL, dont la synthèse est décrite ci-dessus.

- Préparation de copolymères triséquencés associatifs contenant une séquence centrale de PDXL et des séquences extérieures perfluorées.

A. Djebar, E. Franta, L. Reibel

6.4 Interactions polymère - tensioactif

Mots-clé: polysavon - équilibre hydrophile - lipophile (HLB) - polymères solubilisés en microémulsion

6.4.1 Aspect théorique

Dans de nombreuses formulations industrielles, polymères hydrosolubles et tensioactifs interagissent. Ces interactions donnent lieu à des effets très spectaculaires. Deux ont été plus particulièrement étudiés. Si l'on piège un polymère dans un film de savon, la viscoélasticité du polymère confère des propriétés particulières au film[272]. Les modes hydrodynamiques de tels films de savon ont été calculés et il a été montré qu'à haute fréquence, l'élasticité du polymère peut être dominante. Lorsqu'un polymère est ajouté une solution de tensioactifs, deux CMC sont en général observées. Ceci peut être expliqué par la complexation du polymère par le tensioactif et la formation de micelles en chapelet le long du polymère.

J.F. Joanny, C. Marques, P. Sens

6.4.2 Interactions polymère-tensioactif en solution

Les études concernent plus particulièrement l'effet de la balance hydrophile-hydrophobe du polymère sur les caractéristiques des interactions entre polymères et tensioactifs et ont porté sur une série de systèmes.

Systèmes éthylhydroxyéthylcellulose (EHEC) - tensioactifs anioniques et cationiques (en collaboration avec B. Lindmann, Lund, Suède et N. Kamenka, Montpellier): L'EHEC devient moins polaire lorsque la température augmente. Des mesures de CMC, nombre d'agrégation, degré d'ionisation et coefficient de diffusion du tensioactif et/ou du contreion ont montré qu'il en résulte une augmentation des interactions entre l'EHEC et les tensioactifs cationiques 3088 ou anioniques[358].

Systèmes polyoxyéthylène - tensioactifs cationiques et nonioniques: Le POE n'interagit pas avec les tensioactifs cationiques et nonioniques 25°C. Nous avons pu montrer qu'une interaction d'intensité croissante avec la température se produisait partir de 35°C avec les tensioactifs cationiques mais pas avec les nonioniques. Ce résultat confirme la diminution de la polarité du POE lorsque la température augmente [306].

Systèmes polysavons-tensioactifs anioniques et cationiques (en collaboration avec N. Kamenka, Montpellier et Y. Talmon et A. Kaplan, Technion, Israël).

L'étude des interactions entre polysavons (ici des copolymères alternés de l'acide maléique et d'alkylvinyléthers) et les tensioactifs cationiques a permis de montrer que le polymère est le partenaire qui détermine aussi bien la nature de l'interaction (degré de coopérativité) que sa stoechiométrie 2960.

Une étude particulière des systèmes dodécylsulfate de sodium (SDS)/PS16 (polysavon avec alkyle = hexadécyle) et tensioactif nonionique/PS16 a révélé l'existence d'interactions qui amènent la disparition de la viscoélasticité de la solution initiale de PS16 lors d'additions de tensioactif. En effet, les études par Cryo-TEM montrent que ces additions provoquent la rupture des liaisons qui existent entre extrémités de micelles filiformes de PS16[25],[300][359]

Systèmes POE-dodécylsulfates de cuivre (II) et de magnésium (en collaboration avec C. Treiner, Paris, et N. Kamenka, Montpellier).

Ces études étaient destinées à comprendre l'effet de la charge du contreion sur les caractéristiques de l'interaction polymère-tensioactif. Les résultats montrent que l'interaction entre le POE et les tensioactifs anioniques dodécylsulfates contreions divalents (Cu(II), Mg) est plus faible qu'avec le dodécylsulfate de sodium [360].

Les études futures porteront essentiellement sur les interactions polysavons-tensioactifs (taille des micelles liées).

O. Anthony, M. Benrraou, R. Zana

6.4.3 Effet d'addition de polymère sur la structure et la dynamique de microémulsions eau dans huile.

Les microémulsions eau dans huile servent souvent de milieu réactionnel pour des réactions enzymatiques ou pour la synthèse de polymère alors qu'aucune étude systématique n'avait encore été faite pour connaître l'effet de polymères sur la structure et la dynamique de ces microémulsions. Nous avons étudié[278] l'effet d'addition de polymère de synthèse (de différentes masses moléculaires et différentes concentrations) sur la taille des micelles par fluorescence résolue dans le temps (FRT) et sur la dynamique des gouttelettes d'eau (vitesse d'échange de matière entre gouttelettes) par FRT et par conductivité électrique, d'où il ressort que :

1) Les polymères solubles dans le coeur d'eau des gouttelettes (polyoxyéthylène glycol, polyacrylamide, alcool polyvinylique, acide polyacrylique) produisent une diminution de la taille des gouttelettes et des forces attractives entre gouttelettes. Diverses hypothèses ont été présentées pour expliquer ce résultat.

2) Les polymères solubles dans l'huile (polybutadiène) conduisent à une augmentation de la taille des gouttelettes et des interactions attractives entre gouttelettes. Ce résultat s'explique par une diminution globale de l'interpénétration de la phase continue dans le film interfacial des gouttelettes.

3) Les polymères qui se partagent entre la phase dispersée aqueuse et la phase continue huile (polypropylène glycol) ont une action qui dépend de leur coefficient de partage entre ces deux phases.

J. Lang, M.J. Suarez

7 Polymères aux interfaces

Pour de nombreuses applications, il est utile de tapisser des interfaces avec une couche de polymères: adhésion, lubrification, stabilisation colloïdale... Il est donc essentiel de comprendre de façon détaillée le comportement des polymères aux interfaces. Les polymères peuvent être soit adsorbés sur la surface soit greffés par une extrémité ce qui permet de réaliser des couches plus épaisses.

L'adsorption de polymères neutres a été étudiée sur le plan théorique dans le but de préciser la structure des boucles que forme le polymère et celle des ponts entre deux surfaces solides. Une étude de la rhéologie des couches adsorbées a aussi été entreprise pour interpréter des expériences effectuées à Pau dans le groupe de J.P.Monfort. Dans de nombreux cas pratiques, le solvant est l'eau et les macromolécules et les surfaces adsorbantes sont en général chargées. La structure des couches adsorbées est différente de celle des couches neutres et a fait l'objet de plusieurs études. Les couches de polymères greffés peuvent être réalisées par adsorption de copolymères séquencés. Les propriétés interfaciales des copolymères séquencés ont été étudiées à la fois en solvant aqueux et en solvant organique. Plusieurs travaux théoriques ont aussi porté sur les polymères greffés (dynamique du pontage, désorption). Deux types d'application de l'adsorption de polymères dans le domaine biomédical ont été considérées, le rôle des polymères adsorbés dans la dissolution de l'hydroxyapatite (motivé par son importance dans l'apparition de caries dentaires) et l'adsorption de polymères sur des matériaux hémocompatibles. Le dernier thème décrit dans ce chapitre est un peu différent et concerne les propriétés des interfaces polymère-polymère.

Certains des travaux présentés ont été menés dans le cadre d'actions nationales (GdR Mesure de forces de Surface et GdR Biochromatographie du CNRS) ou plus locales (Pôle biomatériaux de Strasbourg). Dans un avenir proche, le laboratoire souhaite se doter d'une machine de mesure de force de type Israelachvili pour développer l'étude des polymères aux interfaces.

7.1 Adsorption de polymères neutres

Mots-clé: *boucles - ponts - viscoélasticité - machine de forces*

7.1.1 Statistique des boucles et des ponts dans les couches adsorbées

Dans le cadre d'une théorie de champ moyen, le profil de concentration d'une solution semi-diluée de polymères adsorbée sur une surface solide peut être calculé en minimisant une énergie libre. La concentration est plus grande que la concentration en volume au voisinage de la surface adsorbante dans une zone de l'ordre de grandeur de la longueur de corrélation de la solution. Les propriétés individuelles des chaînes sont alors les mêmes que celles de chaînes isolées soumises à un potentiel proportionnel à la concentration locale. Un travail en collaboration avec M.Rubinstein [213, 354] a permis de calculer de cette manière le propagateur des chaînes dans une couche adsorbée. On peut distinguer deux types de chaînes, les chaînes libres qui ne touchent pas la surface et les chaînes effectivement adsorbées. Les chaînes adsorbées forment de

grandes boucles dans la solution dont la taille maximale est le rayon des chaînes en solution beaucoup plus grand que l'épaisseur de la couche adsorbée. La concentration en bouts de chaînes adsorbées décroît moins vite que la concentration moyenne et les bouts de chaîne sont rejetés vers l'extérieur de la couche. Le pontage entre deux surfaces solide par des polymères adsorbés peut être étudié par la même méthode. La densité de ponts et la taille moyenne des ponts ont ainsi été calculés à l'équilibre thermodynamique. Les ponts contrôlent l'adhésion entre deux surfaces solide telle qu'elle peut être étudiée expérimentalement dans une machine de force de type Israelachvili.

J.Bonet Avalos, J.F.Joanny, A.Johner

7.1.2 Viscoélasticité des couches adsorbées

Des expériences ont été menées à Pau dans le groupe de J.P.Monfort pour déterminer dans la géométrie sphère-plan la réponse viscoélastique de deux couches de polymères adsorbées comprimées l'une contre l'autre en solution. Pour interpréter ces expériences un modèle théorique a été construit [410]. La friction entre le solvant et le polymère

adsorbé est décrite par l'approximation introduite par Brinkmann pour l'hydrodynamique des milieux poreux. En régime stationnaire, les couches de polymère ont une épaisseur hydrodynamique de l'ordre de leur épaisseur. A faible fréquence la réponse viscoélastique est celle d'un fluide de Maxwell dont le temps caractéristique est celui des grandes boucles. A plus haute fréquence, un modèle de blob prévoit un module dynamique qui croît avec la fréquence comme $\omega^{2/3}$.

J.F. Joanny, C. Marques, P. Sens

7.2 Interfaces chargées

Mots-clé: *polyélectrolytes - double couche électrostatique - potentiel d'écoulement - protéine*

7.2.1 Structure des polyélectrolytes aux interfaces

La structure de couches de polyélectrolytes adsorbées sur une surface solide de charges de signe opposée a été analysée dans le cadre d'une théorie de champ moyen [284, 285, 419]. La résolution numérique des équations auto-cohérentes pour la trajectoire des chaînes et le champ électrostatique donne accès à l'épaisseur de la couche, au profil de concentration et à l'énergie libre d'adsorption. Une analyse de la stabilité de la couche adsorbée définit des paramètres critiques d'adsorption (charge de surface et charge du polymère). Parallèlement, des résultats expérimentaux ont été obtenus pour l'adsorption de la 4-poly(vinyl pyridine) en solution dans l'eau (positivement chargée en milieu acide) sur des latex de charge négative. Les données de mobilité brownienne et de mobilité électrophorétique permettent de vérifier certains aspects de la théorie.

R. Varoqui

7.2.2 Modification des atmosphères ioniques en présence de polymères

L'adsorption de polymères modifie la structure des couches ioniques autour d'une particule colloïdale. Cet effet est primordial si l'on veut prévoir la stabilité de la solution colloïdale en présence du polymère. En solvant organique, l'adsorption de polymère sur une suspension colloïdale peut soit induire une aggrégation des particules soit stabiliser stériquement la suspension. En milieu aqueux, ces forces induites directement par

le polymère entrent en compétition avec les interactions électrostatiques. Si l'adsorption de polymère modifie la structure des couches ioniques, les deux effets (polymère et électrostatique) ne peuvent pas être traités de façon additive. Des expériences ont été effectuées en collaboration avec le groupe de S.N. Stoylov à Sofia (Bulgarie) [254, 286] sur des suspensions colloïdales d'un hydroxyde de fer (βFeOH) de forme ellipsoïdale en présence de polyacrylamide neutre. La polarisabilité de la double couche a été mesurée par diffusion de lumière. Le moment dipolaire et la mobilité électrophorétique sont fortement abaissés par l'adsorption de polymère. Ceci peut s'interpréter par un déplacement de l'équilibre d'ionisation de la surface vers des formes neutres du fait de liaisons spécifiques $\text{FeOH} \dots \text{OCNH}_2$. La longueur de Debye est aussi modifiée par les interactions ion-polymère. La mesure des coefficients de diffusion de rotation (par la méthode électrooptique) et de translation conduit à une épaisseur hydrodynamique qui varie avec la masse comme $M^{0.6}$ en accord avec les prédictions d'échelle de deGennes.

R. Varoqui

7.2.3 Adsorption de polyélectrolytes sur des adsorbants partiellement solubles

L'oxyde d'aluminium, partiellement soluble, re-largue dans la phase liquide des ions qui peuvent interagir sélectivement avec les groupes acide carboxylique des polyélectrolytes. Une étude expérimentale a permis de déterminer non seulement le taux d'adsorption du polymère mais encore de préciser la nature des interactions polymère-oxyde. Les polyacides carboxyliques forment un complexe très stable avec les produits de dissolution de l'oxyde et ceci donne au polymère un caractère polyampholyte marqué qui détermine les propriétés d'adsorption. Si le polymère est en défaut par rapport à la concentration d'équilibre des ions aluminium dissous, l'adsorption est rapide et s'apparente à une transition de phase. L'interface polymère fortement complexée est chargée positivement. Si le polymère est en excès, l'adsorption est faible et l'interface est globalement négative. Le polymère non adsorbé faiblement complexé induit une dissolution en continu de l'oxyde [263, 396, 397].

G. Chauveteau, E. Pfefferkorn, R. Ringenbach

7.2.4 Caractérisation des interfaces chargées et analyse électrocinétique de l'adsorption

Les paramètres de transport caractérisant la membrane de dialyse AN69 prétraitée ou non par une solution d'albumine ont été déterminés en fonction de la force ionique par des mesures de potentiel d'écoulement, de potentiel de membrane et de flux électroosmotique [296]. La membrane a une haute perméation sélective à faible force ionique. La détermination précise de la densité de charges fixes est délicate car la taille des pores est comparable à la longueur de Debye. Une expérience de potentiel d'écoulement a été montée sur des fibres de silice de 250 à 300 μm de diamètre [430]. Elle donne une mesure du potentiel ζ de surface et de la densité de charge superficielle. L'adsorption de protéines modifie la densité superficielle de charges et la cinétique d'adsorption peut donc être étudiée par cette méthode. L'adsorption de fibrinogène a été étudiée en fonction de la concentration, du pH et de la force ionique. La vitesse de variation du potentiel ζ aux temps courts est minimale au point isoélectrique. Ceci correspond à une quantité adsorbée maximale. A faible pH, la protéine se dénature en surface car elle porte des charges opposées à celles du support. Le dispositif expérimental est actuellement amélioré pour permettre une étude en température. L'expérience de potentiel d'écoulement a aussi permis de comparer des fibres de silice traitées avec différents polymères susceptibles d'être utilisés pour activer ou passiver ce support. Elle permet la mise en évidence de la nature des charges électriques de surface et l'analyse des modifications induites après chaque étape du traitement par des polymères. La figure (36) donne la variation du potentiel d'écoulement en fonction de la différence de pression provoquant l'écoulement pour différents polymères.

L'étude de l'adsorption de l'albumine sur du téflon a aussi été entreprise [31]. Parallèlement une étude théorique du transport de protéines vers une interface a été faite en vue de quantifier l'importance relative de la diffusion en solution et du transport à l'interface même.

P. Déjardin, A. Johner, T. Le, O. Mauprivez, M. Zembala

7.3 Polymères greffés et adsorption de copolymères

Mots-clé: colloïdes - micelles - simulations numériques - désorption

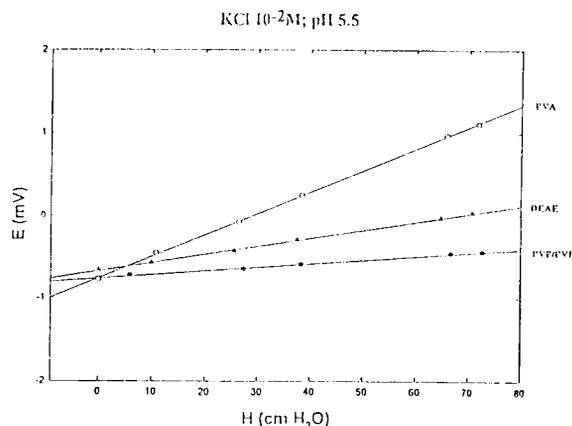


FIG. 36 - Variation du potentiel d'écoulement avec la pression appliquée pour divers polymères adsorbés sur une fibre de silice (de haut en bas PVA, DAE réticulé et un copolymère PVP-PVI). Le pH est 5,5 et la force ionique 10^{-2}MK.Cl . La pente de la courbe est proportionnelle au potentiel ζ qui vaut 45,3mV pour le PVA, 17,2mV pour le DAE et 13,1mV pour le PVP-PVI.

7.3.1 Adsorption de copolymères

Les copolymères Polystyrène-polyvinylpyridine dont la séquence PVP est plus longue que la séquence PS forment en solution dans le toluène des micelles. Il a été montré par des expériences de chromatographie d'exclusion de surface que sur une surface vierge, les micelles et les unimères s'adsorbent en gardant leur structure. Les chromatogrammes ont été simulés numériquement en représentant les unimères et les micelles par des disques de rayon différents [348, 349]. La phase initiale de recouvrement dont la vitesse est rapide peut être représentée par un processus d'adsorption séquentielle aléatoire [350]. La cinétique à temps long (de l'ordre de 2 mois) est régie par des processus interfaciaux plus complexes [104]. La mobilité des espèces sur la surface a aussi été prise en compte dans la simulation [330]. Pour promouvoir et améliorer la stabilité de suspensions colloïdales, les copolymères séquencés en solvant sélectifs sont très efficaces. Le cas où une séquence hydrophobe sert de séquence d'ancrage et où l'autre de nature polyélectrolyte (Polystyrènesulfonate) apporte une stabilité électrostatique a été étudié avec des adsorbants neutres ou chargés (téflon, latex chargés positivement). On étudie actuellement la structure et la stabilité des couches interfaciales de ces adsor-

bants.

C. Huquenard, L. Ouali, E. Pefferkorn

7.3.2 Polymères greffés

Sur le plan théorique, les études de polymères greffés ont porté sur le pontage entre deux surface et sur la cinétique de désorption de chaînes à partir d'une couche greffée. La cinétique de pontage est étudiée pour des chaînes greffées sur une surface ayant des extrémités fonctionnalisées qui peuvent s'adsorber sur une deuxième surface [212, 427].

Les profils de force entre les deux surfaces due aux pontages ont été calculés précédemment et sont en bon accord qualitatif avec des expériences de C. Toprakcioglu (Cambridge). La dynamique des chaînes est décrite par un modèle de Rouse qui néglige les enchevêtrements. Il existe près de la surface adsorbante une région où il n'y a pas d'extrémité libre qui pourrait s'adsorber. La traversée de cette région constitue une barrière importante contre l'adsorption et la cinétique d'adsorption est très lente. L'étude de la désorption est basée sur de simulations numériques de type Monte Carlo qui ont été effectuées à Mayence dans le groupe de K. Binder qui codirige la thèse de J. Wittmer [426, 427]. Au départ de la simulation toutes les chaînes sont greffées sur la surface mais n'ont qu'une énergie d'adsorption finie. Elles ont donc tendance à se désorber. Le résultat surprenant est que le temps caractéristique de la désorption est indépendant de la masse moléculaire des chaînes greffées. Ceci peut être expliqué dans le cadre d'un modèle de Rouse par une rétraction des chaînes qui se désorbent.

J.F. Joanny, A. Johner, J. Wittmer

7.4 Adsorption de polymères: applications

Mots-clé: *membranes de dialyse - traitement d'électrodes - perméabilité - inhibition par le fluor*

7.4.1 Matériaux hémocompatibles

L'adsorption de polymères a été utilisée pour traiter une membrane de dialyse rénale et un biocapteur. Les études menées en collaboration avec le Centre Régional de Transfusion Sanguine de Strasbourg ont montré la pertinence du traitement de la membrane de dialyse rénale à base de Polyoxyéthylène [133].

Une étude approfondie a été entreprise pour comprendre la synthèse de terpolymères hydro-solubles à base d'acrylonitrile, de méthacrylate de méthoxypolyéthylène glycol et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium [291]. Les différents rapports de réactivité ont été déterminés dans les systèmes binaires. L'ajout d'un comonomère a été nécessaire pour le marquage à l'iode radioactif. Les polymères ont été caractérisés en solution et les échantillons radioactifs ont permis d'étudier l'adsorption et la stabilité des polymères sur la membrane. L'inhibition de l'adsorption de protéines a été analysée en utilisant le fibrinogène comme molécule modèle. Ce travail se poursuit par une étude plus fondamentale de la compétition d'adsorption de protéines sur des surfaces modèles comme la silice. Les performances d'électrodes de platine et de carbones à l'état brut ou prétraitées par adsorption de polymères à base de polyoxyéthylène ont été comparées en collaboration avec l'Université de Coimbra [247] en détectant la présence de H_2O_2 après le passage d'un sérum dans un réacteur enzymatique. La couche diffuse de polymère adsorbé sur l'électrode la protège des molécules de grande taille comme les protéines tandis que les petites molécules électroactives peuvent atteindre la surface de l'électrode. Trois polymères riches en POE ont été utilisés. Le signal est plus faible sur les électrodes traitées que sur les électrodes nues mais la perte de signal avec le nombre d'injections est plus faible et conduit à une réponse plus stable. Après une vingtaine d'injections, le signal est supérieur avec une électrode traitée.

P. Déjardin, F. Wendling

7.4.2 Hydroxyapatite

L'hydroxyapatite est l'un des principaux constituants minéral et biologique. Le mécanisme de sa dissolution est étudié depuis plusieurs années en collaboration avec J.C. Voegel. Plusieurs inhibiteurs de dissolution tels le fluor et certains polymères adsorbés ont été identifiés. Un premier modèle décrivait les ions calcium fortement adsorbés sur la surface en terme de sphères dures adsorbées [94]. Plus récemment, un nouveau modèle a été proposé basé sur les phénomènes de transport à l'interface chargée en tenant compte de la barrière ionique constituée par les ions calcium adsorbés [279]. Ce modèle prédit le coefficient d'autoinhibition k dont l'inverse $1/k$ traduit la réduction de la perméabilité de l'interface par rapport à la perméabilité contrôlée par la couche de Nernst. L'effet du pH sur

la dissolution est bien décrit et on peut avoir accès aux paramètres d'adsorption des ions calcium. Une étude détaillée de l'adsorption des ions fluor a mis en évidence les adsorptions couplées ou non des ions fluor, phosphate et calcium [196, 334]. A faible concentration, le fluor s'adsorbe sous forme d'ions F^- mais à plus forte concentration, l'espèce neutre CaF_2 est formée. L'effet inhibiteur du fluor est double [335, 336], il réduit la solubilité de l'hydroxyapatite puisque le produit de solubilité intervenant est celui de la fluoroapatite et il diminue la charge de surface par neutralisation des charges positives. L'effet de polymères adsorbés s'interprète de la même manière. Tout polymère porteur de groupements capables d'interagir avec le calcium (COO^- , phosphate) ou porteur de charge positive (ammonium, pyridinium) renforce la capacité de l'interface et donc réduit la vitesse de dissolution [402, 403]. Une réduction de 80% a pu être obtenue.

P. Gramain, P. Schaad

7.5 Interfaces polymères - polymères

Mots-clé: tension de surface - copolymère

Des mesures de tension interfaciale par la méthode de la goutte pendante ont été effectuées pour caractériser l'état thermodynamique et structural de l'interface PDMS/POE en présence et en l'absence d'un copolymère formé d'un squelette PDMS portant deux greffons de POE qui joue le rôle d'un tensioactif. En l'absence de copolymère, on peut déduire par extrapolation aux grandes masses une valeur limite de la tension interfaciale à $80^\circ C$ $\gamma_\infty = 9,2 mN/m$ qui est en bon accord avec les calculs théoriques de Leibler. La tension interfaciale décroît faiblement avec la température. Les modèles théoriques permettent de déduire de cette tension interfaciale une épaisseur interfaciale faible $0,7 nm$ et donc une densité d'enchevêtrements faible. En présence de copolymère on observe une variation surprenante de la tension interfaciale avec le temps représentée sur la figure (37).

Aux temps courts la diminution de la tension est due à une densification de l'interface en copolymère. La remontée à temps plus long pourrait être associée à des fluctuations de la position de l'interface provoquée par l'étirement des séquences POE ou à la formation de micelles de surface [407]. La tension interfaciale décroît linéairement avec la quantité de copolymère ajouté et devient constante au delà de la concentration micellaire critique du copolymère. En utilisant les théories de Leibler ou de Noolandi on peut estimer l'épaisseur de la couche

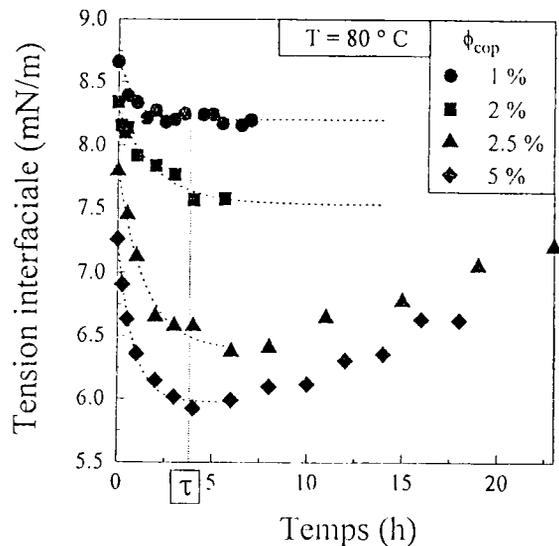


FIG. 37 - Variation de la tension interfaciale avec le temps pour un mélange PDMS-POE en présence d'un copolymère PDMS-g-POE

de copolymère ($d \sim 0,8 nm$). De cette faible valeur on déduit que le copolymère adopte une conformation aplatie à l'interface.

Le dispositif de mesure d'angles de contact a été utilisé pour caractériser des surfaces de polymères modifiées par des plasmas froids en collaboration avec R.Pratt et F.Clouet à l'IPCMS [320].

P. Marie, Y. Rouault, G. Schreyeck

8 Colloïdes

L'étude des structures et des propriétés dynamiques des suspensions de microbilles de polymères solides est d'un intérêt principal pour de nombreuses raisons : les systèmes constituent des modèles pour physiciens d'arrangement "d'atomes" visibles au microscope, pour des études d'aggrégations, de floculation, d'adsorption aux interfaces, de formation de réseaux réguliers ou vitreux. Ils constituent également des modèles pour physico-chimistes intéressés par la stabilité de suspensions colloïdales et les forces entre surfaces de polymères. Enfin bon nombre d'applications de ces systèmes (peintures, films de latex,...) nécessitent une compréhension et un contrôle de leurs propriétés macroscopiques, obtenues souvent grâce à une chimie fine de synthèse de particules bien calibrées (en taille, charge, densité, état de surface, propriétés optiques et magnétiques, etc.). Les études regroupées dans ce chapitre illustrent bien le caractère pluridisciplinaire de cette recherche (modélisation, simulation numérique, expérimentation fine, synthèse et caractérisation).

8.1 Synthèse et caractérisation de particules

8.1.1 Synthèse de microparticules de type core-shell et de microcapsules.

Mots-clé: *PDVB/PMMA - PS/PMMA - propriétés mécaniques - perméabilité*

Nous avons synthétisé en microsuspension directe et inverse des particules core-shell de diamètre compris entre 1 et 100 μm . Cette synthèse comporte deux étapes : la dispersion et la polymérisation. La taille des microbilles de synthèse est directement conditionnée par le diamètre des gouttelettes obtenues en dispersion qui dépend essentiellement de la vitesse et de la durée de l'homogénéisation. La nature de la masse et la concentration du colloïde protecteur interviennent pour une moindre part dans la modification du diamètre des gouttelettes. Nous avons montré que l'ajout d'une faible quantité de monomère en solution dans l'eau par exemple vient grossir les microbilles en fin de polymérisation. Ce mécanisme peut être mis à profit pour contrôler la synthèse de microbilles "core-shell" ou de les fonctionnaliser en surface. A ce jour nous avons procédé à la synthèse de deux types de microbilles l'un comportant un coeur réticulé PS / PDVB et une écorce PMMA, et l'autre constitué d'un coeur PS et d'une couronne en PMMA. Nous envisageons l'application des procédés à d'autres couples de monomère et à la fonctionnalisation en surface de ces microbilles. Une étude cinétique de la formation de l'écorce est envisagée ainsi que la caractérisation de la structure core-shell.

Les études portant sur la synthèse et la structure de microcapsules préparées par polycondensation interfaciale sont de plus en plus nombreuses en raison de leurs applications potentielles. La texture du polymère formé est complexe et dépend des conditions chimiques de synthèse : la paroi de la microcapsule comprend une couche dense et homogène et une couche alvéolaire. Les polymères forment un réseau plus ou moins réticulé qui donne aux microcapsules des propriétés mécaniques et une perméabilité variables. Les propriétés mécaniques notamment jouent un rôle essentiel lors des applications (résistance à l'écrasement, facilité de manipulation etc...) Nous avons mis au point deux procédés de synthèse qui ont permis d'obtenir une large gamme de taille de microcapsules (100 μm - 5mm). Ceci nous permet d'étudier d'une part la corrélation entre la perméabilité de la paroi et la nature du réseau polymère formé et d'autre part la résistance mécanique de ces microcapsules en mesurant la déformation en fonction de la contrainte. Il sera intéressant de poursuivre le travail par une caractérisation en surface interne et externe de la paroi. Enfin, le travail pourra être étendu à d'autres polymérisations interfaciales, en particulier aux polyuréthanes.

L. Danicher

8.1.2 Polymérisation en émulsion et propriétés des films de latex

Mots-clé: *synthèse radicalaire - distribution des surfactants - mécanismes d'adhésion des films*

Les objectifs de ce travail sont d'approfondir la maîtrise de la synthèse radicalaire en émulsion et de rechercher une compréhension de l'ensemble des phénomènes qui conditionnent le comportement des films de latex, avec un intérêt plus particulier pour l'étude de la distribution des surfactants et de l'adhésion des films.

L'analyse de nos résultats et de ceux de la littérature (M.W. Urban) nous a permis de proposer une description qualitative des mécanismes par lesquels s'établit la distribution d'un surfactant dans un film de latex [216]. Les phénomènes considérés peuvent se discuter à trois niveaux consécutifs. Le premier niveau, purement phénoménologique, montre que le profil de concentration du surfactant dans l'épaisseur du film dépend de nombreux paramètres tels que la nature du surfactant, la concentration globale en surfactant, et le temps. Au deuxième niveau, le devenir du surfactant est discuté en relation avec les mécanismes de formation du film à partir du latex. Trois paramètres-clés ont été identifiés et investigués séparément : la distribution initiale du surfactant dans le latex [215], la désorption du surfactant de la surface des particules lorsqu'elles entrent en contact [363] et la mobilité du surfactant dans le film contenant encore de l'eau ou déjà sec [216]. Au troisième niveau, le plus fondamental, l'importance des interactions polymère-surfactant est soulignée [362]. Tous ces points doivent être approfondis pour que l'on puisse tendre vers une description plus quantitative et, si possible, des modèles prédictifs. Plus précisément, l'étude de la désorption "forcée" pourrait être envisagée par fluorescence (collaboration avec J. Lang), celle de la mobilité en utilisant les concepts de la science des membranes et celle des interactions polymère-surfactant par la technique de Johnson, Kendall et Roberts (JKR) ou des mesures directes de forces de surfaces.

Nos travaux ont également significativement progressé au niveau de l'étude des mécanismes d'adhésion des films de latex. Les premiers résultats semblent montrer une indépendance de l'énergie dissipée à l'interface par rapport à la concentration en surfactant. L'énergie dépensée à l'interface est supérieure à l'énergie réversible d'adhésion d'un facteur 3 à 5. L'origine des dissipations "parasites" reste à déterminer. Une étude plus fine du rôle de surfactants à une interface sur les mécanismes d'adhésion polymère-support a été lancée en couplant les techniques de JKR et de Langmuir-Blodgett (collaboration avec R. Schirrer et D. Chatenay).

Y. Holl

8.1.3 Polymérisation en émulsion - latex structurés

Mots-clé: *répartition hétérogène de polymères*

Ces études sont axées principalement sur les synthèses en émulsion *de particules structurées* dotées de propriétés massiques et superficielles particulières. On essaie de favoriser une répartition hétérogène de deux ou plusieurs polymères de nature différente. La structure des particules dépend des possibilités de redistribution des macromolécules selon une morphologie thermodynamiquement plus stable, de l'hydrophilie de chacun des polymères, de la nature et de la quantité d'amorceur et de la température de polymérisation.

Ces particules structurées modèles faites en collaboration avec la Queen's University (Canada) et la Prince of Songkla University (Thaïlande) sont utilisées dans un certain nombre de projets à l'ICS.

T. Pith

8.1.4 Membranes pour l'encapsulation

Mots-clé: *traitement pour le diabète - polyamides 4,6 - biocompatibilité*

L'étude repose sur la synthèse et la caractérisation de membranes destinées à l'encapsulation d'îlots de Langerhans dans le cadre de la recherche d'un traitement pour le diabète de type insulino dépendant.

Nous avons retenu des copolymères d'acrylonitrile et des polyamides 4,6 pour réaliser nos membranes. Nous utilisons la méthode de précipitation par immersion : le polymère placé en solution, est déposé de manière uniforme sur un support qui est ensuite immergé dans un bain contenant un non solvant du polymère. Les membranes les plus intéressantes ont été réalisées à partir de deux polyamides 4,6 différents entre eux par leur masse moléculaire. Il nous semblait intéressant d'étudier l'influence des conditions de préparation des membranes sur leur cristallinité, leur hydrophilie et finalement sur leurs performances comme membranes d'encapsulation. Par DSC, nous avons déterminé quantitativement l'importance des différents états de l'eau (eau libre, eau liée, eau plus ou moins liée) dans les membranes. Deux membranes ont été soumises à un test d'adsorption protéique destiné à anticiper leur biocompatibilité. Le faible niveau d'adsorption protéique relevé *in vitro*, nous permet d'espérer une bonne biocompatibilité lors de l'implantation. Elles ont également subi un test de diffu-

sion passive au glucose. L'une des deux membranes présente une bonne perméabilité au glucose et sera pour cette raison, soumise à un test de diffusion à l'insuline et par la suite, implantée.

C. Lhommeau, T. Pith

8.2 Particules aux interfaces

8.2.1 Propriétés statistiques d'ensembles de particules adsorbées irréversiblement sur une surface solide.

Mots-clé: *adsorption séquentielle aléatoire - modèle ballistique - microscopie optique - particules de mélamine*

Nous nous intéressons à des particules qui touchent une surface d'adsorption et y restent fixées sans pouvoir diffuser en surface. Deux modèles sont largement étudiés. Lorsque les effets de gravitation lors de l'adsorption sont négligeables, le modèle de l'adsorption séquentielle aléatoire (RSA) est utilisé. Le modèle RSA est surtout utilisé alors que le modèle ballistique (BM) est introduit pour rendre compte des effets de gravitation lors de la déposition des particules. Dans le modèle RSA les particules sont placées aléatoirement et séquentiellement sur une surface. Leur position est choisie au hasard. L'adsorption est autorisée lorsque la particule adsorbante n'intersecte aucune particule déjà adsorbée. Ce modèle combine donc les lois de la géométrie et des probabilités. Par contre la diffusion des particules ou les interactions hydrodynamiques n'y sont pas incluses. Nous avons donc, à partir de simulations numériques basées sur l'algorithme classique d'Ermak et McCammon analysé l'influence de ces différents phénomènes. Le processus d'adsorption de particules, en tenant compte de leur diffusion dans le volume mais en négligeant les interactions hydrodynamiques entre particules adsorbées et adsorbantes, ne peut pas être décrit par le modèle RSA [119],[271]. En particulier les fonctions de distribution radiales sont différentes de celles attendues pour la RSA pour tous les taux de couverture *sauf au taux de couverture maximal* $\theta(\infty)$. Celui-ci est d'ailleurs identique pour le RSA et pour le processus d'adsorption avec diffusion. Ceci implique que $\theta(\infty)$ *n'est pas une signature du processus d'adsorption*. Par contre, lorsque l'on introduit également les interactions hydrodynamiques entre particules, celles-ci diffusent plus facilement parallèlement au plan d'adsorption que perpendiculairement à celui-ci surtout au voisinage de ce

plan. Ceci conduit à rendre la probabilité d'adsorption quasiment indépendante de la position d'adsorption tant que celle-ci ne conduit pas à une intersection entre particules adsorbées [145]. *Le modèle RSA redevient donc une bonne approximation pour décrire les configurations de particules adsorbées*. Expérimentalement nous étudions ces propriétés statistiques avec des particules dont le diamètre est supérieur à $1\mu\text{m}$ afin de pouvoir les visualiser par microscopie optique. La gravité devient donc un paramètre important dans nos expériences. Nous avons donc déterminé par simulations numériques l'évolution de $\theta(\infty)$ en fonction d'une taille réduite des particules en tenant compte de leur diffusion dans le volume [118]. Notre but expérimental est d'étudier différents systèmes de particules afin de balayer le domaine de tailles sur lequel varie $\theta(\infty)$. Nos premières expériences ont été réalisées avec des particules de mélamine de diamètre $4\mu\text{m}$ [295]. Le modèle ballistique permet de rendre compte de façon quantitative assez correctement nos résultats expérimentaux (voir figure 38). Nous poursuivons actuellement ces études en analysant des particules de latex d'environ $1\mu\text{m}$ et qui se situe dans la limite RSA.

P. Wojtaszczyk, B. Senger, J.C. Voegel, D. Bedeaux, M. Rubi, P. Schaaf

8.2.2 Propriétés optiques de surfaces recouvertes par des particules.

Mots-clé: *réflectomètre - billes de latex - théorie de Mie*

Nous avons appliqué un réflectomètre à balayage angulaire (RBA) à l'étude des propriétés optiques de surfaces couvertes par des billes de latex. Cette étude est intéressante car les surfaces peuvent être considérées comme des surfaces comportant des inhomogénéités de taille variable sur un large domaine, or peu d'études expérimentales ont été consacrées à ce problème et les théories existantes sont très lourdes mathématiquement et n'ont jamais été vraiment testées. Nous avons démarré notre étude expérimentale avec des particules de latex de diamètre $0.6\mu\text{m}$ c.à.d. de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde [218]. Nous avons développé une approche théorique dans laquelle on suppose que la réflectivité des ondes de type p provient de 3 contributions :

- l'interface sur laquelle sont adsorbées les particules (formule de Fresnel)
- la diffusion des sphères en surface. On utilise la théorie de Mie pour évaluer cette diffusion

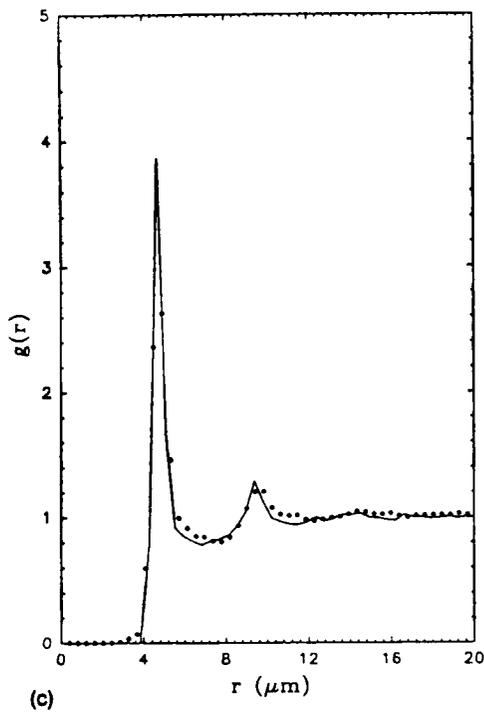


FIG. 38 - Représentation de la fonction de distribution radiale $g(r)$ pour un ensemble de particules de mélamine de diamètre environ $4\mu\text{m}$, à un taux de couverture de 58.5% (●) points expérimentaux; (-) courbe obtenue par simulation numérique dans le cadre du modèle ballistique

sans tenir compte de la présence du 2^{ième} milieu. A l'angle de Brewster cela constitue la seule contribution au coefficient de réflectivité.

• Pour des angles d'incidence différents de l'angle de Brewster, il faut tenir compte des interférences entre le champ électrique réfléchi par l'interface et le champ diffusé par les particules.

Ce modèle a permis de rendre compte de nos résultats expérimentaux de réflectivité pour les particules des tailles de billes allant de 0.1 à $0.6\mu\text{m}$ (voir figure 39). L'ensemble de ces travaux a été effectué en collaboration avec G. Koper et D. Bedeaux de l'Université de Leiden.

Nous comptons dans l'avenir confirmer la validité de ces modèles en étudiant la réponse optique de mélanges de particules de différentes tailles.

E. Mann, G. Koper, D. Bedeaux, P. Schaaf

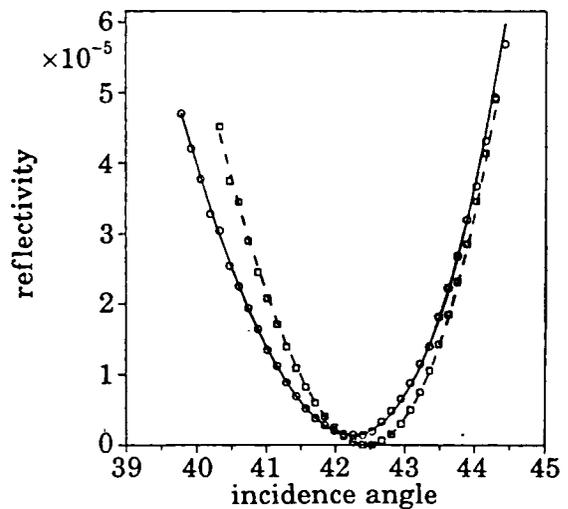


FIG. 39 - Courbes de réflectivité pour l'interface silice-air (- -) et pour la même interface couverte par des particules de latex de $0.6\mu\text{m}$ de diamètre (—). Les symboles représentent les points expérimentaux et les courbes les fits au modèle pré-cité.

8.2.3 Etude du mécanisme de formation des films de latex

Mots-clé:

contacts irréversibles - déformation - maturation - microscopie à force atomique - agents de coalescence - transfert d'énergie de fluorescence - particules coeur-croûce

Les films de latex [214] [355] [356] [357] ont beaucoup d'applications industrielles et c'est pourquoi de nombreuses études fondamentales sur les mécanismes de formation de ces films ont été entreprises ces dernières années. On distingue essentiellement trois étapes dans la formation d'un film de latex, à partir d'une dispersion aqueuse : (1) une perte d'eau à vitesse constante jusqu'à l'apparition de contacts irréversibles entre particules de latex. (2) une déformation des particules qui se rapprochent de plus en plus et forment alors une structure en nid d'abeille. (3) Une migration des chaînes de polymère d'une particule dans l'autre. Cette étape est appelée maturation du film. A la fin de cette étape, le contour des particules a disparu et le film est homogène.

Effet de la concentration en surfactant sur la formation de films Nous avons examiné l'effet de la concentration [214][355][356] et de la nature du surfactant sur la topographie des films de latex à la fin de l'étape (2) en utilisant la technique de microscopie à force atomique (AFM). Nous avons montré que l'arrangement et l'ordre des particules à la surface du film étaient les meilleurs pour une concentration en surfactant qui correspond à l'adsorption d'une monocouche de surfactant à la surface de particules. Pour des concentrations trop faibles en surfactant les particules ne sont pas suffisamment bien stabilisées et floculent au cours de l'étape (1), ce qui correspond à la formation d'un mauvais film (apparition de craquelures à la surface du film et réduction du nombre d'arrangements hexagonaux et de la compacité des particules par rapport à un bon film). Pour des concentrations trop élevées en surfactant, l'écrantage par les contreions du surfactant, des charges portées par les particules de latex, ou les phénomènes de déplétion conduisent également à la floculation des particules et la formation d'un mauvais film.

Maturation des films de latex

Effet d'agents de coalescence: Afin d'augmenter la vitesse de migration des chaînes de polymère et donc la maturation des films on ajoute des solvants organiques aux dispersions de latex[357]. Ces solvants, appelés agents de coalescence (AC) ont pour rôle de faciliter la déformation des particules au cours de l'étape (2) et d'augmenter la vitesse de migration des chaînes entre particules au cours de l'étape (3) en abaissant la T_g du polymère. Nous avons étudié la vitesse de migration des chaînes (polyméthacrylate de butyle, PMABu) en utilisant la méthode du transfert d'énergie de fluorescence non radiatif de type Förster[356] [357] qui permet de mesurer la fraction de mélange, f_m , des particules, le coefficient de diffusion, D , des chaînes de polymère et la distance d'interprétation, d_p , des chaînes d'une particule dans une autre, en fonction du temps de recuit des films au dessous de T_g . G. Beinert nous a préparé du méthacrylate de 9-anthranyle et de (9-phenanthryl) méthyles, leur copolymérisation avec des méthacrylates d'alkyles aboutissant aux polymères marqués souhaités.

1) Les AC qui se partagent en faveur de la phase aqueuse et s'évaporent rapidement modifient très peu la vitesse de maturation des chaînes.

2) Les AC qui se partagent en faveur du polymère et qui s'évaporent lentement agissent très longtemps comme plastifiant du film. Le film ne retrouve que très lentement les propriétés mécaniques

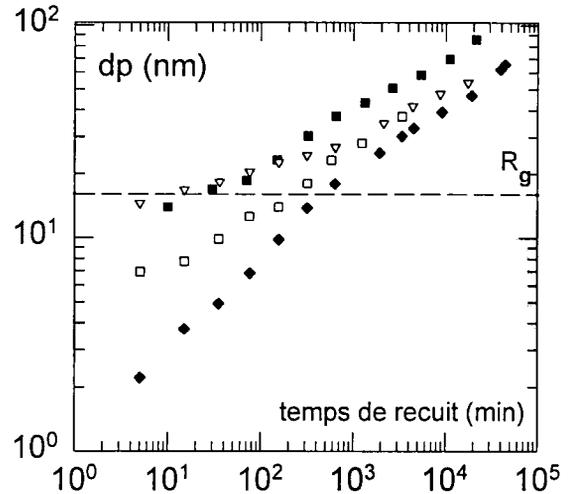


FIG. 40 -

du film sans additif.

3) Les AC qui plastifient surtout la surface des particules et qui s'évaporent assez facilement augmentent considérablement la vitesse de migration des chaînes sur temps courts mais pas aux temps longs. Ce sont ces AC qui sont les plus intéressants du point de vue pratique puisque la distance d'interpénétration des particules, d_p , est très rapidement égale au rayon de gyration des chaînes de polymère. Le film retrouve très rapidement les propriétés mécaniques d'un film sans additif.

G. Beinert, J. Lang, D. Juhé

Particules coeur-écorce: Exsudation du tensioactif: Les agents de coalescence vont bientôt être interdits pour des raisons écologiques. Nous avons montré qu'une solution de remplacement pouvait être l'utilisation de particules coeur-écorce (CE)[356]. Nous avons synthétisé des particules composées de PMABu pour le coeur et d'un copolymère poly(méthacrylate de butyle-acrylate de butyle) pour l'écorce. Deux types de particules CE ont été synthétisés, les unes avec une écorce de 5nm (CE) et les autres avec une écorce de 3nm (CE2). Les résultats obtenus avec ces particules sont illustrés sur la figure 40 (CE1 : □, CE2 : +) où nous avons également reporté les résultats obtenus avec les particules homogènes de PMBu sans additif (◇) et additivés d'un agent de coalescence (▽), le DGB (diéthylène glycol monobutyl ether). Cette figure montre la variation de d_p avec le temps de recuit des films. La ligne en pointillés représente la valeur du rayon de gyration R_g du polymère. On voit que R_g est atteint après un temps très long (10 heures) avec

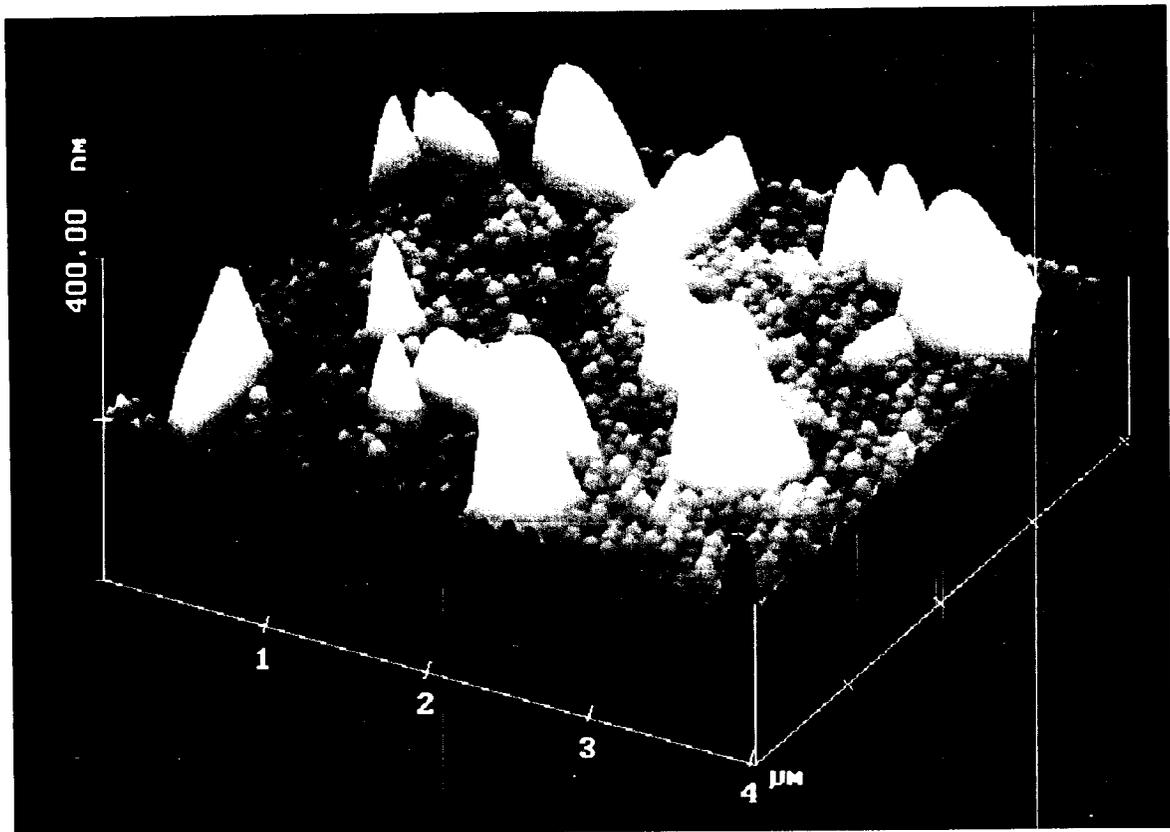


FIG. 41 -

le film témoin et après seulement quelques minutes avec le DGB et le CE1. Avec le CE2 ce temps est intermédiaire. Les particules CE1 minent très bien aux temps courts l'action du DGB et c'est pourquoi on peut envisager ce type de particules CE comme solution de remplacement aux AC.

Nous avons montré que l'AFM pouvait être utilisé pour visualiser le mode d'exsudation du surfactant au cours de la maturation des films de latex[356], alors que d'autres techniques (SIMS, XPS, ESCA) permettent d'analyser la composition des surfaces, l'AFM permet de préciser la façon dont le surfactant apparaît à la surface (par exemple en s'étalant sur toute la surface, ou en formant de gros cristaux qui percent littéralement la surface du film. Nous montrons sur la figure 41 un exemple assez spectaculaire, d'exsudation du dodecylsulfate de sodium (sous forme d'énormes cristaux) d'un film naissant de latex de PMABu, en présence d'un agent de coalescence, l'alcool benzylique. Les particules de latex, bien que beaucoup plus petites que les cristaux de SDS sont également visibles sur cette

image d'AFM.

J. Lang, D. Juhué

8.3 Mécanisme et cinétique des processus d'agrégation et de fragmentation

Mots-clé: *hétérocoagulation - tests immunologiques - facteur rhumatoïde - gonadotropine chorionique humaine - fragmentation induite par adsorption de polymère*

Après avoir étudié les phénomènes liés à l'action des électrolytes et des polyélectrolytes sur la stabilité des colloïdes en suspension [103], nous nous sommes intéressés à quelques processus particuliers et nous avons entrepris l'étude de la fragmentation spontanée et provoquée des agrégats [122, 123, 124].

8.3.1 Hétérocoagulation

Une étude numérique détaillée de la cinétique d'hétérocoagulation (2D et 3D) a été réalisée selon les différents types de processus diffusionnel et réactionnel. Elle met en évidence l'influence de la réactivité des agrégats et de la concentration relative des deux constituants sur la cinétique du processus [276] et [416]. L'expérience complémentaire, mettant en jeu des latex chargés positivement et négativement a été effectuée en volume.

8.3.2 Tests immunologiques

Nous avons appliqué les résultats issus de nos études générales sur la floculation et de l'hétérocoagulation pour déterminer les processus de déstabilisation actifs dans deux tests immunologiques de détection d'antigènes utilisés dans l'analyse biologique par le biais de réaction sur plaques. Le premier test utilise un latex porteur d'anticorps et la présence du facteur rhumatoïde (antigène) initie l'agrégation. Si l'antigène exerce un rôle très sélectif à faible concentration, le processus se déroule selon un mécanisme réactionnel alors qu'à forte concentration, l'interaction de l'antigène et de l'anticorps provoque simplement la déstabilisation du complexe (latex-anticorps+antigène). Dans ce cas, l'agrégation est de type diffusionnel [275]. Le deuxième test détecte la présence de la gonadotropine chorionique humaine (CGH). Il met en jeu deux types de latex sensibilisés: un latex porteur de l'anti α CGH et un autre de l'anti β CGH. La protéine CGH est susceptible de reconnaître les deux types d'anticorps. Cette étude a mis en évidence deux résultats essentiels: l'existence d'une coopérativité responsable de l'augmentation de la réactivité intrinsèque des agrégats et une asymétrie au niveau de la distribution de l'antigène sur les latex sensibilisés, tandis que dans les systèmes usuels, à concentration donnée, le taux de recouvrement par l'agent déstabilisant est le même sur tous les colloïdes [387],[389].

8.3.3 Stabilisation de colloïdes par fragmentation d'agrégats induite par adsorption de polymère

Notre objectif est d'étudier les mécanismes et cinétiques de fragmentation d'agrégats colloïdaux qui se forment de manière accidentelle dans les systèmes concentrés notamment en présence d'électrolytes et de polyélectrolytes. Nous avons déterminé les influences du mode d'agrégation, de l'agitation et du taux initial de recouvrement en

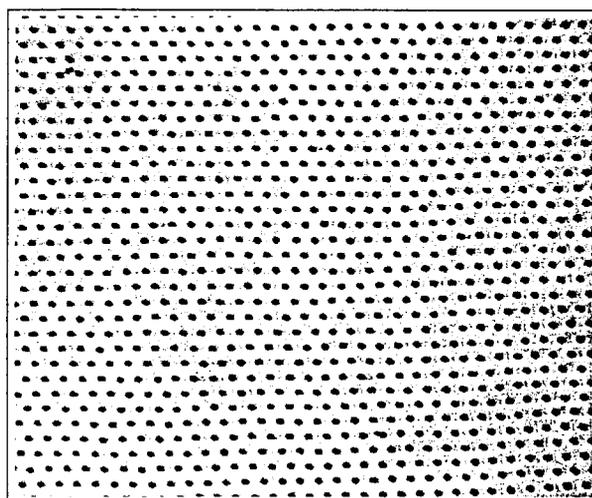


FIG. 42 - Image (vidéo-microscopique) d'un cristal colloïdal à deux dimensions induit par un champ magnétique. L'image correspond à une surface de 0.5×0.5 mm

polymère sur les cinétiques de la fragmentation induite soit par ajout d'une solution concentrée de polymère à la suspension déstabilisée [248], [388] et [391], soit par reconformation de la couche polymère [398] et [399]. Nous observons une longue période (plusieurs heures à plusieurs semaines), durant laquelle les caractéristiques massiques des agrégats restent inchangées, suivie d'une période similaire en durée où les masses moyennes des agrégats diminuent progressivement. Les courbes de distribution en taille des fragments sont auto similaires et il y a corrélation entre la durée du time-lag et les caractéristiques des agrégats de départ. Les lois d'échelle sont indépendantes de la taille des agrégats et de la concentration en polymère mais fortement dépendante de la masse moléculaire du polymère.

E. Pefferkorn, G. Chauveteau, L. Ouali, R. Ringenbach

8.4 Cristallisation à deux dimensions de colloïdes magnétiques sous champ

Mots-clé: diffusion bornée - diagramme de phase - critère de Lindemann - transition vitreuse à 2D

Il existe, depuis peu, des microsphères de polystyrène rendues fortement paramagnétiques par dopage aux oxydes de fer. L'interaction dipôle-dipôle

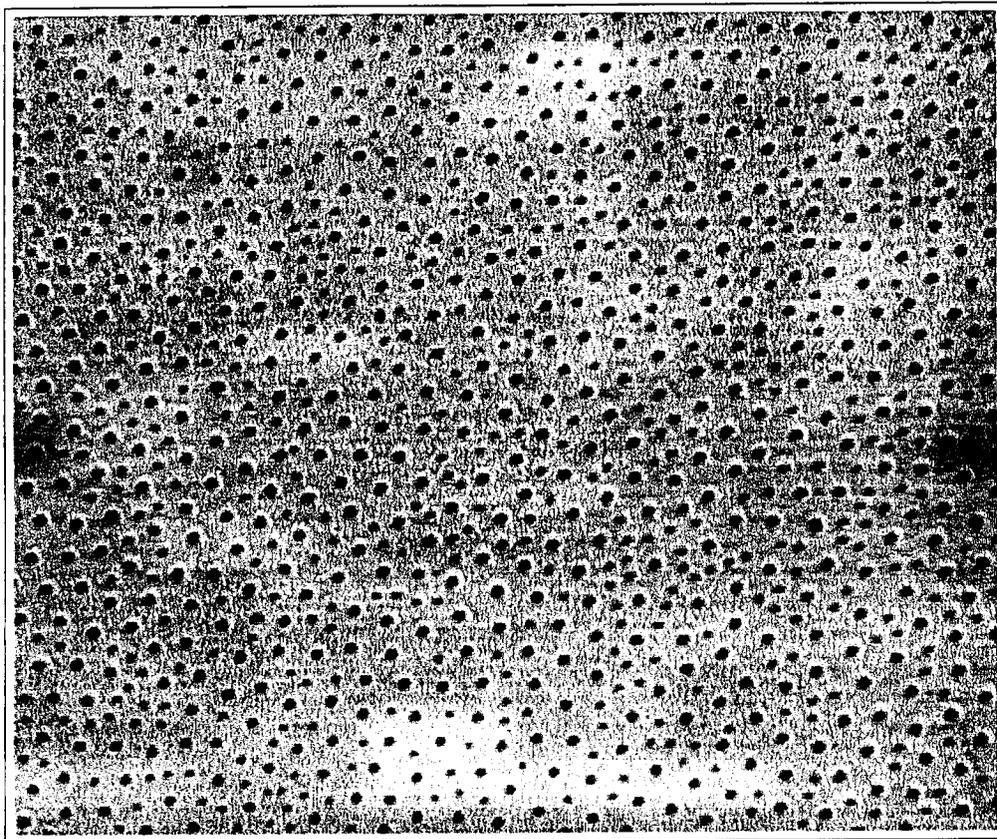


FIG. 43 - Image (vidéo-microscopique) d'un mélange de billes de deux tailles différentes, donnant lieu à une structure 2D irrégulière. L'image correspond à une surface de 0.5×0.5 mm

magnétique entre les billes induite sous champ \vec{B} est répulsive perpendiculairement à \vec{B} . Ceci amène à la cristallisation à deux dimensions par pure répulsion magnétique dans des champs de quelques dizaines de Gauss, si les billes sont confinées dans un plan (cf. figure 42).

La transition de phase a été étudiée par vidéo-microscopie et traitement d'images et la dynamique du système par diffusion quasiélastique de lumière.

L'établissement d'un diagramme de phase champ-magnétique - densité des billes, met en évidence une transition de premier ordre, pour une valeur de $E_M/kT \simeq 1$, E_M étant l'énergie d'interaction magnétique entre plus proches voisins. La dynamique du système se décrit par un mouvement purement diffusif des billes autour des sites du réseau au temps court, borné par la répulsion au temps long (modèle de l'oscillateur harmonique suramorti). Les résultats sont comparés à différentes théories de fusion à deux dimensions et au critère de Lindemann.

Nous étudions actuellement l'introduction du désordre et la transition vitreuse à 2D en utilisant

des mélanges de billes de taille et dopage différents (cf. figure 43).

K. Zahn, G. Maret

9 Cristallisation, épitaxie, mésophases

La maîtrise et l'étude de la structure restent des sujets très actuels, tant pour les polymères de grande diffusion (e.g. polyoléfines cristallisables) que pour les polymères cristaux liquides ou copolymères à blocs, étoiles... La division de l'espace polymère en domaines de dimensions moléculaires des polymères cristallisables (épaisseur nanométrique des lamelles) et l'organisation des phases des copolymères blocs peuvent avoir des répercussions sur la morphologie à plus grande échelle, ainsi que sur les propriétés. Les diverses approches utilisées au laboratoire visent à relier les structures moléculaires et la structure, texture et/ou morphologie, à maîtriser ou exploiter ces dernières, éventuellement par des interactions extérieures (épitaxie) pour étudier les propriétés physiques macroscopiques, ou étendre les propriétés d'application. Ce chapitre comprend des études sur les polymères cristallins, les copolymères à blocs, les polymères cristaux liquides et accueille une section sur l'étude des propriétés mécaniques.

9.1 Structure et transitions de phases des polymères cristallisables

Les polyoléfines de grande diffusion sont l'objet de recherches renouvelées, notamment avec l'avènement de nouveaux catalyseurs (conduisant à des polymères syndiotactiques de grande pureté) et avec les possibilités d'inclure des comonomères (e.g. PEbd1), qui modifient structure et propriétés de ces systèmes. Le polymorphisme cristallin spontané ou induit par des agents de germination spécifiques est l'objet d'études particulières car il permet d'obtenir aisément des variations de propriétés physiques (T_{fusion} , etc...) voire mécaniques.

9.1.1 Structures cristallines

Dans le cadre de l'étude de la structure cristalline du polypropylène syndiotactique (PPs) [232],[408], une "première" spectaculaire a été réalisée (collaboration : A. Lovinger, ATT Bell Laboratories, USA) : par microscopie à force atomique (AFM), l'alternance des hélices gauches et droites dans la structure cristalline a pu être visualisée en observant dans une cellule "humide" le plan de contact bc du PPs déposé par épitaxie sur le p-terphenyl [415] (cf. figures 44 et 45).

*W. Stocker, M. Schumacher, S. Graff, J. Lang,
J.C. Wittmann, B. Lotz*

Une structure cristalline originale car *frustrée* a été proposée pour des polymères en conformation en hélice ternaire 3_1 ou 3_2 . La maille comprend trois hélices isochirales et - ce qui caractérise la frustration - les environnements de deux hélices différent

de celui de la troisième. Ce modèle s'applique notamment à une forme métastable (forme β) du polypropylène isotactique (dont l'existence est connue depuis 1959) et sans doute à une superstructure du polystyrène syndiotactique (collaboration : S. Kopp, D. Dorset, Med. Foundation, Buffalo, USA). Les structures frustrées n'avaient pas, à ce jour, été considérées dans le domaine des polymères [373].

M. Schumacher, B. Lotz

9.1.2 Transformation cristal-cristal

La transformation spontanée d'une phase cristalline dans une autre est une manifestation peu fréquente mais spectaculaire du polymorphisme cristallin des polymères. Deux transformations ont pu être étudiées en détail par microscopie électronique (diffraction et champ sombre) sur des monocristaux : phase II \rightarrow phase I du PBU1, et phase $\beta \rightarrow$ phase α du copolymère strictement alterné d'éthylène et de monoxyde de carbone $(CH_2-CH_2-CO)_n$ (POK), un polymère actuellement pressenti pour la fabrication de fibres à haut module. La transformation II \rightarrow I du PBU1 est contrôlée par les seuls aspects cristallographiques : elle respecte les alternances de plans d'hélices antichirales dans les deux formes (en accord avec le schéma de Fujiwara) et n'est pas influencée par la présence de repliements, comme admis jusqu'à présent [366]. Le POK cristallise en phase β à haute température, puis se transforme en cours de refroidissement en phase α , plus dense, bien que basée sur la même conformation étirée de la chaîne (collaboration : B.J. Lommerts, AKZO, Hollande et P.Smith, UCSB, USA). Une cartographie des zones

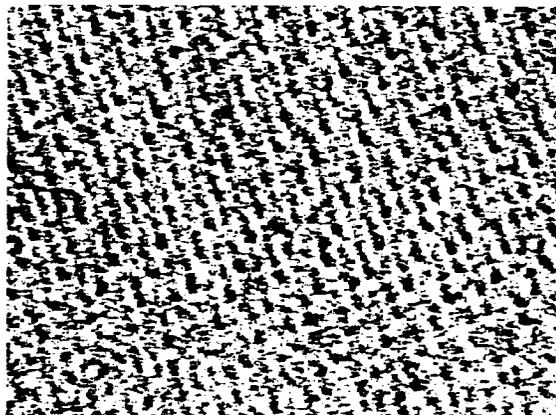


FIG. 44 - a) Image AFM du plan de contact bc du polypropylène syndiotactique déposé par cristallisation épitaxiale sur le p-terphenyl. Axe des chaînes orienté à une heure. Les hélices gauches, mieux visualisées, alternent avec les hélices droites. Dimensions de la zone observée : $120\text{Å} * 100\text{Å}$.

transformées peut être établie et le mécanisme de conversion analysé (cf. figure 46).

Dans les deux cas, les recherches sur l'épitaxie (cf. ci-dessous) ont permis de découvrir des substrats interactifs qui favorisent la croissance directe en phase stable et donc évitent les transitions cristal-cristal et les variations de dimensions qui y sont associées [365][339].

V. Grayer, S. Kopp, J.C. Wittmann, B. Lotz

9.2 Epitaxie et couches minces orientées

L'épitaxie constitue une méthode de choix pour élaborer des couches minces orientées de matériaux organiques ou de polymères cristallins. Par le biais d'interactions cristallographiques privilégiées, elle est capable de contrarier le développement de structures cristallines ou de morphologies "naturelles" parfois inadaptées. En raison de leur caractère "monocristallin", ces couches épitaxiées sont idéales pour les études de structure cristalline; les bicouches quant à elles permettent d'accéder aux mécanismes d'orientation et d'interaction. L'étude des propriétés physiques (op-

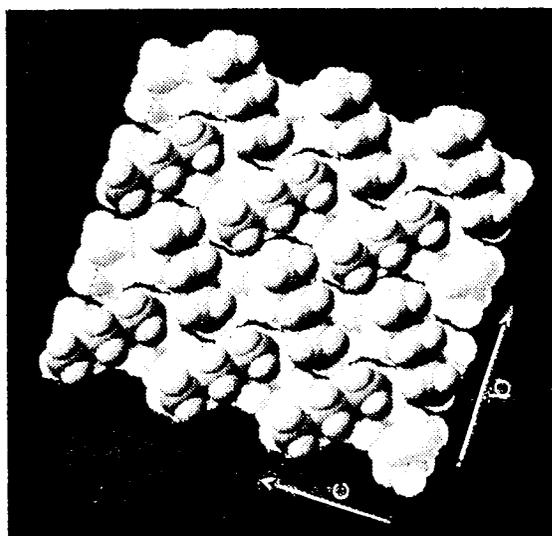


FIG. 45 - b) Modélisation de cette face de contact bc du sPP (groupe d'espace $Ibca$). Les séquences superficielles CH_3, CH_2, CH_3 visualisées par AFM sont assombries.

tiques, opto-électroniques) dépendant de l'orientation nécessite des couches plus grandes ($\gg cm^2$) obtenues soit sur des grands monocristaux de substrats minéraux ou organiques, soit sur des films minces orientés de PTPE formés par friction.

9.2.1 Polymorphisme cristallin induit par épitaxie

Le polymorphisme cristallin du poly(1-butène)(PBu1) est original, car les trois phases cristallines sont basées sur des conformations d'hélices différentes ($3_1, 11_3$ et 4_1). Ces trois formes ont été formées directement par cristallisation épitaxiale sur des substrats organiques. La distance inter-brins dans les hélices joue un rôle essentiel dans l'épitaxie, ce qui a permis, pour la première fois, de séparer et de reconnaître la chiralité des hélices de la forme I dans la face de contact [364][365] (collaboration: D. Dorset, Buffalo, USA). La structure cristalline de la forme III a été établie par cristallographie électronique grâce à l'exploitation combinée des monocristaux et des films épitaxiés [329]. Ces méthodes d'étude et de résolution des structures sont en principe généralisables à toutes les structures instables à l'étirement.

S. Kopp, J.C. Wittmann, B. Lotz

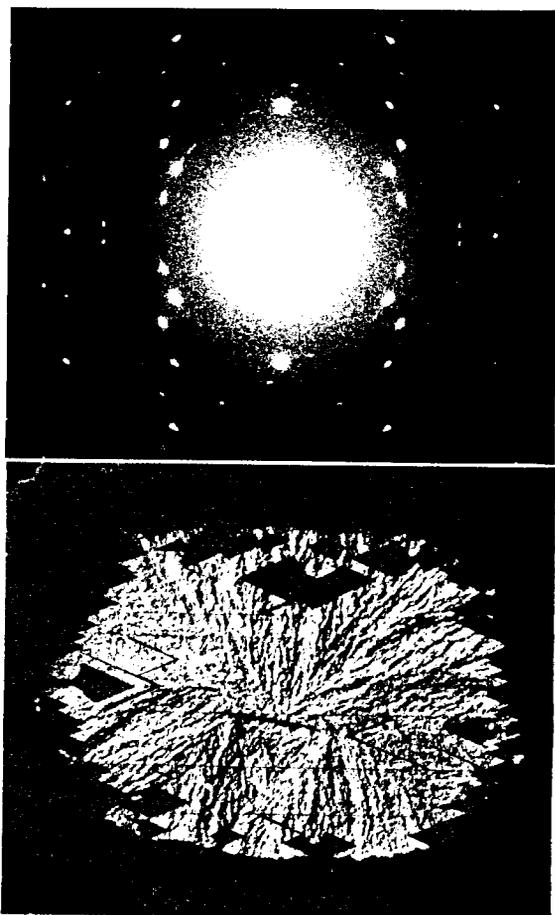


FIG. 46 - Cliché de diffraction et image en champ sombre d'un monocristal de POK en cours de transformation de la phase β (zones claires) en phase α (zones sombres)

9.2.2 Optique non linéaire et épitaxie

L'orientation par épitaxie et les propriétés de deux familles de composés dotées de propriétés d'optique non linéaire (ONL) sont étudiées : (i) les polydiacétylènes -ONL d'ordre 3-, polymères insaturés obtenus par polymérisation topochemique et (ii) les dérivés de l'acide barbiturique -ONL d'ordre 2-, récemment décrits par Kondo et al. L'étude de diacétylènes dissymétriques (substituants carbazolyl et phényl) ou éthyl uréthane) solubles et donc de manipulation aisée est en cours. Les travaux antérieurs sur l'orientation par épipolymérisation du poly(1,6-di(N-carbazolyl)2,4 hexadyne (p-DCH) sur le phtalate acide de potassium avaient conduit à la préparation de films de

qualité optique de quelques centaines de cm^2 , avec un rapport d'anisotropie (140) proche de celui des monocristaux [127] (collaboration : J. Le Moigne, IPCMS, F. Kajzar, CEA Saclay). Le même substrat permet d'accéder à des films monoorientés du p-méthylbenzal-1,3diméthylbarbiturique. Les images haute résolution [370] permettent d'aborder l'étude des défauts locaux et du mécanisme de nucléation-croissance des cristaux et d'optimiser la préparation des couches orientées.

A. Thierry

9.2.3 Substrats orientés et orientants de PTFE

La découverte des substrats de poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) déposés et orientés par simple friction sur un support lisse [30], a donné une nouvelle impulsion aux recherches sur les films minces, domaine où la technique de Langmuir-Blodgett a longtemps dominé mais a montré ses limites. Ces substrats de PTFE présentent une série d'avantages importants (facilité de mise en oeuvre, grande surface, structure quasi monocristalline, stabilité thermique ($T_m > 300^\circ\text{C}$), inertie chimique), mais ont une faible mouillabilité. Ces substrats induisent la croissance orientée de matériaux variés : polymères à chaîne linéaire (polyoléfines, polyesters, polyamides,...), copolymères séquencés ou greffés, molécules à chaînes courtes (paraffines, paraffines fluorées,...), cristaux liquides classiques smectiques ou nématiques ainsi que des corps organiques et notamment des composés aromatiques. Un effort important est consacré à la synthèse de films orientés de polymères par épipolymérisation (polymérisation simultanée ou subséquente à la vaporisation du monomère sous vide et condensation sur le PTFE) notamment du poly(p-xylylène) (PPX) et sur certains polydiacétylènes (poly(4-BCMU)). Le degré d'orientation est élevé, l'axe des chaînes étant parallèle à l'axe des chaînes de PTFE. Les mécanismes d'action du PTFE peuvent être soit une épitaxie vraie soit une grapho-épitaxie avec germination préférentielle le long des fibrilles. Ces recherches sont étendues aux couches de polymères frottées (rubbed polymer layers) utilisées couramment dans les systèmes d'affichage par cristaux liquides.

Les couches PTFE ont été utilisées pour la fabrication de nouveaux dispositifs pyroélectriques (contrat Brite-Euram BREU-0140C, brevet ICS-LCR/Thomson) (collaboration : J. Krüger, U. Sarrebrücken ; J.F. Legrand, Grenoble ; P. Alnot,

B. Servet, Thomson). Des films de copolymères P(VDF-TrFE) orientés sur PTFE possèdent des propriétés électriques nettement améliorées, répondant au cahier des charges. Les études en microscopie électronique confirment que l'orientation se maintient même au travers de films aussi épais que $10\mu\text{m}$ et ont mis en évidence une remarquable transition ferro/paraélectrique sous le faisceau des électrons. De nombreuses collaborations ont été engagées sur la structure des couches de PTFE elles-mêmes et sur l'élaboration de couches minces orientées de polymères ou copolymères conducteurs, cristaux-liquides, etc..., ou de corps organiques (ICS, CNRS Thiais, Allemagne, Angleterre, Belgique, Etats-Unis) [190], [184], [384].

L'originalité de la démarche dans le domaine de l'épitaxie et des films orientés réside dans (a) la recherche de substrats organiques ou polymères à structure bien définie et si possible monocristalline (b) l'utilisation de nombreuses techniques de préparation et d'étude souvent mises au point au laboratoire: évaporation-cracking, épipolymérisation, films minces bi-couches, etc... (c) l'analyse détaillée des interactions par diffraction des électrons, complétée récemment par l'AFM [408][415][414] [274] et la modélisation moléculaire.

S. Meyer, S. Kempf, J.C. Wittmann

9.3 Structure et propriétés des copolymères à blocs et des polymères cristaux liquides

L'effort de synthèse important dans le domaine des copolymères à blocs et cristaux-liquides se prolonge par des études structurales, morphologiques et de propriétés physiques caractérisées par une diversité d'approches et de nombreuses collaborations externes et internationales.

9.3.1 Copolymères à blocs

Structure, conformation et diagramme de phase de copolymères à blocs Compte tenu de la présence d'interfaces internes dans les polymères à blocs, la dynamique locale et la conformation moyenne des blocs devraient être différentes des homopolymères. La RMN du deutérium, très sensible à l'anisotropie de la diffusion orientationnelle, a été utilisée sur des monodomains lamellaires orientés de copolymères polystyrène-polybutadiène deutérié (collaboration: S. Valic, Zagreb; B. Deloche, Orsay; A. Skoulios, IPCMS). Les spectres obtenus démontrent un léger étirement des séquences

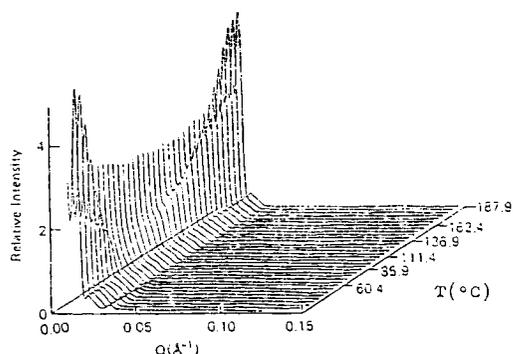


FIG. 47 - Courbes de diffusion (DXPA) d'un copolymère dibloc symétrique PSD-PBMA de masse moléculaire 99 000 aux températures indiquées: disparition, puis réapparition de la période lamellaire.

polybutadiène, comparable à celui de réseaux de polymères sous contrainte [418]. Par ailleurs, le comportement des copolymères à blocs aux interfaces des mélanges polymère-polymère est étudié dans le cadre d'une action incitative CNRS-NSF (coll. Hu et Koberstein, Univ. Connecticut, USA). Le seuil de rupture croît linéairement avec la densité de copolymère puis atteint un plateau, à saturation des interfaces en copolymère.

La structure lamellaire de copolymères diblocs poly(styrène deutérié-méthacrylate de butyle) a été étudiée par diffraction des rayons X au Stanford Synchrotron Lab. Une transition de phase jusqu'alors inconnue a pu être mise en évidence: au chauffage, la structure lamellaire disparaît d'abord (ce qui était connu) puis réapparaît à haute température avec des périodes lamellaires quasi identiques (collaboration: T. Russel, IBM San Jose; A.M. Mayes, MIT, USA) [401] (cf. figure 47).

Par analogie avec les mélanges de polymères, la première transition ordre-désordre devient donc une "Upper Critical Ordering Transition", la nouvelle transition étant une "Lower Critical Ordering Transition", de nature essentiellement entropique. Cette nouvelle transition dévoile un domaine du diagramme de phase qu'il faut explorer (en fonction de la masse, composition chimique et type de structure) et indique une variation inattendue car non monotone du paramètre d'interaction χ avec la température.

J.P. Lingelser, Y. Gallot

Copolymères précurseurs de films polymères conducteurs L'adjonction d'une séquence polystyrène permet de solubiliser le polyparaphénylène (PPP). Le passage par un copolymère soluble puis la pyrolyse de la séquence PS solubilisante -plus fragile que le PPP- permettent la mise en forme et une mise en oeuvre de ce dernier beaucoup plus versatile (e.g. sur des substrats isolants) que les méthodes classiques (synthèse de films de PPP par voie électrochimique, donc limitée aux substrats conducteurs). Les propriétés conductrices de ces films -après dopage par implantation ionique- sont en cours d'étude (coll. univ. Limoges) [374].

Morphologie en nids d'abeille Une morphologie poreuse exceptionnelle en nid d'abeille a été obtenue pour des films de copolymères polystyrène -polyparaphénylène (Pst-PPP), ainsi que pour des polystyrènes en étoile. Pour le Pst-PPP, cette morphologie est formée par évaporation en atmosphère humide de solutions dans le sulfure de carbone. Il s'agit d'une *superstructure* dont les dimensions caractéristiques (épaisseur des parois et taille des pores) sont largement supérieures aux dimensions moléculaires (voir figure 48 et dos de couverture de ce rapport). Cependant, le facteur déterminant semble être la géométrie compacte (étoile ou micelle globulaire) du polymère. L'impact des principaux paramètres expérimentaux (vitesse d'évaporation, condensation d'eau) et l'exploitation de cette morphologie pour optimiser la géométrie (et les propriétés!) des membranes sont en cours d'étude [425].

B. François, C. Mathis, G. Widawski, P. Mc Neillis, Coll. M. Rawiso, J. Lang, J.C. Wittmann

9.3.2 Polymères cristaux liquides

Les voies explorées dans ce domaine visent à contrôler l'organisation cristalline et liquide cristalline à travers la maîtrise de la chimie et de la stéréochimie des squelettes macromoléculaires. Elles impliquent une chimie difficile compte tenu de la réactivité des composants et des contraintes de la polymérisation.

Polymères cristaux liquides en peigne : effet de la stéréoconfiguration Pour des raisons de difficulté de synthèse, l'effet de la stéréorégularité sur l'organisation liquide-cristalline a été peu étudié. La synthèse et l'étude structurale de polymères en peigne à squelette polyméthacrylate de taux de syndiotacticité variable

a démontré l'importance de ce paramètre : au delà d'un taux de syndiotacticité assez élevé, l'organisation passe de liquide-cristalline à cristalline. (Thèse C. Chovino).

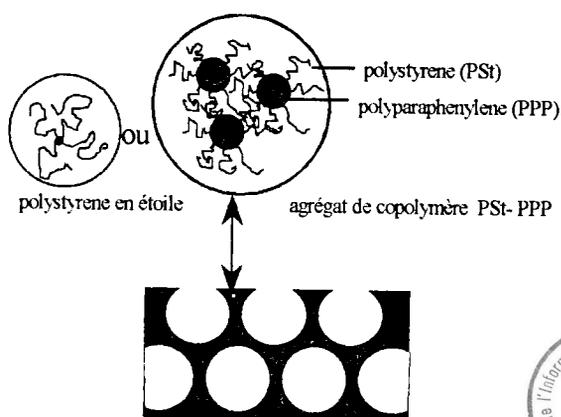
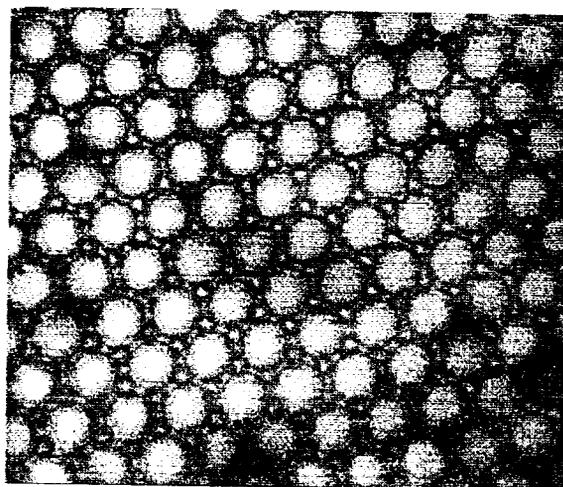


FIG. 48 - Photomicrographie d'un film de copolymère PS-PPP possédant une morphologie poreuse en nid d'abeille et coupe schématique de la structure (diamètre des pores : $\sim 5\mu\text{m}$)

Polysels cristaux liquides : pouvoir smectogène des groupes ioniques Nous avons proposé un nouveau type de polymères L.C. à organisations smectiques variées, les polysels poly(4-vinylpyridinium) alkylés par des groupes mésogènes [99]. Pour confirmer le pouvoir smectogène et homéotrope des groupes ioniques, trois approches originales ont été étudiées (collaboration : P. Masson, IPCMS). On montre ainsi que :

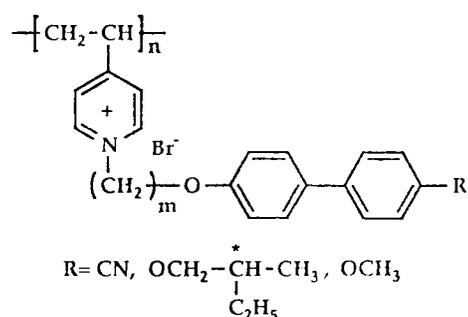


FIG. 49 -

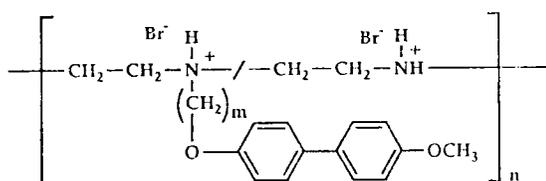


FIG. 50 -

• quelle que soit la nature du groupe mésogène (méthoxy-, cyano-, ou isobutoxy- biphenyle), les polymères à squelette poly(vinylpyridinium) forment des organisations smectiques monocouches non chirales (*C. Chovino*) (cf. figure 49)

• les groupes pyridium-mésogènes greffés sur un squelette polysiloxane (contrat CEE) conduisent aussi à des organisations liquide-cristallines smectiques [351].

• un squelette poly(éthylèneimine) greffé de groupes mésogènes conduit à des polyamines tertiaires cristallines.

La quaternisation de ces polymères par un acide ou un groupe méthyle engendre des structures liquide-cristallines smectiques [381](cf. figure 50) L'étude de ces structures originales est poursuivie dans plusieurs directions afin d'exploiter leurs propriétés potentielles de conduction, d'homéotropie et de ferroélectricité. Nous cherchons en particulier, (i) à obtenir des matériaux de bas T_g et transition liquide-cristalline basse (par voie chimique) et (ii) à orienter ces systèmes : multicouches Langmuir-Blodgett (Coll. univ. Mainz, Dr. Seitz) ou par épitaxie (coll. J.C. Wittmann).

Ph. Gramain, Y. Frère, A. Ikker, P. Masson (IPCMS) et C. Chovino

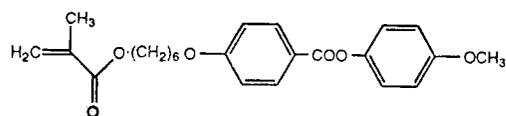


FIG. 51 -

Polymérisation anionique de monomères thermotropes L'étude de la polymérisation anionique de monomères thermotropes [155] trouve son intérêt dans la possibilité de synthèse de polymères cristaux-liquides à architecture contrôlée. Ces polymérisations sont délicates car les monomères contiennent souvent des groupes incompatibles avec la polymérisation anionique. Le méthacrylate de 6-[4-(4 méthoxyphénoxy-carbonyl)phénoxy] hexyle a pu être polymérisé par voie anionique ($M_w = 10000$ à $20000g/mole$) avec une polymolécularité faible ($M_w/M_n = 1, 2$) (cf. figure 51).

L'étude comparée des diagrammes de phase des échantillons obtenus par polymérisation anionique et radicalaire a mis en évidence une différence de comportement à l'état solide (organisation des phases) et l'influence de la tacticité. La synthèse de copolymères blocs associant des séquences mésogènes à des séquences polyvinyliques est désormais envisageable.

P. Lutz

9.4 Propriétés mécaniques des polymères à l'état solide: Défauts, déformation, endommagement, et rupture

La complexité de la réponse mécanique des polymères tient à l'hétérogénéité à l'échelle mésoscopique du matériau, à la réponse fortement non linéaire, aux couplages avec la température, et finalement au fait que la structure même du polymère évolue sous l'effet de la déformation, la perturbation induite par la mesure faisant ainsi partie intégrante de la propriété mesurée. Les propriétés dépendent autant des défauts que de la microstructure.

9.4.1 Polymères amorphes vitreux

Dans ce cas, le sommet du défaut est une craquelure de structure fibrillaire, dont nous pouvons mesurer le profil grâce à notre technique interférométrique, in situ en temps réel pendant la

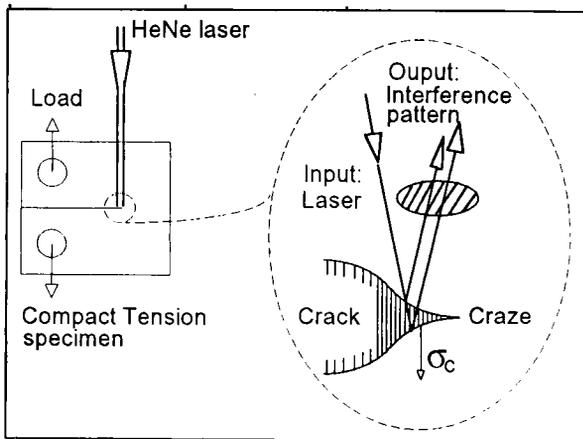


FIG. 52 - Interférogramme d'une craquelure

croissance du défaut sous contrainte (cf. figure 52). Notre apport conceptuel a été d'introduire la notion de durée de vie microscopique des fibrilles de la craquelure. Cela nous permet d'interpréter les résultats en terme d'énergie et de volume d'activation permettant de préciser les mouvements moléculaires mis en jeu pendant la déformation. Ces concepts ont été utilisés pour modéliser la rupture dans des gaz non inertes, dans les liquides [404], etc..., afin de rationaliser des comportements paraissant auparavant disparates.

9.4.2 Polymères à deux phases

La bonne tenue mécanique des polymères est en général obtenue en y introduisant une seconde phase élastomère à l'échelle mésoscopique (du nm au mm), agissant comme des défauts, permettant d'augmenter l'énergie consommée par l'endommagement de la microstructure sous l'effet de la grande déformation. Nous utilisons diverses sondes (raideur locale, diffusion de la lumière, volumétrie, microscopie à balayage in situ) pour estimer l'évolution de la microstructure, en fonction de la loi de comportement contrainte - déformation $\sigma(\epsilon)$. Nous avons exprimé les interactions entre particules [96] et les mécanismes en terme de processus activé par la contrainte et la température pour localiser la partie endommagée de la microstructure dans la peau des particules coeur-peau du PMMA choc.

9.4.3 Sommet de fissure réel

Lorsque les volets microscopiques précédents sont clairement établis pour un matériau, la mécanique permet de prévoir l'instabilité d'une structure macroscopique soumise à une contrainte

et fissurée. Nous mesurons, modélisons par un calcul analytique ou numérique les champs macroscopiques de contrainte au sommet d'une fissure en tenant compte des propriétés réelles du matériau. Les phénomènes d'instabilité sont très rapides et il faut accéder aux temps courts (la micro seconde) pendant la mesure. Nous avons montré que les mesures classiques de tenue au choc sont sans signification intrinsèque pour les polymères.

R. Schirrer, C. Fond, R. Piza

10 Propriétés électriques et magnétiques des polymères et des matériaux moléculaires

Parmi les matériaux de fonction, ceux présentant des propriétés de transport originales jouent un rôle prépondérant, en particulier si elles sont associées à des structures ou des phases originales. Ce sont des systèmes susceptibles de présenter soit des comportements métalliques ou supraconducteurs par intercalation comme les polymères conducteurs ou les fullérènes, soit des propriétés de semiconduction intrinsèques, soit encore de permettre la conduction ionique comme les électrolytes polymères. Ces propriétés se reflètent également dans des comportements magnétiques complexes. Ces études de systèmes étendus d'électrons π débouchent naturellement sur le magnétisme moléculaire.

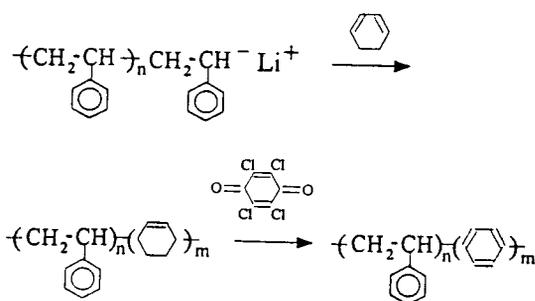


FIG. 53 -

10.1 Polymères conjugués

Mots-clé :

photoluminescence - électroluminescence - polyparaphénylène - nanodomains - polymérisation oxydative - polyhétérocycles conjugués - copolymères - structure micellaire - absorbants hyperfréquences - composites - polyacétylène - polyparaphénylène - agrégats - micelles - diffusion des neutrons, de la lumière - rayons X - démixtion

La synthèse de copolymères en blocs bien définis et associant une séquence conductrice à un polymère traditionnel vise d'une part la solubilisation des systèmes conjugués et leur organisation en nanodomains dispersés dans des matrices isolantes, d'autre part l'influence de ces structures divisées sur les propriétés physiques telles que les conductivités électriques (en particulier en haute fréquence) [20],[39],[252].

Deux

systèmes complémentaires ont été synthétisés par

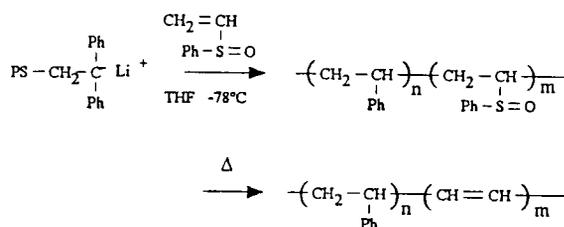


FIG. 54 -

voie anionique et développés: des copolymères *polystyrène - polyparaphénylène* (PS-PPP) [7] (cf. figure 53) et *polystyrène - polyacétylène* (PS-PA) [107],[108],[257],[200] (cf. figure 54).

Une caractéristique générale de ces copolymères est l'association des séquences conjuguées en solution ou à l'état solide pour former des agrégats de type micelle dont les séquences conjuguées forment le coeur. Pour PS-PPP ce coeur est cristallin. La taille des micelles, sensiblement sphériques, est comprise entre 60 et 150 Å. Cette taille augmente après dopage n ou p comme cela a été montré par diffusion de neutrons. Pour PS-PA une structure de type disque a été établie pour les agrégats à partir de la conformation étirée des chaînes PS de la couronne. Ce confinement disparaît aux températures plus élevées ou sous l'effet du dopage (collaboration J.P. Aimé, Université de Bordeaux)[130],[53],[138] (cf. figure 55).

L'étude des propriétés de photo- et d'électroluminescence des polymères conjugués est soutenue par les applications potentielles dans les diodes lumineuses et les écrans plats. En collaboration avec L. Zuppiroli, Ecole Polytechnique Fédérale de

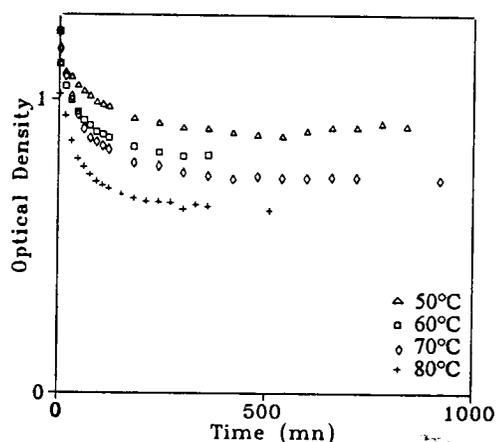


FIG. 55 - Un phénomène de démixtion a été mis en évidence : une fraction du copolymère PS-PA migre vers l'interface liquide/gaz lorsque l'on chauffe la solution. Ceci se traduit par une diminution de la densité optique en solution comme illustré dans la figure ci-contre. Ce phénomène parfaitement réversible, observé dans différents solvants a été attribué à un processus de type tensioactif

Lausanne, il a été montré que les films obtenus à partir de solutions de ces mêmes copolymères (PS-PPP) sont photoluminescents avec émission dans le bleu et que l'état de très grande dispersion augmente d'un facteur 30 le rendement de la photoluminescence du PPP. Les problèmes actuels concernent la dégradation qui limite la tenue de ces dispositifs dans le temps.

Les polymères conducteurs basés sur les hétérocycles tels que les polypyrroles et les polythiophènes permettent d'obtenir des matériaux dotés d'une bonne stabilité dans le temps grâce aux progrès récents dans le choix des dopants. Ils sont donc à la base de nouveaux matériaux composites formés par leur dispersion dans une matrice isolante ou leur dépôt sur divers supports. Cette recherche est motivée par des applications dans le domaine de l'absorption des ondes électromagnétiques en collaboration avec J.P. Parneix, Ecole Normale Supérieure de Physique à Talence. Les copolymères synthétisés possèdent une séquence solubilisante (*polystyrène*) et une séquence conjuguée soit insoluble (*polythiophène*) soit soluble (*polyhexylthiophène*) [101],[189]. Les copolymères PS-PT obtenus ont une structure micellaire et leur réponse électrique en fonction de la fréquence

montre qu'ils sont utilisables pour les applications citées. Des composites *polypyrrole-polyuréthanes* obtenus par polymérisation oxydante du *pyrrole* par des agents tels que les sulfonates ferriques a permis un gain important dans leur stabilité. Celle-ci permet d'envisager leur utilisation comme blindage électromagnétique (Contrat industriel).

Par ailleurs dans le cadre de l'étude de la stabilité au vieillissement en présence d'oxygène et au rayonnement γ des polymères, la dégradation rapide (quelques heures) du *polyphénylacétylène*, polymère conjugué, a été étudiée en collaboration avec J. Sedlacek, de l'Université de Prague [269],[303],[341]. Pour les polymères saturés on observe soit une dégradation (*poly- α -méthylstyrène* ou *polyméthacrylate de méthyle*) soit une réticulation (PS) [283].

B. César, B. François, Z. Gallot, C. Mathis, P. Mc Neillis, R. Nuffer, T. Olinga, P. Petit, R. Rawiso, D. Reibel, G. Widawski

10.2 Fullerènes

Mots-clé: fullerènes - C_{60} - intercalation - supraconducteur - métal - isolant - équilibre singulet-triplet - transition de phase - polymères - RPE pulsée - réduction - organo-métalliques - greffage - étoiles

La LUMO du C_{60} étant dégénérée six fois, une grande variété de composés peuvent être obtenus en changeant la stoechiométrie du système ou en formant des alliages. Les composés d'intercalation du C_{60} présentent tous un ou plusieurs systèmes paramagnétiques. Leurs propriétés sont remarquables: comportement métallique, supraconductivité, transitions magnétiques, équilibre bas spin - haut spin. Nos recherches portent d'une part sur les propriétés magnétiques des différents composés et d'autre part sur la "réduction par voie chimique" du C_{60} en utilisant notre expérience dans le dopage de type n des polymères conjugués par des composés organo-alcalins en solution.

L'étude magnétique des composés standards a été entreprise en collaboration avec K. Holczer, université de Californie à Los Angeles, J. E. Fischer, Université de Pennsylvanie et H. Alloul, Université d'Orsay. Qu'il s'agisse des composés supraconducteurs (K_3C_{60} et Rb_3C_{60}) ou conducteurs métalliques (K_1C_{60} et Rb_1C_{60}) on se heurte toujours à des agrégations de phases aboutissant à la présence d'"impuretés". L'étude par RPE permet d'étudier ces impuretés M_1C_{60} dans M_3C_{60}

ou M_3C_{60} dans M_1C_{60} et d'en tirer parti pour préciser le comportement des différentes phases. Par exemple, alors que K_3C_{60} est un système π métallique standard, les propriétés de Rb_3C_{60} sont dominées par la diffusion spin-orbite. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'étude de Rb_1C_{60} présent dans un composé presque entièrement constitué de Rb_3C_{60} . Le spectre de Rb_1C_{60} étant relativement étroit (quelques gauss) et très intense, il est possible d'en étudier les propriétés magnétiques. Cependant ce système cfc à haute température ($T > 420K$) et caractérisé par une susceptibilité de Curie devient diamagnétique en restant cfc s'il est trempé et orthorhombique s'il est refroidi lentement. C'est évidemment cette dernière phase qui nous a intéressé, ce système étant métallique 1D jusqu'à 45 K, température à laquelle une transition de Peierls vers un système d'ondes de densité de spin apparaît. Nous avons pu éliminer la phase supra (Rb_3C_{60}) par un traitement thermique et donc observer les propriétés intrinsèques du métal unidimensionnel, par RPE continue et pulsée. Ses propriétés magnétiques révèlent un métal 1D fortement corrélé dont la diffusion électron-électron est à l'origine de la conduction.

D'autres phases, isolantes, ont également été caractérisées: C_{60} , Na_2C_{60} et K_4C_{60} . Sur ces deux derniers systèmes on a montré que l'équilibre singulet-triplet est directement lié à la population des phonons intra C_{60} .

La possibilité d'étudier les électrons de conduction de ces systèmes par le biais de leur spin est un avantage, puisque l'on peut travailler sur des poudres de micro particules. Un effort certain reste donc à faire en ce qui concerne les systèmes métalliques. Nous envisageons des études sur d'autres composés tels que $Na_xA_{3-x}C_{60}$ ($x=1,2$; $A=K, Rb$), Métalliques à haute température et supra à basse température, afin de tenter d'établir l'origine de la supraconductivité dans ces métaux donc d'utiliser le magnétisme pour la compréhension des diagrammes de phase.

La réduction par voie chimique (transfert d'électrons à partir d'ion-radicaux) permet à la fois de contrôler le taux de réduction du C_{60} et de varier la nature chimique des cations insérés. Elle présente l'avantage de permettre l'incorporation d'alcalins à point d'ébullition élevé (lithium) ou de cations organiques (cf. figure 56). Ces échantillons ont été étudiés par RPE, RMN (P. Bernier, Université de Montpellier) et analysés par spectroscopie Raman (S. Lefrant, Institut des Matériaux de Nantes) [225].

Lorsque le réducteur utilisé est un composé carbanionique, il y a addition du carbanion sur

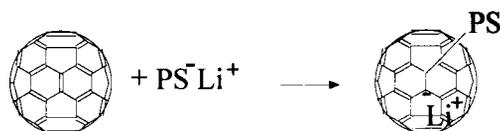


FIG. 56 -

une des doubles liaisons du fullerène. Des greffons, moléculaires ou macromoléculaires, ont été ainsi fixés au C_{60} . Il est cependant nécessaire de mieux comprendre le mécanisme de cette addition sur le C_{60} afin de pouvoir contrôler le nombre de greffons et varier leur nature chimique.

J.-J. André, C. Mathis, P. Petit, D. Reibel,
J. Robert

10.3 Electrolytes polymères

Mots-clé: *electrolyte solide - batterie - stabilité dimensionnelle - conductivité ionique - polymérisation cationique - réseaux*

L'intérêt des systèmes "électrolytes solides" à base de mélanges de polymères et de sels de lithium est lié essentiellement à leur utilisation potentielle dans les batteries "tout solide", rechargeables et à haute densité d'énergie. Trois axes de recherches ont été explorés:

- la préparation d'un nouveau polymère solvant du sel de lithium, qui soit amorphe à l'ambiante, seule la phase amorphe étant conductrice
- l'obtention de ce polymère sous forme de réseau tridimensionnel (recherche de la stabilité dimensionnelle)
- le greffage chimique de l'anion du sel de lithium au polymère, de façon à obtenir une conductivité purement cationique.

Le poly(tétraoxa-1,3,6,9-cycloundécane) ou polyTGF combine plusieurs propriétés essentielles: bonne capacité de solvation des cations Li^+ , grande mobilité de chaîne, absence de cristallinité à des températures supérieures à $+5^\circ C$. Des polyTGF téléchéliques $H[OCH_2(OCH_2CH_2)_n]_p-OH$ ont été préparés et transformés en une série de réseaux polyuréthane tridimensionnels, à densité de réticulation variable [258]. La dissolution de sels de lithium ($LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$) dans les réseaux polyTGF permet d'obtenir un électrolyte performant aux températures comprises entre l'ambiante et $5^\circ C$.

Une conductivité purement cationique permet d'éviter des phénomènes parasites tels que la formation d'une couche de passivation. Notre démarche consiste à fixer des sels très dissociables de type $-CF_2 - SO_3^- Li^+$, sur un réseau polymère. Une stratégie, élaborée à partir de l'éther vinylique perfluoré $CF_2 = CF - O - CF_2CF_2(CF_3) - O - CF_2CF_2 - SO_2F$, nous a permis de préparer une molécule difonctionnelle $HO - [CH_2CH_2O]_n - CH_2CH_2SCF_2CHFOCF_2 - CF_2(CF_3)O - CF_2CF_2 - SO_2F$ que nous avons incorporé par son extrémité hydroxyle à des réseaux à base de polyoxyéthylène glycol et de polyTGF et hydrolysée en groupements $-CF_2 - SO_3^- Li^+$. L'étude conductimétrique de ces systèmes est actuellement en cours.

S. Bayouhd, E. Caselles, L. Reibel

10.4 Semiconducteurs moléculaires

Mots-clé: *semi-conducteur moléculaire - oxymétrie - courbes épitaxiée - couche orienté - interface polymère - basse dimensionnalité*

La phthalocyanine de lithium est le premier représentant de semiconducteur moléculaire à larges bandes et bande interdite étroite. Dans les monocristaux, un fort couplage magnétique entre les spins de ces radicaux avec celui de l'oxygène diffusant dans les canaux de la structure X, a permis de mettre en évidence l'importance des défauts. Les applications éventuelles de ce type de composé nécessitent la réalisation de couches minces organisées ou la synthèse de dérivés mésogènes. Dans les couches minces, les mésophases et les dispositifs électroniques, le désordre joue un rôle important et est responsable d'états localisés qui dans la plupart des cas limitent les propriétés de transport. En collaboration avec J. Simon, ESPCI Paris, notre effort a porté principalement d'une part sur l'obtention et l'étude de couches minces de PcLi et d'autre part sur l'étude de dérivés radicalaires mésogènes: s-PcCu, s-PcLi, ...

Nous avons obtenu des couches minces par évaporation sous vide sur des substrats divers: mica clivé, quartz, polytétrafluoroéthylène (PTFE) orienté ou étiré. Les couches minces obtenues sont stables sur plusieurs mois. Des études conjuguées de microscopie électronique, RPE et conductivité hyperfréquence ont été entreprises sur des films de 20 à 2000 Å et ont permis de mettre en évidence l'existence de phases organisées dépendant des conditions de préparation et surtout de la nature du substrat

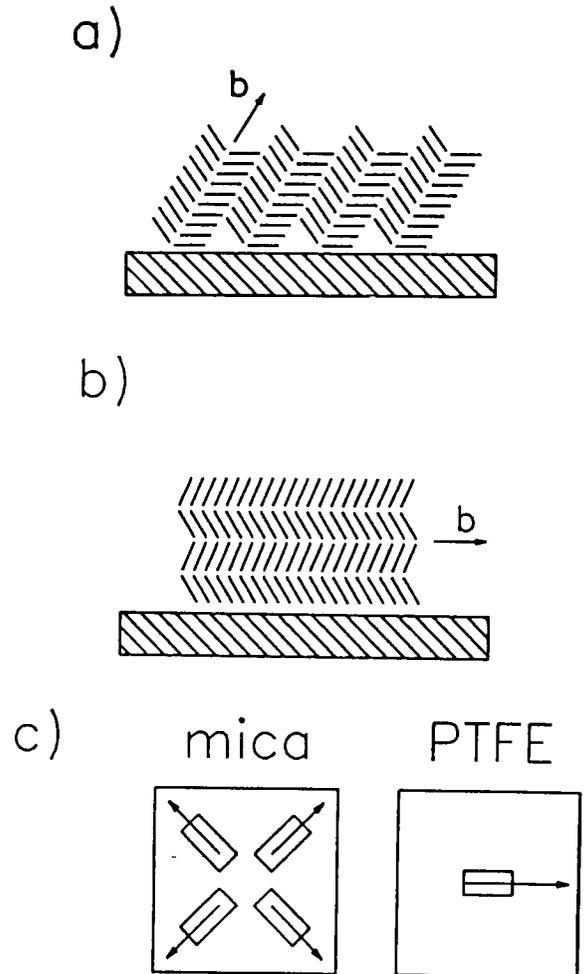


FIG. 57 - Empilements de PcLi sur différents substrats: a) mica pour une température de substrat T_s supérieure à 420K; b) PTFE; l'orientation des empilements sur les films est montrée sur c) avec indication de l'axe b (sur mica) ou sa projection (sous mica)

(mica ou téflon) (cf. figure 57). Dans les deux cas la structure cristalline observée est différente de celle présentée par les monocristaux et est isomorphe de la structure α de PcPt. Sur cette structure toutes les caractéristiques des systèmes de basse dimension sont observées [289],[422].

L'un des objectifs est de suivre le passage des propriétés localisées 3D de quelques molécules aux propriétés délocalisées 1D du produit massif. Sur des films de 50\AA , les propriétés 1D sont encore observées et des couches encore plus minces doivent être étudiées. De plus on va mettre à profit la réalisation de couches minces orientées sur un film de polymère isolant pour la réalisation de composants (collaboration G. Guillaud, UCB Lyon).

Sur les dérivés mésogènes de la Pc on a pu montrer l'existence d'ordre à plus ou moins longue distance (de quelques unités moléculaires à une centaine d' \AA) mais le désordre est toujours trop important pour que la phase résistive des chaînes paraffiniques ne soit plus l'étape limitante de la conduction [343] [344].

J.-J. André, M. Bernard, A. Bieber,
C. Hauptmann, B. Lotz, H. Wachtel,
J.C. Wittmann

10.5 Magnétisme moléculaire

Mots-clé: matériaux moléculaires magnétiques - résonance paramagnétique électronique - radicaux - polyradicaux - complexes de cuivre - dynamique de spin - interaction d'échange - interaction dipolaire - calculs semi-empiriques

L'intérêt principal est fondamental: "Pourquoi et comment des interactions magnétiques intra- (polyradicaux) et inter-moléculaires peuvent s'établir dans un matériau moléculaire?" Notre travail porte sur différents matériaux:

i) mono- et bi-radicaux π : dérivés de nitronyl nitroxyde et iminonitroxyde [280],[431],[423]

ii) complexes du cuivre(II) avec ligands iminonitroxyde.

L'étude des propriétés magnétiques de monocristaux radicalaires, bénéficie d'un support financier du NEDO (MITI Japon). Il est particulièrement important de déterminer les rôles respectifs du couplage d'échange et du couplage dipolaire. Pour cela nous avons entrepris l'étude i) du rôle du substituant dans les propriétés magnétiques des dérivés $p-R$ - phenylnitronylnitroxyde ($R = PNN$: $R = NO_2, CN, CF_3, Cl, I$) et ii) de sa position dans les dérivés hydroxylés $OH - PNN$ (OH

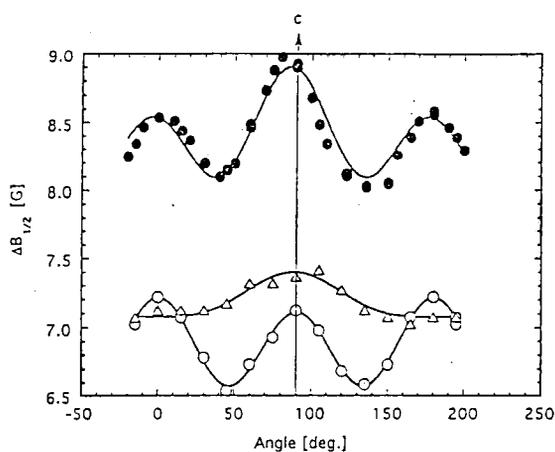
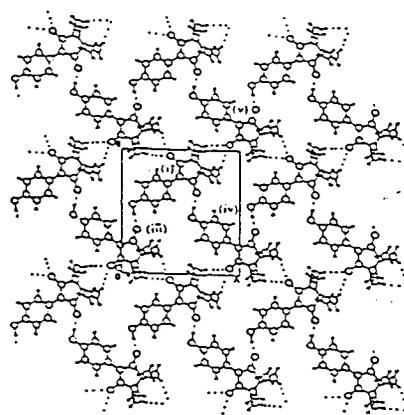


FIG. 58 - 4-OH-PNN: réseau 2D de liaisons hydrogène dans le plan (a,b) (haut); comportement de l'anisotropie de la largeur de raie à mi-hauteur du spectre d'absorption RPE dans un plan orthogonal (a-b,c) (bas)

situé en positions 2, 3, 4, 3-5 sur le noyau phényle). [Collaborations avec le groupe de M. Kinoshita de l'ISSP de Tokyo pour i) et le groupe de J. Veciana de l'ICMAB de Barcelone pour ii)]. Nous avons montré en particulier que les liaisons hydrogène peuvent transmettre les interactions magnétiques (cf. figure 58).

Dans le domaine des polyradicaux, nous étudions des oligomères dont le lien entre monomères est formé de liaisons diacétyléniques [collaboration avec J. Le Moigne IPCMS dans une action Chimie COST-D4 de la CEE]. Il faut noter la récente mise en évidence dans un biradical de l'efficacité de la conjugaison entre deux radicaux situés à plus de 20\AA l'un de l'autre (cf. figure 59).

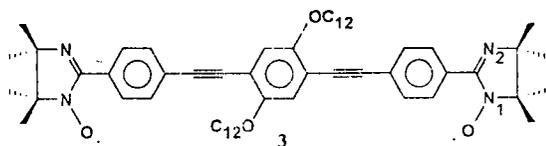


FIG. 59 -

Les résultats discutés ci-dessus sont étroitement associés à des calculs semi-empiriques qui permettent de confirmer le rôle des liaisons hydrogène et surtout de ces interactions magnétiques à très longues distances qui sont très probablement liées à la polarisation de spin.

La dernière classe de matériaux étudiée, amas organo-métalliques Cu(II)-iminonitroxyde, présente des transitions de spin analogues aux transitions haut spin - bas spin observées dans les systèmes à base de Fe ou de Co [collaboration P. Rey du DRF/CEN Grenoble]. Notre travail permet de caractériser la phase "bas spin" à basse température (géométrie locale autour du spin porté par Cu(II)).

L'acquisition prochaine d'un équipement permettant les études aux plus basses températures jusqu'à 2K, devrait nous permettre de discerner beaucoup plus clairement les effets de l'échange magnétique, par exemple: influence de l'ordre magnétique à courte distance dans des systèmes de basse dimensionalité, multiplicité de spin de l'état fondamental dans les biradicaux, ...

J.-J. André, A. Bieber, J.-L. Stanger, Ph. Turek

11 Génie des procédés: Elaboration, mise en forme et propriétés des matériaux polymères.

Ce thème regroupe plusieurs activités relatives à l'étude des procédés: La première concerne les procédés de synthèse de polymères en milieu condensé. Ceux ci font intervenir non seulement les processus réactionnels classiques mais également des phénomènes de diffusion des espèces réactives. La deuxième concerne l'étude de la rhéologie des polymères à l'état liquide. Elle comporte d'une part une approche moléculaire de l'écoulement des polymères et d'autre part une étude fondamentale de la rhéologie des systèmes biphasiques, indispensable pour la compréhension de la chimie à l'état condensé. La troisième concerne les procédés de mise en forme des polymères, la réalisation d'un pilote de fabrication de fibres optiques en polymère d'une part et, d'autre part, le contrôle en ligne des procédés de mise en forme. L'ensemble de ces activités est sous-tendu par la modélisation de l'ensemble des phénomènes étudiés.

11.1 Extrusion réactive: Compatibilisation in situ des mélanges de polymères: Cas du sulfure de polyphénylène (PPS).

Mots clés: polysulfure de phénylène, élastomère acrylique, extrusion réactive, greffage interfacial, réticulation, résistance à l'impact.

Commercialisé depuis 1973, le polysulfure de phénylène (PPS) est un polymère thermoplastique semi-cristallin de haut module. Son caractère thermostable allié d'excellentes propriétés chimiques et électriques en font un matériau dit de "hautes performances". Malheureusement, le PPS souffrait d'une résistance à l'impact médiocre qui le limitait dans de nombreuses applications, tout particulièrement dans le domaine de l'automobile.

Pour obtenir des mélanges à base de PP présentant une résistance à l'impact améliorée, nous avons retenu une démarche classique, qui consiste à disperser dans la matrice thermostable une phase amortissante, de préférence élastomère. Cependant, la préparation de tels mélanges devait se faire selon un procédé continu d'extrusion réactive, en une seule étape. La cohésion entre la matrice et les nodules étant indispensable pour un bon renforcement, il convenait de stabiliser *in situ* ces mélanges en créant à l'interface matrice-nodule un copolymère amphiphile. L'étude préliminaire avait pour objectif essentiel le choix du polymère élastomère, potentiellement réactif et capable de résister aux températures élevées de transformation du PPS (plus de 300°C). Très vite, il est ap-

paru que le comportement du polymère thermostable était favorablement modifié par la dispersion d'une faible quantité (10 à 20% en poids) d'un élastomère acrylique fonctionnalisé (type "Lotader" d'ELF ATOCHEM). En effet, les formulations ainsi préparées présentent une résistance à l'impact et une elongation à la rupture nettement plus élevées. Dans un deuxième temps, nous avons réticulé les nodules d'élastomères pendant l'étape d'extrusion, le but recherché étant de figer les morphologies et d'améliorer les tenues thermiques et chimiques de nos mélanges. Pour cela nous avons dispersé dans la matrice thermostable deux élastomères acryliques co-réactifs: l'un époxydé, l'autre anhydridé. Les études réalisées sur un malaxeur discontinu et sur une extrudeuse bi-vis ont permis de mettre en évidence que l'obtention d'une morphologie fine et régulière passe par l'addition en différé de l'un des deux élastomères (de préférence le copolymère anhydridé). Ultérieurement, nous avons réussi à réduire le nombre de constituants du système hétérophasique, en privilégiant l'utilisation du "Lotader" époxydé, associé à la réactivité d'une micromolécule polyfonctionnelle (anhydride cyclique insaturé). Ce réactif diffuse très facilement dans le mélange fondu et contribue successivement à la réaction de greffage interpolymère et la réticulation des nodules élastomères, comme le prouvent indirectement l'abaissement de la taille des nodules (moins d'un micromètre), la cohésion finale du matériau (excellentes propriétés mécaniques) et la résistance aux solvants. Pour accéder à une meilleure compréhension des phénomènes fondamentaux qui régissent les réactions de greffage interfacial et de réticulation nodulaire, nous avons engagé

une étude des réactivités réciproques entre anhydrides saturés et insaturés vis-à-vis des thiophénols et thiophénates, dans des conditions expérimentales voisines de l'état fondu. L'analyse des produits de réaction, par RMN, CCM, CPG et spectrométrie de masse, montre que le greffage résulte souvent d'une modification des extrémités de chaîne du PPS par addition sur la double liaison de l'anhydride *insaturé*. Les espèces cycliques terminales ainsi créées sont plus réactives vis-à-vis des groupements époxydés du "Lotader". L'abaissement complémentaire de la tension interfaciale, résultant d'un greffage performant, se traduit par une très fine dispersion du copolymère élastomère qui semble également bénéficier d'une réticulation plus importante, liée la présence de la micromolécule co-réactive. L'ensemble de étude confirme le potentiel de l'extrusion réactive pour une préparation en une seule étape d'un mélange stabilisé et cohésif de polymères immiscibles. Cependant, la reproductibilité des caractéristiques d'un matériau performant passe obligatoirement par la maîtrise de tous les paramètres importants, tant du point de vue de la chimie que du génie des procédés.

R. Mestanza, M. Lambla

11.2 Modélisation de l'extrudeuse en tant que réacteur chimique continu

L'utilisation d'une extrudeuse en tant que réacteur chimique présente un très grand intérêt aussi bien d'un point de vue fondamental qu'appliqué. Le déroulement d'une réaction chimique dans un tel réacteur continu est régi non seulement par les paramètres chimiques classiques (nature et concentration des espèces réactives, température, catalyseur, ...) mais aussi par les structures microscopiques (échelle et intensité de ségrégation des différentes phases). Notre objectif ultime est de prévoir l'avancement chimique le long de l'extrudeuse à partir de la cinétique, de la distribution des temps de séjour et de l'état du micro-mélange.

11.2.1 Modélisation de la distribution des temps de séjours (DTS) dans une extrudeuse bi-vis :

La DTS est très importante pour les réacteurs chimiques continus, car elle caractérise l'aspect temporel des phénomènes chimiques et de transport. Ainsi, la modélisation d'une extrudeuse en tant que réacteur chimique nécessite avant tout

une connaissance précise de la DTS, qui jusqu'ici était fondée soit sur le calcul des profils de vitesses théoriques, soit sur la combinaison des réacteurs idéaux (réacteur à écoulement piston et réacteur parfaitement agité). Cependant, la quasi-totalité des modèles proposés dans la littérature est semi-quantitative, quelle que soit l'approche adoptée. Cette situation est due à la complexité des écoulements évolutifs dans une extrudeuse bi-vis, notamment dans la zone où se situent les éléments malaxeurs, par exemple. Afin de surmonter cette difficulté, nous avons développé une nouvelle approche en nous basant sur des notions de statistique. Le modèle proposé permet de prévoir la DTS avec une bonne précision pour une extrudeuse bi-vis contrarotative [198].

11.2.2 Modélisation de l'extrudeuse en tant que réacteur chimique continu :

Compte tenu de la complexité des phénomènes de transport dans une extrudeuse, nous avons retenu un système chimique homogène composé d'une petite molécule réactive (acide naphthylacétique) et d'un polymère époxydé dont la viscosité et la température d'extrusion sont relativement faibles. La modélisation du micro-mélange de l'extrudeuse a été fondée d'une part sur le modèle classique de dispersion (Aris et Taylor) et d'autre part sur une combinaison de ce modèle avec une cascade des réacteurs parfaitement agités (Danckwerts). Cette seconde approche permet de prévoir l'avancement de la réaction avec une excellente précision, alors que le modèle de dispersion seul fournit des résultats moins fiables. La modélisation de la DTS dans les extrudeuses bi-vis corotatives et leur comportement en tant que réacteur chimique vis-à-vis des systèmes *hétérogènes* font partie intégrante de nos études actuelles. Comme la réaction chimique entre deux polymères immiscibles se déroule préférentiellement aux interfaces, il est primordial d'acquérir une bonne connaissance du micro-mélange et du potentiel de régénération de l'interface induits par le malaxage mécanique.

G.H.Hu, M.Lambla

11.3 Rhéologie moléculaire

La diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) permet de mettre en évidence les changements de conformation des macromolécules dans un polymère en masse soumis des contraintes externes. Pour l'étude des polymères fondus en écoulement, la

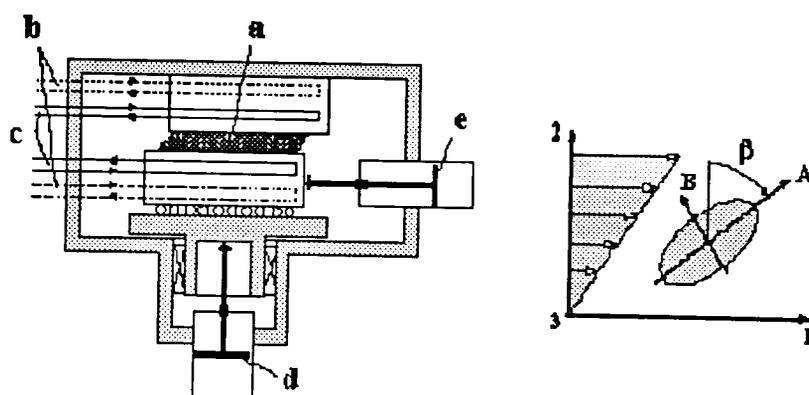


FIG. 60 - Schéma de principe de l'appareil et directions principales de l'orientation. (a) échantillon, (b) circulation d'huile (chaud), (c) circulation d'eau (froid), (d) vérin pour la force normale, (e) vérin pour la force de cisaillement. 1, 2 et 3 sont les directions principales du cisaillement; A, B, C celles de l'orientation moléculaire.

technique la plus commode consiste à figer l'orientation moléculaire par trempe ce qui permet d'effectuer les mesures de DNPA à température ambiante. Jusqu'ici la plupart des résultats ont été obtenus au laboratoire sur des échantillons étirés uniaxialement, pour lesquels la trempe est relativement aisée. Nous avons étendu cette approche au cas d'un écoulement en cisaillement simple avec pour but de caractériser la conformation des chaînes suivant les trois directions principales du cisaillement. Pour s'affranchir du problème de la relaxation de contrainte coeur de l'échantillon au cours de la trempe, avec comme conséquence un état d'orientation inhomogène dans l'épaisseur de l'échantillon, un appareil spécifique (cf. figure 60) a été réalisé dans le but de contrôler simultanément la contrainte de cisaillement et la contrainte normale au cours du refroidissement. Les échantillons rectangulaires sont cisailés entre deux plateaux parallèles contrôlés en température et rainurés. L'orientation et la trempe des échantillons sont réalisées à force de cisaillement constante. Des mesures de biréfringence et d'angle d'extinction effectuées sur des languettes découpées perpendiculairement à la direction neutre ont confirmé que l'orientation est uniforme dans toute l'épaisseur. Les premiers résultats de DNPA ont été obtenus sur polystyrène de faible polymolécularité ($M_w \approx 100000$) contenant des chaînes deutériées de même degré de polymérisation. La figure 61 présente un exemple de spectres de diffusion isointensité obtenus sur des découpes suivant les trois

plans principaux d'un échantillon cisailé $T = 130^\circ\text{C}$, $\tau = 5 \times 10^4 \text{ Pa}$ et $\gamma = 2,8$. La figure 62 montre la variation de β en fonction de q^2 pour un échantillon orienté à contrainte plus élevée. Il apparaît que la valeur de β diminue lorsque q augmente. Ce résultat confirme l'idée que l'orientation moléculaire par rapport aux directions du cisaillement dépend de l'échelle spatiale considérée. Dans le domaine de Guinier, l'évaluation des rayons de giration R_g montre que: a) suivant la direction 3, (axe neutre de l'écoulement) on retrouve la valeur correspondant l'échantillon isotrope ($R_g = 82 \text{ \AA}$). b) les valeurs de R_g suivant les directions 1 et 2 sont reliées à celles suivant les axes principaux de l'orientation (A et B) par l'intermédiaire de β suivant des relations trigonométriques simples, telles que $R_{g1}^2 = R_g^2 A \sin^2 \beta_0 + R_g^2 B \cos^2 \beta_0$. c) L'angle β_0 dans le domaine de Guinier est comparable à l'angle d'extinction $\beta_{\Delta n}$ obtenu par biréfringence et l'angle β_{aff} que font les directions principale du tenseur de déformation de Cauchy avec les directions du cisaillement. La figure 63 compare les courbes isointensité dans le plan 1-2 de trois échantillons cisailés dans des conditions différentes. A contrainte imposée équivalente ($\tau = 5 \times 10^4 \text{ Pa}$) la conformation des chaînes n'évolue pratiquement pas pour des déformations comprises entre 2,8 (Ech. I) et 4 (Ech. II). Ce résultat est en accord avec les courbes de fluage $\gamma(t)$ qui montrent que dans ces conditions on se situe dans le régime stationnaire d'écoulement. L'influence de la contrainte de cisaillement pour une

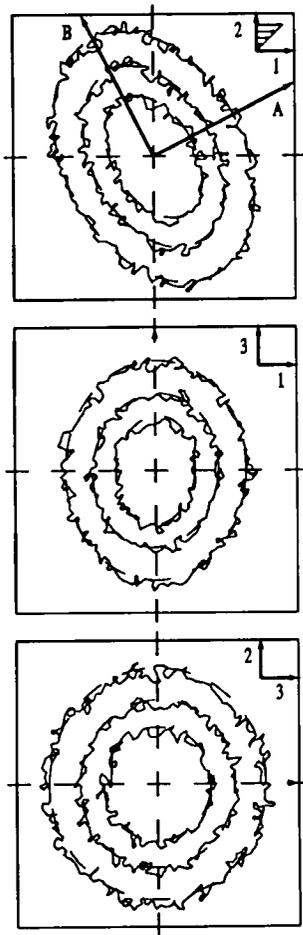


FIG. 61 - Courbes isointensités de l'échantillon I dans les trois plans principaux du cisaillement

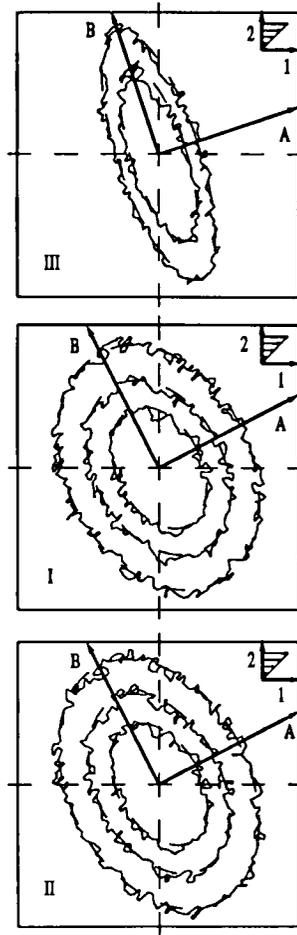


FIG. 63 - Courbes isointensités dans le plan de cisaillement 1-2 des échantillons I, II et III

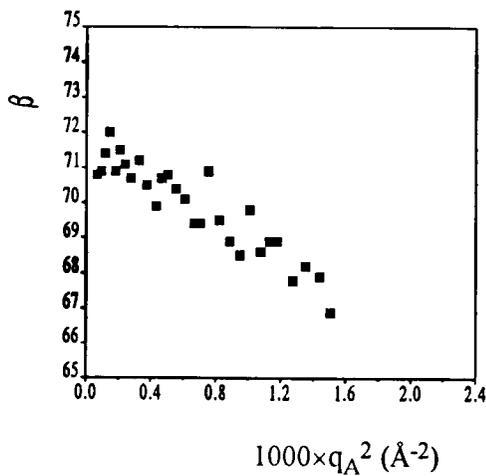


FIG. 62 - Variation de l'angle β en fonction du carré du vecteur de diffusion dans la direction A

déformation donnée ($\gamma = 2, 8$) est mise en évidence en comparant les échantillons I ($\tau = 5 \times 10^4 Pa$) et III ($\tau = 2 \times 10^5 Pa$). L'augmentation de la contrainte augmente l'anisotropie de la chaîne et la valeur de l'angle β . L'étude expérimentale sera étendue à des essais de relaxation de contrainte. Une comparaison est en cours avec une simulation de la dynamique moléculaire hors équilibre (Prof. Hess, TU Berlin). Enfin, l'appareil qui a été construit permettra d'aborder des études d'orientation en cisaillement sur d'autres systèmes (polymères chargés, mélanges de polymères).

D.Froelich, R. Muller, J.J. Pesce et C. Picot

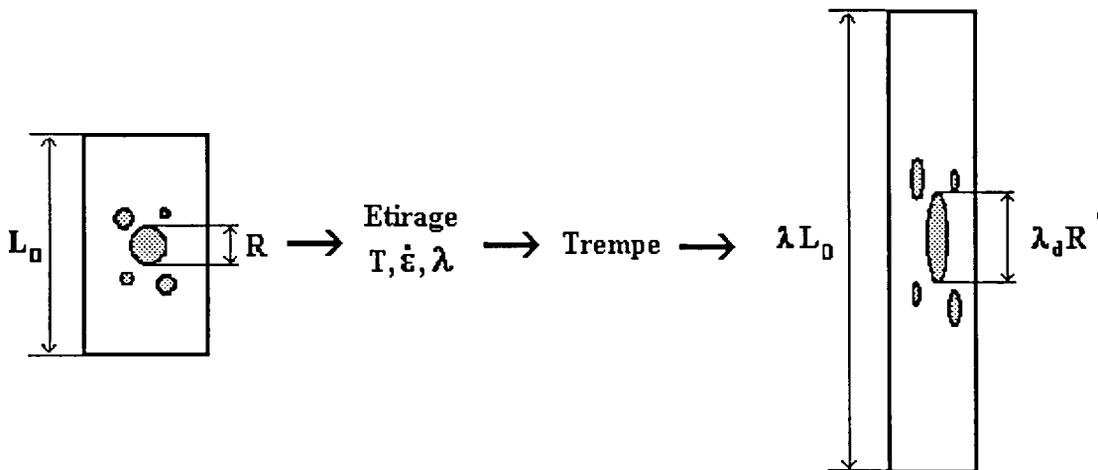


FIG. 64 - Détermination de l'allongement λ_d des gouttes en fonction de leur rayon initial R après étirage à l'état fondu et trempe

11.4 Morphologie sous écoulement dans les mélanges de polymères incompatibles.

Les propriétés d'usage des mélanges de polymères, telles les propriétés barrières ou mécaniques, dépendent directement de la morphologie, elle-même contrôlée par l'écoulement à l'état fondu au cours de la mise en forme. La difficulté de prédire la morphologie finale dans des pièces injectées ou extrudées provient en particulier de la complexité des champs de température et d'écoulement au cours de la mise en forme, de la compétition entre la déformation, la rupture et la coalescence des domaines dispersés et du caractère viscoélastique des constituants du mélange. Nous avons abordé le problème en étudiant pour un mélange dilué l'allongement de domaines dispersés initialement sphériques au cours d'un allongement uniaxial à taux de déformation constant (cf. figure 64). En jouant sur la température de l'étirage et sur la nature des polymères formant les phases continue et dispersée, on peut faire varier le rapport des viscosités et des caractéristiques viscoélastiques des phases, d'autre part, en faisant appel pour interpréter les résultats à un modèle d'émulsions viscoélastiques développé par Paliarne. Ce modèle est essentiellement linéaire et suppose que la déformation des domaines dispersés reste faible. Le modèle prédit l'expression du module complexe linéaire d'une émulsion de deux matériaux viscoélastiques, en prenant en compte les interactions hydrodynamiques entre domaines dispersés;

ces prédictions ont été comparées avec succès à des résultats expérimentaux sur différents mélanges de polymères[198]. Il fournit par ailleurs l'expression de l'allongement d'une goutte isolée (en l'absence d'interaction avec les gouttes voisines) dans le cas d'une déformation harmonique. D'une manière générale, pour des liquides newtoniens la déformation d'une goutte de rayon R et de viscosité π_i dispersée dans une matrice de viscosité π_m dans un écoulement à taux de déformation D , dépend du nombre capillaire $C_a = R\eta_m D/\sigma$ où σ est la tension interfaciale, et du rapport des viscosités η_i/η_m . La plupart des résultats expérimentaux de la littérature sur la déformation de gouttes sont relatifs à des liquides newtoniens au régime stationnaire dans des écoulements de type Couette (cisaillement simple) ou hyperbolique (élongationnel planaire). La méthode expérimentale mise au point au laboratoire permet d'étudier les régimes transitoires après le démarrage d'un écoulement élongationnel uniaxial.

La figure 65 montre l'évolution de l'allongement λ_d des gouttes en fonction de l'allongement λ de l'échantillon pour une série de 6 mélanges de différents polymères (PS, PE, PMMA) pour lesquels le rapport de viscosité p varie entre 0,005 et 13. Pour l'ensemble des résultats de la figure 65, les valeurs du nombre capillaire sont *grandes devant l'unité*, ce qui signifie que les contraintes interfaciales sont négligeables devant les contraintes hydrodynamiques. On vérifie expérimentalement que dans ces conditions, la déformation des gouttes est effectivement indépendante de leur rayon. Les

résultats de la figure 65 indiquent que plus la viscosité de la phase dispersée est faible par rapport celle de la matrice, plus les gouttes se déforment. Lorsque les gouttes deviennent moins visqueuses que la matrice ($p < 1$), on remarque que la déformation des gouttes est *plus élevée* que celle de la matrice environnante, avec une valeur limite pour le rapport $(\lambda_d - 1)/(\lambda - 1)$ de l'ordre de 5/3 en accord avec le modèle de Palierne.

Ce modèle permet de prendre en compte de manière plus générale la tension interfaciale lorsqu'elle n'est plus négligeable et la viscoélasticité des phases. Des mesures sur des systèmes modèles où on accentue le caractère viscoélastique soit de la matrice, soit des inclusions, sont en cours. Il faut enfin noter que le modèle n'est valable qu'aux faibles déformations de gouttes. On a donc entrepris en parallèle de simuler numériquement la déformation des gouttes. Un accord très satisfaisant avec les résultats de la figure 65 a été obtenu avec les hypothèses suivantes: nombre capillaire élevé et phases newtoniennes, et ce jusqu'à des déformations élevées de l'ordre de $\lambda = 5$, pour lesquelles le modèle linéaire d'émulsions n'est plus valable. On peut dès lors envisager d'étendre la simulation en prenant en compte la tension interfaciale de même que des lois de comportement viscoélastiques pour les phases.

I. Delaby, D. Froelich, R. Muller

11.5 Relations entre contrainte et orientation moléculaire au voisinage de T_g

Une étude menée dans notre laboratoire [386] a montré que les relations entre contrainte et biréfringence (reliée au degré d'orientation moléculaire) présentent des singularités au voisinage de la température de transition vitreuse. En effet, pour une déformation uniaxiale dans une gamme de température typiquement comprise entre T_g et $T_g + 20C$, des mesures simultanées de contrainte et de biréfringence font apparaître une déviation par rapport à la relation de proportionnalité observée à haute température ($T \gg T_g$). Ces déviations (cf. figure 66), observées pour plusieurs polymères amorphes (PS, PC...), mettent en évidence l'apparition, dans ce domaine de température, d'une contribution supplémentaire à la contrainte qui ne génère pas de biréfringence (origine non entropique). Cette contribution reste quasi constante pour une vitesse de déformation donnée et devient d'autant plus importante que l'on se rapproche de T_g .

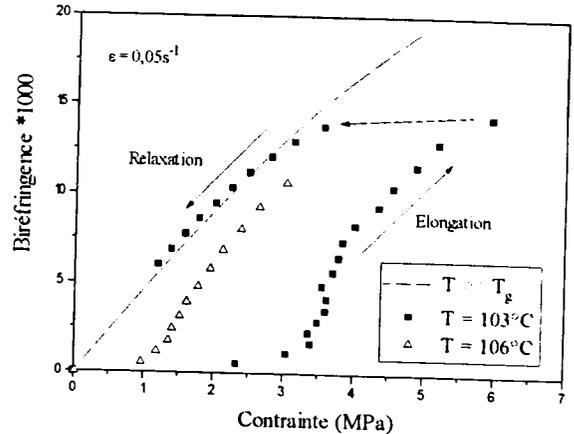


FIG. 66 - Biréfringence en fonction de la contrainte à différentes températures pour le PS ($T_g = 95^\circ C$)

Des mesures de coefficient de dilatation thermique dans le sens de l'étirement font apparaître une recouvrance élastique à basse température (40 à 50° C en dessous de T_g) des échantillons orientés au voisinage de T_g qui est directement reliée à cette composante de la contrainte. Pour comprendre l'origine moléculaire des déviations observées, nous nous attachons à clarifier les mécanismes de déformation impliqués par cette contrainte, notamment par des méthodes spectroscopiques sensibles aux orientations locales des chaînes.

D. Froelich, C. Luap, J.J. Pesce et R. Muller

11.6 Mise en oeuvre

11.6.1 Fibre optique

Dans le cadre d'une étude relative à la synthèse en continu de PMMA et de son extrusion en vue de la production de fibres optiques, une recherche a été menée pour simuler le processus d'élongation d'une fibre en sortie de filière. Le but de cette recherche était de prévoir les caractéristiques mécaniques et optiques de la fibre en fin de ligne en fonction des paramètres tels: la température et la masse moléculaire du polymère, le débit et le diamètre de filière, la vitesse de tirage et de refroidissement. Les interactions de ces nombreux paramètres nous ont conduit à modéliser le processus de filage anisotherme. Le modèle rhéologique de Johnson, un champ de température instationnaire longitudinalement et radialement ont été pris en compte. On montre à l'aide de ce modèle que la déformation

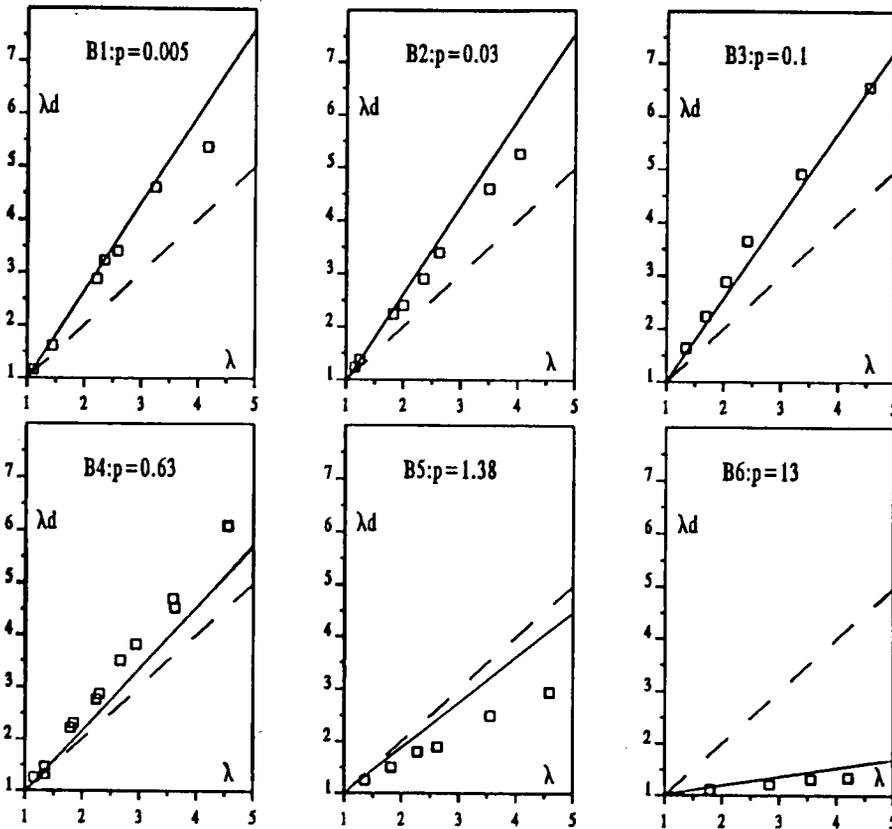


FIG. 65 - Déformation λ_d des gouttes dispersées en fonction de la déformation λ de l'échantillon pour différents couples matrice/inclusions rapport de viscosité p variable. (\square): valeurs expérimentales. Trait pointillé: déformation affine ($\lambda_d = \lambda$). Trait plein: modèle d'émulsion

réversible de la fibre obtenue est en fait une image fidèle du travail d'élongation subie par la matière dans ses différentes étapes de tirage. Le modèle prévoit en particulier les perturbations apportées par le conditionnement sous tension en bobines. Le modèle montre aussi la relation très étroite entre la masse moléculaire synthétisée et le taux d'orientation résiduel de la fibre. L'état d'orientation n'a pas pu être corrélé avec une quelconque propriété optique de la fibre. Ces effets, s'ils existent, sont masqués par d'autres perturbations telles que l'état de surface de la fibre ou celle de sa gaine optique. Ce modèle a pu être utilisé pour le dimensionnement d'une ligne de filage industrielle.

11.6.2 Programme mesure

De nombreux procédés industriels restent mal contrôlés parce que les grandeurs physiques telles que la viscosité de la matière sont difficilement mesu-

rables dans un procédé. Jusqu'à un passé récent, la rhéométrie capillaire était réputée obtenue en régime isotherme, alors que l'échauffement aux forts cisaillements peut dépasser 100°C au voisinage des parois. Dans la perspective de pouvoir contrôler en continu l'évolution des matières dans un processus de fabrication quelconque, nous avons développé un dispositif de mesure sensible à la contrainte de cisaillement en paroi. Par construction, le capteur résiste à 350°C et 0,2 GPa, il a un taux de montée de 100 $GPa s^{-1}$ environ. Ce dispositif permet de mettre en évidence les phases compressibles instationnaires des écoulements sous forme de cycle de Carnot et évaluer la piézo dépendance de la viscosité sous un régime établi.

11.7 Modélisation de l'extrusion en anisotherme

Pour le procédé d'extrusion, les taux de cisaillement élevés dans la zone d'écoulement en filière entraînent une dissipation thermique qui modifie fortement les propriétés rhéologiques du polymère. Il s'ensuit un couplage fort entre phénomènes mécaniques et thermiques dans l'écoulement. Le comportement rhéologique du polymère est considéré comme purement visqueux du type newtonien généralisé thermodépendant. La modélisation avec les conditions d'échange conduit à un problème aux limites mis sous forme variationnelle dont la discrétisation numérique utilise les méthodes d'éléments finis. En raison de la forte viscosité et de la faible diffusivité thermique du matériau, il s'agit d'écoulements à faible nombre de Reynolds mais à nombre de Péclet élevé. L'implantation dans un code de calcul se fait dans un premier temps pour une configuration axisymétrique et sera étendue en tridimensionnel. Cette simulation numérique permettra d'aider à la conception et au dimensionnement de filières d'extrusion.

J. Ladevèze

12 Nouvelle instrumentation

Dans le cadre de l'arrivée des nouvelles équipes à l'ICS, le laboratoire s'efforce de développer de nouvelles techniques de mesures et une série d'expériences originales. Ceci devrait intéresser à la fois chimistes, physico-chimistes et théoriciens et initier un certain nombre de collaborations interdisciplinaires supplémentaires. Sont disponibles actuellement une expérience de "Fluorescence Recovery after Photobleaching" pour des mesures d'autodiffusion et de mobilité de chaînes marquées (voir chapitre 1), et en cours de montage des expériences de vidéo-microscopie associée à une cuve de Langmuir, et de diffusion multiple de la lumière statique et dynamique. En ce qui concerne les mesures de forces entre des surfaces, entre particules colloïdales et dans des gels, nous allons disposer d'une machine de force type Israelachvili et de la technique des pinces optiques et magnétiques.

12.1 Microscopie de fluorescence et films de Langmuir-Blodgett

Le dispositif expérimental en cours de montage est une cuve de Langmuir associée à un microscope de fluorescence. Ce dispositif va permettre d'étudier des films minces à l'interface eau-air. Des mesures thermodynamiques de ces films pourront être couplées avec des observations simultanées de la surface. On peut ainsi analyser les domaines de coexistence de phases et déterminer les caractéristiques morphologiques des domaines lors de transitions.

De nombreuses molécules et de très nombreux copolymères à caractère amphiphile sont synthétisées au laboratoire (polymères zwitterioniques, polysavons, copolymères séquencés). Leur comportement à l'interface eau-air pourra être étudié. Un dispositif complémentaire de transfert sur substrat solide (méthode de Langmuir-Blodgett) permettra des mesures complémentaires (réflexion de rayons X en incidence rasante, diffraction électronique, mesures optiques).

P. Muller

12.2 Diffusion multiple de la lumière

12.2.1 Diffusion quasiélastique

Après l'achèvement des études expérimentales - et de la modélisation - des fluctuations temporelles de l'intensité diffusée ("speckle") par des suspensions colloïdales optiquement opaques dues à un cisaillement [313] ou une modulation acoustique [372], nous sommes en train de monter un dispositif particulier pour essayer d'observer l'analogie

optique des fluctuations "universelles" de conductance électrique. Selon une prédiction de Feng et Lee, les corrélations entre des chemins aléatoires de diffusion de la lumière devraient engendrer une fluctuation de l'intensité totale (intégrée sur les tâches des speckles) qui n'a jamais été observée. La technique de diffusion quasiélastique multiple sera également utilisée pour des études de la dynamique de systèmes hétérogènes complexes (mélanges gels/latex, hétérophasés, mousses ...)

B. Härtl, G. Maret

12.2.2 Rétrodiffusion cohérente, effet faraday et localisation de la lumière

L'ultime effet d'interférences d'ondes (électromagnétiques dans notre cas) qui peut subsister dans un milieu complètement aléatoire en régime de diffusion multiple est celui entre chaque séquence de diffusion et la séquence opposée. Cette interférence est toujours constructive en direction de rétro réflexion et double donc l'intensité rétrodiffusée ("Rétrodiffusion cohérente"). Grâce à l'utilisation des facilités du Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses à Grenoble, nous avons montré que l'effet Faraday magnétooptique détruit cet effet, car il brise le principe de réciprocity des trajets optiques [180] [181] [227] [371]. L'installation de cette expérience à l'ICS est en cours en utilisant une bobine supraconductrice produisant 10 Tesla. Le dispositif servira, entre autres, aux mesures des paramètres optiques caractérisant le milieu (libre parcours moyen, longueur d'absorption, longueur de dépolarisation).

Quand la turbidité augmente et le libre parcours moyen devient comparable à la longueur d'onde utilisée, la théorie prévoit une transition vers un état dit localisé, jamais encore observé pour la lumière. Nous essayons de nous rapprocher de cette transition par la fabrication d'échantillons, qui sont des mélanges de particules de "Mie" et de verre paramagnétiques et de détecter les effets prétransitionnels de la localisation en mesurant précisément l'élargissement temporel d'un pulse laser psec en transmission. L'anomalie de la forme du pulse due à la localisation devrait diminuer sous champ fort.

R. Lenke, G. Maret

cules sont rendues fortement paramagnétiques (par dopage par des oxydes de fer ou par encapsulation de ferrofluides) des forces similaires en magnitude, mais moins sélectives spatialement, peuvent être appliquées. Ces deux méthodes de manipulation, qui peuvent se faire de manière statique ou dynamique, permettront des études d'in-homogénéités et de microrhéologie de gels et de suspensions colloïdales en volume ainsi qu'au voisinage de surfaces.

K. Zahn, G. Maret

12.3 Mesures de forces

12.3.1 Forces de surfaces

Les forces entre des particules colloïdales dominent une grande variété de matériaux, papier, argile et dans certains cas les cellules biologiques.

On compte utiliser le microscope à force atomique (AFM) pour mesurer directement les forces entre une surface plane et une particule colloïdale en solution. En effet, cet instrument produit un signal proportionnel à la déflexion du levier en fonction du déplacement de l'échantillon. En opération normale ceci est un mesure de force sur une pointe fine. Nous modifions l'usuel microscope, en remplaçant la pointe par une particule colloïdale. A l'aide de cette technique des matériaux de compositions et de géométries différentes pourront être étudiés, notamment les polymères greffés en géométrie sphère-plan.

Les mesures de force de friction restent inaccessibles par cette technique. L'acquisition prochaine d'une machine de force du type Israelachivili (SFA) complètera notre investigation sur l'aspect dynamique des polymères.

M. Maaloum

12.3.2 Pincés optiques et magnétiques

Des particules colloïdales submicroniques peuvent être piégées dans le foyer d'un faisceau laser focalisé par l'interaction du dipole optique induit avec le champ électrique du faisceau, les particules se trouvant ainsi dans un potentiel optique parabolique. La mesure de leur déplacement par rapport au centre permet d'évaluer des forces de l'ordre du piconewton, et la manipulation de particules individuelles ou d'un petit nombre de particules voisines est aisément possible. Si les parti-

A Appendix: Thoughts about future research at the ICS

The Institut Charles Sadron is a large CNRS Laboratory with an established reputation in the Physical Chemistry of Macromolecules. Many changes in the life of the Institute have occurred recently or are expected to occur in the coming years: arrival of a new director, retirement of many scientists who have built the tradition of the lab and - thus - change in generation, probable moving of the lab to a new building in Cronenbourg... In view of these changes, G.Maret has set up a committee which was asked to make constructive suggestions on the future research at the Institute. The committee has met on Saturday April 23rd, 94 in Paris. It was composed of P.G.deGennes (Professor at the Collège de France, Paris), P.Pincus (Professor at the University of California, Santa Barbara, USA), H.Ringsdorf (Professor at the University of Mainz, Germany), J.Candau (directeur de recherche, University of Strasbourg), G.Maret and J.F.Joanny (ICS). The Department of Chemical Sciences of the CNRS was represented by P.Rigny (director), G.Blanzat (deputy director) and Mme. F.Lafuma (chargé de mission). The idea was not so much to determine precise research topics on which scientists of the ICS would work in the immediate future, but rather to point out new directions in the general field of soft condensed matter science, some of which could be explored at the ICS over the next 5 to 10 years.

There was an extensive, sometimes rambling discussion. An attempt is made here to briefly summarize the main conclusions. The presentation is divided into three parts: a general discussion of the motivations for the research at the Institut Charles Sadron, a discussion of already existing topics which could be developed in the future and a discussion of potentially new topics. In order to prepare this meeting, a list of key words was proposed which is given at the end.

A.1 Motivations for research at the ICS

Research at the Institut Charles Sadron concerns polymeric materials. The first question is then: what is meant by a polymer in the context of the ICS? There was general agreement that the word should be taken in the broadest sense to include colloids, surfactants, self-assembling molecules and the like; research must be extended to the field of condensed matter, which is now called soft condensed matter or complex fluids. Polymer science by itself has reached a very high degree of sophistication both in physics where very detailed theories exist for the conformation of polymer molecules which compare well with experiments, and in chemistry where model polymers can be tailored almost at will. This knowledge must now be considered as a background for research in new directions and in other fields. Polymer science at the Institut Charles Sadron should evolve from "Benoit's polymer science".

An evolution of the Institute is thus needed and new topics must be developed. It seems that these topics should be chosen in closer contact to the real world in order to tighten the links with industry which will become more and more necessary.

The two domains which are the most promising in the coming years are Environmental and Health sciences where polymers obviously play an essential role and which the public seems to be willing to support.

The specific position of Strasbourg has also to be taken into account. Close connections can be established with neighboring European Universities, for example in France or Germany, where polymer science and related areas are particularly strong (Mainz, Basel, Freiburg...). There are possibilities and plans to make more formal agreements with German Laboratories, for example with the Max Plank Institute in Mainz via the formation of a "European Laboratory". The University Louis Pasteur is also well-known for the strength of its department in organic chemistry. It would be extremely useful to bridge the gap between polymer chemistry at the Institute and organic chemistry at the ULP. The arrival of G.Decher as a new professor in chemistry at the ICS should help to establish contacts.

The necessity to choose new research directions raises the question of the philosophy of the Institute. Interdisciplinary between chemistry and physics (and perhaps biology in the future) is certainly one of the things which has made the strength of the Laboratory. We believe that our success strongly de-

depends on a continuation of this approach. Chemists and physicists must find common projects on which they work together, although this is often not very easy and problems which look easy for the chemist may turn out to be too hard for the physicist, or vice versa. The strategy to follow in order to create new research areas is not unique. It is important to hire new young people and to let them work on projects of their own choice. On the other hand, new research projects sometimes need to be coordinated and to include long-standing experience. Conflicts must be avoided between existing groups and arriving people, although choices may become necessary; the development of new areas may require the closing of existing themes.

A.2 Research which should be further developed at ICS

The discussion of the research themes which could be or should be developed at the Institut Charles Sadron was done in two steps. In the first step, only subjects which already exist or which are close to already existing subjects were discussed (see list below).

Both theoretical and experimental physics of polymers exist at the Institute but there is no group doing computer simulations. It would be very important in the future to introduce simulations in order to complete the theoretical activities. This could be done in close collaboration with the groups in Mainz, at the University (K.Binder) or at the Max Plank Institute where K.Kremer is likely to become director of the theory group.

In chemistry several extensions of existing activities are possible. Very spectacular results have been obtained via biological synthesis. One possibility to introduce such synthesis techniques would be to send students for post-doctoral stays to Professor David Tirrell. Modern metal catalysis is also a branch which seems very promising. The techniques involved are close to those already mastered at ICS by people working on conducting polymers. Contacts could be made with Professors Schrack (Caltech) or Krops (MIT). The work done on star polymers could be extended to the synthesis of dendrimers. Their properties look very rich and allow manifold modifications of the internal structure. Some work has already been done in this direction by the group of Frechet (Cornell University). Finally Chemistry at the Institute is essentially polymer chemistry and is rather disconnected from organic chemistry. Closer links should be established with innovative organic chemistry such as that performed

at Université Louis Pasteur, for example by Professor Sauvage. Physicists could also become involved in new types of polymers such as the double helical polymers synthesized by Professor Lehn. Their physical properties have received little attention so far.

The applications of polymer science to biopolymers and biology should also be developed in the coming years. C. Sadron had separated the world of polymers into two fields: synthetic polymers as studied at ICS and biopolymers. It seems now that the important knowledge acquired on synthetic polymers could be very useful in the study of biopolymers and that the Institut Charles Sadron has an important role to play. One should not redo in this Institute the work done better in biological Institutes but one should use the techniques and the methodology which has proved useful for synthetic polymers to study biological systems (a good example being the new manipulation techniques such as optical tweezers). This must be done in close collaboration with biology Laboratories, for example by common seminars or by sharing Ph.D. students. Several directions seem promising such as using chemistry to mimic biological systems, protein folding and its relation to aging, collagen modification and the rheology of collagen...

Material science is also a traditional field of application of polymer science. It seems however that there are many Laboratories working in this area and that the most interesting applications are related to biological materials where polymer science can bridge the link between life sciences and materials sciences.

Most of the above concerns interfacial issues. Although interfacial properties of polymers seem to be one of the most important issues, there are some typical bulk problems such as crystallization of solid polymers or the work done on polymer processing and engineering at the EAHP. Here again, some of the methods and results could be useful for proteins.

A.3 Potentially new topics at the ICS

The last part of the discussion concerned potential new topics for the Institut Charles Sadron. The topics proposed in the list below were successively discussed.

Biological sciences: see above.

Surface science: There is a whole Institute in Mulhouse working on this subject. Lubrication and Nano-rheology are fields where much progress has been made. A surface force apparatus will be

bought next year to study these subjects at the ICS. Rupture and crazing of polymer materials are already studied by R.Schirrer and his team. Polymer films are another domain of interest for their optical or mechanical properties (wear). Subjects related to the program "Chimie Avenir" are encouraged and would fit well in the soft matter science at Strasbourg.

Medical sciences: Possible areas would be replication on membrane surfaces or the properties of collagen. This should be done in collaboration with the University hospital in Strasbourg. Polymers also play an important role in encapsulation but this is already studied at several places in France (Bio-Merieux, Chatenay-Malabry). Polymers or micellar drug delivery can be mimicked by coating colloidal particles with antibody (Although this is not a new subject, there remains good science to be done). A new challenge concerns nano-particles and surface recognition; this is close to what is done by Mme. F.Candau and her team.

Optical imaging: There are possibilities to localize objects buried inside multiple scattering media; this is not being done in France presently. Optical imaging is cheaper than NMR imaging and well suited to study the properties of tissues or the oxygen content of the skin. It can also be used to localize crazes in polymeric materials.

Materials: Non organic polymers (S, Se, phosphazenes) and mixed organic-non organic materials (composite structures) are interesting systems. A breakthrough can also be expected for layered materials. Kunitake is able to produce layered structures with a high stability. Nano technologies can lead to interesting materials. C_{60} can be used as a building block for new materials. The surface can be functionalized, it can be grafted, put in a polymer gel (F.Wudl, Santa Barbara)... Tube-like graphite could have even more interesting properties but it is less stable. Another example of a new material are multi-enzyme complexes formed by rings.

Polymer recognition and protein separation are major challenges for the future. Some companies have expertise in these fields (Soula)

New instrumentation: New instrumentation should lead to new systems to study. There are projects for a surface force apparatus, X ray scattering and the setup of optical tweezers. In chemistry, peptide chemistry could be a good project but this must be a joined project with other Institutes.

A.4 Concluding remarks

This meeting has generated many ideas on what could be potential research directions at the Institut Charles Sadron over the next 5 or 10 years. However these ideas are not well structured so far and choices must be made using these ideas as starting points. The next step will be a thorough discussion of the suggestions inside and outside the Institute, including people from industry, in order to establish a possible research project for the new Laboratory.

Some of the current projects of the Institute actually resonate with the suggestions made:

- The installation of a surface force apparatus will allow the study of lubrication and nanorheology. The project is to combine the force measurement with other in situ techniques such as fluorescence, absorption or dichroism. A collaboration with the group of Professor Israelachvili is considered.

- The arrival of G.Decher as new professor in Chemistry should allow to establish strong connections with the organic chemistry department of the University.

- New instrumentation planned includes optical tweezers which can be used in various domains: colloids (G.Maret), gels (J.Bastide) and foams (with the arrival of J.M. Dimeglio as a professor of physics)

- In chemistry concrete suggestions have been made which should lead rapidly to the appearance of new subjects: dendrimers (P.Lutz), metal catalysis, polymer recognition, micelles, monolayers.

Finally, the committee would appreciate more "invention mentality" at the Institute.

.1 Topics existing at ICS, to be developed

.1.1 Chemistry

- New methods in polymer synthesis (e.g. living radical polymerization)
- Novel organic chemistry of monomers, molecular materials, surfactants
- Synthesis of polymers with controlled architecture (stars, rings, dendrites...)
- Functionalized polymers (macro-monomers, iniferters, zwitterionic, mesogenic)
- Functional supermolecular systems
- Conducting polymers, metal catalysis
- Biochemistry and biotechnology

.1.2 Physical chemistry

- Phase transitions, critical phenomena, phase separation
- Gels and networks, in particular under stress
- Electrophoresis
- Solid and liquid polyelectrolytes
- Polymers in solution
- Block copolymers
- Associating polymers

.1.3 Colloids and interfaces

- Micelles and microemulsions
- Polymerization in microemulsions
- Adsorption of polymers at interfaces
- Aggregation, fragmentation and film formation of colloidal latex
- Biomaterial, biocompatibility
- Optical transport in random media (colloids, emulsions, foams)

.1.4 Solid polymers

- Structure and morphology of semicrystalline polymers
- Oriented epitaxial growth, surface alignment
- Polymers with special properties (*semi-, superconducting, magnetic, ferro-, piezoelectric, nonlinear optic, ...*)

.1.5 Elaboration and processing of materials

- Bulk phase chemistry (*emulsion polymerization, interpenetrated networks, ...*)
- Reactive processing
- Rheology of melts
- Aging
- Mechanical properties (*deformation, adhesion, rupture*)

.2 Essentially new topics**.2.1 Polymer expertise useful .. in biological sciences**

- Synthetic proteins, synthetic "bio" structures
- Protein adsorption at surfaces
- Self-replication, artificial molecular motors
- Protein separation by self assembly of proteins and polymers
- Functional supermolecular systems (Photomolecular devices)
- Artificial (layered) structures, membranes
- Molecular recognition and self-organization

.2.2 .. in medical sciences?

- Biocompatibility
- Encapsulation
- Micellar drug delivery systems, nano-particles
- Optical imaging

.2.3 .. in surface sciences?

- Adhesion, friction, lubrication, wetting
- Nano-rheology
- Rupture
- Polymer surfactant interactions
- Ultrathin films

.2.4 .. in material sciences?

- Non-carbon-containing polymers
- Organic - inorganic layer structures
- Structurally complex novel polymers (*ladder polymers, C₆₀ polymers...*)
- Nano-blocks as building units for polymers, nanocomposites
- Composite rubbers, artificial bones
- Photonics, optical band gaps and localization

.2.5 .. in solid state physics?

- Polymers with new properties (e.g. lasing polymers, LED)
- Colloids (*as models for crystallization/melting, glass transition, ...*)
- Foams, fractal objects, microporous media

.2.6 New instrumentation

- Israelachvili-type force machine, combined with optics, x-rays,...
- X-ray reflectometry
- Dielectric spectroscopy
- Static and dynamic x-ray speckle spectroscopy
- Optical and magnetic traps as micromanipulators and force detectors
- Surface plasmon optics
- Nonlinear and short time optics
- Near field microscopy

.2.7 Computer simulations

Références

— 1992 —

- [1] E.ALAMI, N.M. VAN OS, L.A.M. RUPERT & R. ZANA: Aggregation behavior of sodium 4-(7-tetradecyl)benzenesulfonate in aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 151, 292-293 (1992)
- [2] J.J. ANDRÉ: Intrinsic molecular semiconductors: Design, electrical and magnetic properties. In "Nanostructures Based on Molecular Materials", Eds W. Göpel & Ch. Ziegler, VCH, Weinheim (1992), pp. 251-256
- [3] P.A. BACHMANN, P.L. LUISI & J. LANG: Autocatalytic self-replicating micelles as models for prebiotic structures. *Nature* 357, 57-59 (1992)
- [4] J.L. BARRAT, J.F. JOANNY & P. PINCUS: On the scattering properties of polyelectrolyte gels. *J. Phys. (Paris) II* 2, 1531-1544 (1992)
- [5] J. BASTIDE, F. BOUÉ, E. MENDES, F. ZIELINSKI, M. BUZIER, G. BEINERT, R. OESER & C. LARTIGUE: Neutron scattering investigation of the deformation at molecular scales in polymer networks. In "Polymer Networks 91", Eds Dusek & Kuchanov, VSP, The Netherlands (1992), pp. 119-145
- [6] J. BASTIDE, F. BOUÉ, R. OESER, E. MENDES, F. ZIELINSKI, M. BUZIER & C. LARTIGUE, P. LINDNER: Butterfly patterns: an anomaly common to the neutron scattering spectra of elongated rubbers, melts and gels. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 248, 313-324 (1992)
- [7] C. BELORGEOT, B. LUCAS, B. RATIER, A. MOLITON & B. FRANÇOIS: Etude infrarouge et diélectrique de films de PPP vierges ou implantés. *J. Chim. Phys.* 89, 1291-1303 (1992)
- [8] A. BENKHIRA, E. FRANTA & J. FRANÇOIS: Polydioxolane in aqueous solutions. 1. Phase diagram. *Macromolecules*, 25, 5697-5704 (1992)
- [9] M. BENMOUNA, E.W. FISCHER, B. EWEN & M. DUVAL: On the measurement of the X- parameter under the zero average contrast condition. *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.* 30, 1157-1164 (1992)
- [10] 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)
- [11] 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)
- [12] M. BENRRAOU, R. ZANA, R. VAROQUI & E. PEFFERKORN: Study of the interaction between dodecyltrimethylammonium bromide and poly(maleic acid-co-alkyl vinyl ether) in aqueous solution by potentiometry and fluorescence probing. *J. Phys. Chem.* 96, 1468-1475 (1992)
- [13] F. BENSEBAA & J.J. ANDRÉ: Effect of oxygen on phthalocyanine radicals. 1. ESR study of lithium phthalocyanine spin species at different oxygen concentrations. *J. Phys. Chem.* 96, 5739-5745 (1992)
- [14] F. BENSEBAA, P. PETIT & J.J. ANDRÉ: The effect of oxygen on phthalocyanine radicals. II. Comparative study of two lithium phthalocyanine powder derivatives by continuous and pulsed ESR. *Synth. Metals* 52, 57-69 (1992)
- [15] 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)
- [16] S. BIGGS, J. SELB & F. CANDAU: Effect of surfactant on the solution properties of hydrophobically modified polyacrylamide. *Langmuir* 8, 838-847 (1992)
- [17] F. BOUMAZA, Ph. DÉJARDIN, F. YAN, F. BAUDUIN & Y. HOLL: Fibrinogen adsorption on pyrex glass tubes: a continuous kinetic study. *Biophys. Chem.* 42, 87-92 (1992)

- [18] F. CANDAU: Polymerization in microemulsion. In "Polymerization in Organized Media", Eds C.M. Paleos, Gordon & Breach Science Publishers (1992), pp. 215-277
- [19] J. M. CATALA & M. CLAUSS: Side reactions during the initiation step in oligomerization of methacrylic esters by electron transfer reaction. *Makromol. Chem.* 193, 2199-2209 (1992)
- [20] S. CHIALI, P. BERNIER & R. NUFFER: RMN du dopant sur le polyacétylène dopé aux alcalins. *J. Chim. Phys. (Paris)* 89, 1233-1238 (1992)
- [21] G. CLOUET & T. SADOON: Polymers and copolymers of vinyl monomers with blocked isocyanate groups: synthesis and characterization. *Pure Appl.Chem.* A29(10), 939-952 (1992)
- [22] G. CLOUET: Block copolymers and end-functional polymers through free radical polymerization. *Polym. Prepr.* 30, 199-200 (1992)
- [23] G. CLOUET: Free radical techniques to prepare α,ω end-functional polymers and block copolymers via thermal iniferters. *Polym. Prepr.* 30, 895-896 (1992)
- [24] F. CLOUET & M.K SHI: Interactions of polymer model surfaces with cold plasmas: Hexatriacontane as a model molecule of high-density polyethylene and octadecyl octadecanoate as a model of polyester. I. Degradation rate versus time and power. *J. Appl. Polym. Sci.* 46, 1955-1966 (1992)
- [25] D. COCHIN, F. CANDAU, R. ZANA & Y. TALMON: Direct imaging of microstructures formed in aqueous solutions of polyamphiphiles. *Macromolecules* 25, 4220-4223 (1992)
- [26] 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)
- [27] J.M. CORPART, J. SELB & F. CANDAU: Synthesis and properties of polyampholytes prepared in microemulsions. *Makromol. Chem. - Macromol. Symp.* 53, 253-265 (1992)
- [28] C. CROUZET & J. MARCHAL: 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. *Radiat. Phys. Chem.* 39, 359-366 (1992)
- [29] C. CROUZET & J. MARCHAL: About antioxidant activity of hindered aliphatic amines and their derivatives to understand polyolefin stabilization at 25°C. 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. *Radiat. Phys. Chem.* 40, 233-239 (1992)
- [30] J. DAYANTIS: The effect of pressure on the determination of the Flory-Huggins χ parameter by vapour pressure measurements. *Polymer* 33, 219-222 (1992)
- [31] Ph. DÉJARDIN & A. SCHMITT: Protein adsorption on synthetic materials for tracheal incubation: ideas and suggestions for an in vitro experimental study. In "Tracheal Incubation", Eds C. Baquey, A.M.Cros, P.Dabadie & G.Janvier, Editions Pradel (1992), p. 77
- [32] F. DOBLER, T. PITH, M. LAMBLA & Y. HOLL: Coalescence mechanisms of polymer colloids. I. Coalescence under the influence of particle-water interfacial tension. *J. Colloid Interface Sci.* 152, 1-11 (1992)
- [33] F. DOBLER, T. PITH, M. LAMBLA & Y. HOLL: Coalescence mechanisms of polymer colloids. II. Coalescence with evaporation of water. *J. Colloid Interface Sci.* 152, 12-21 (1992)
- [34] F. DOBLER, T. PITH, Y. HOLL & M. LAMBLA: Synthesis of model lattices for the study of coalescence mechanisms. *J. Appl. Polym. Sci.* 44, 1075-1086 (1992)
- [35] M. EHRMANN, A. MATHIS, B. MEURER, M. SCHEER & J.C GALIN: Statistical n-butyl acrylate-(sulfopropyl)ammonium betaine copolymers. 2. Structural studies. *Macromolecules* 25, 2253-2261 (1992)

- [36] M. EHRMANN & J.C. GALIN : Statistical n-butyl acrylate-sulphonatopropylbetaine copolymers : 1. Synthesis and molecular characterization. *Polymer* 33, 859-865 (1992)
- [37] 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, 68-83 (1992)
- [38] 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)
- [39] B. FRANÇOIS : Synthèse et caractérisation de copolymères comportant des séquences de polymères conjugués. *J. Chem. Phys.* 89, 957-967 (1992)
- [40] J. FRANÇOIS & D. SARAZIN : La chromatographie d'exclusion stérique, ses possibilités, ses limitations. *Analisis, Sté Française de Chimie* 20, 9-12 (1992)
- [41] J. FRANÇOIS & D. SARAZIN : Diffusion de la lumière des solutions de polymères: mesure des dimensions moléculaires. *Analisis, Sté Française de Chimie* 20, 13-16 (1992)
- [42] E. FRANTA, P. KUBISA, S. OULD KADA & L. REIBEL : Synthesis of functionalized poly(1,3-dioxolane). *Makromol. Chem. - Macromol. Symp.* 60, 145-154 (1992)
- [43] Y. FRÈRE & Ph. GRAMAIN : Reaction kinetics of polymer substituents. Macromolecular steric hindrance effect in quaternization of poly(vinylpyridines). *Macromolecules* 25, 3184-3189 (1992)
- [44] Y. FRÈRE & Ph. GRAMAIN : Coating porous silica by in situ polymerization of PEO macromonomers for size exclusion separation of proteins. *React. Polym.* 16, 137-147 (1992)
- [45] Y. FRÈRE, Y. GUILBERT & Ph. GRAMAIN : Gel effect and subsequent degradation process in radical polymerization of poly(ethylene oxide) acrylate and methacrylate macromers. *New Polymeric Mater.* 3, 175-186 (1992)
- [46] G. FRIEDMANN, Y. CHREIM & J. BROSSAS : Synthesis of organosilicon polymers. I. Silicone and silicon carbide copolymers : synthesis and physical properties. *Eur. Polym. J.* 28, 149-151 (1992)
- [47] G. FRIEDMANN, Y. CHREIM & J. BROSSAS : Synthesis of organosilicon polymers. II. Norbornadiene/Pt II complex : catalyst in step-polymerization. *Eur. Polym. J.* 28, 271-273 (1992)
- [48] 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)
- [49] 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 a short alkyl chain. 2. C_6E_3 , C_6E_5 , C_8E_4 , and C_8E_8 . *J. Phys. Chem.* 96, 6095-6102 (1992)
- [50] 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 a short alkyl chain. 3. Surfactants with a sugar head group. *J. Phys. Chem.* 96, 8137-8141 (1992)
- [51] J.C. GALIN & M. GALIN : Water sorption in poly (ammonium sulfopropylbetaines). 1. Differential scanning calorimetry. *J. Polym. Sci. B - Polym. Phys.* 30, 1103-1111 (1992)
- [52] J.C. GALIN & M. GALIN : Water sorption in poly (ammonium sulfopropylbetaines). 2. Sorption isotherms. *J. Polym. Sci. B - Polym. Phys.* 30, 1113-1121 (1992)
- [53] P. GARRIN, J.P. AIME, D. REIBEL & C. MATHIS : Study of the block copolymer polystyrene-polyacetylene in solution. *Synth. Metals* 51, 37-44 (1992)
- [54] A. GODART, R. SCHIRRER & C. WIPPLER : Analysis of a PS/PMMA blend by image processing techniques. *Polym. Bull.* 28, 235-242 (1992)

- [55] Z. GRUBISIC-GALLOT, F. SCHOSSELER, P. LIXON & B. CABANE: Size distribution of polymers in sol-gel condensation. *Macromolecules* 25, 3733-3738 (1992)
- [56] 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, 233-242 (1992)
- [57] T. GUIBERTEAU, D. GRUCKER, J.J. ANDRÉ, M. PETIT & D. LELIÈVRE: Polarisation dynamique nucléaire des protons de l'eau dans une suspension de cristaux d'octaméthoxy-phthalocyanine de lithium radicalaire. *C.R. Acad. Sci. (Paris) Série II* 315, 527-532 (1992)
- [58] A. GUYOT, F. CANSELL, J.Y. CAVAILLE, 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: Dispersions filmogènes de latex copolymères modèles. Relations synthèse-structure-propriétés. *J. Chem. Phys.* 89, 745-797 (1992)
- [59] A. HAKIKI, J.G. ZILLIOX, G.J. BEINERT & J.E. HERZ: Synthesis and characterization of polystyrenes fitted with either pendent or chain end hydroxyethyl functional groups. *Polymer* 33, 2796-2801 (1992)
- [60] A. HAKIKI, J.E. HERZ & G. BEINERT: Crosslinking of OH-functional polystyrenes through urethane bridges: kinetics of the three-dimensional addition reaction between hydroxyethyl functions and isocyanate groups of crosslinker. *Polymer* 33, 4575-4581 (1992)
- [61] H. HANSMA, F. MOTAMEDI, P. SMITH, P. HANSMA & J.C. WITTMANN: Polymer Communications. Molecular resolution of thin, highly oriented poly(tetrafluoroethylene) films with the atomic force microscope. *Polymer* 33, 647-649 (1992)
- [62] J. HARDEN, C. MARQUES, J.F. JOANNY & D. ANDELMAN: Membrane curvature elasticity in weakly charged lamellar phases. *Langmuir* 8, 1170-1175 (1992)
- [63] X.W. HE, J.M. WIDMAIER, J.E. HERZ & G.C. MEYER: Polydimethylsiloxane / poly(methyl methacrylate) interpenetrating networks: 2. Synthesis and properties. *Polymer* 33, 866-872 (1992)
- [64] 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. A - Polym. Chem.* 30, 625-634 (1992)
- [65] 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. Sci. A - Polym. Chem.* 30, 635-641 (1992)
- [66] M. ISHIKAWA, K.I. MATSUMARA, K. ESUMI, K. MEGURO, W. BINANA-LIMBELE & R. ZANA: Aggregation behavior of α, ω -type nonionic surfactant in aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 151, 70-78 (1992)
- [67] J.F. JOANNY: Lubrication by molten polymer brushes. *Langmuir* 8, 989-995 (1992)
- [68] J.F. JOANNY & D. ANDELMAN: Adsorption of polymer solutions on heterogeneous surfaces. *Makromol. Chem. - Macromol. Symp.* 62, 35-41 (1992)
- [69] A. JOHNER & J.F. JOANNY: Adsorption of polymeric brushes: bridging. *J. Chem. Phys.* 96, 6257-6273 (1992)
- [70] A. JOHNER & C. MARQUES: Can a polymer brush trap a wetting layer? *Phys. Rev. Lett.* 69, 1827-1830 (1992)
- [71] F. KAJZAR, J. LE MOIGNE & A. THIERRY: Non-linear optics with oriented conjugated polymer thin films electronic properties of polymers. In "Electronic Properties of Polymers", Eds K. Kuzmany, K. Mehring & S. Roth, Springer-Verlag (1992), pp. 202-208
- [72] N. KAMENKA, M. CHORRO, Y. TALMON & R. ZANA: Study of mixed aggregates in aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate and dodecyltrimethylammonium bromide. *Colloids and Surfaces* 67, 213-222 (1992)

- [73] J.K. KRÜGER, M. PRECHTL, P. SMITH, S. MEYER & J.C. WITTMANN: Elastic properties of thin ultraoriented poly(ϵ -caprolactone) films grown on PTFE substrates as revealed by brillouin spectroscopy. *J. Polym. Sci. B - Polym Phys.* 30, 1173-1176 (1992)
- [74] A. KUNCAKA, A. LOUATI, M. GROSS & Y. FRÈRE: Electrochemical reduction and further coordination of substituted β -diketones with Cu(II), Co(II), Ni(II) Zn(II) in tetrahydrofuran. *J. Electroanal. Chem.* 338, 213-228 (1992)
- [75] F. LAGARDE, L. REIBEL & E. FRANTA: Cationic polymerization of 1,2-epoxy-3-nitropropane in the presence of ethylene glycol. 1. Lower oligodiols obtained according to the activated monomer mechanism. *Makromol. Chem.* 193, 1087-1097 (1992)
- [76] F. LAGARDE, L. REIBEL & E. FRANTA: Cationic polymerization of 1,2-epoxy-3-nitropropane in the presence of ethylene glycol. 2. Higher oligodiols: discrepancies with the activated monomer mechanism. *Makromol. Chem.* 193, 1099-1108 (1992)
- [77] F. LAGARDE, L. REIBEL & E. FRANTA: Cationic polymerization of 1,2-epoxy-3-nitropropane in the presence of ethylene glycol. 3. Determination of the mechanism. *Makromol. Chem.* 193, 1109-1116 (1992)
- [78] J. LANG, N. LALEM & R. ZANA: Quaternary water-in-oil microemulsions. 2. Effect of carboxylic acid chain length on droplet size and exchange of material between droplets. *J. Phys. Chem.* 96, 4667-4671 (1992)
- [79] J. LANG, N. LALEM & R. ZANA: Droplet size and dynamics in water-in-oil microemulsions. *Colloids and Surfaces* 68, 199-206 (1992)
- [80] J. LANG & R. ZANA: Structure and dynamics of water-in-oil microemulsions: Effect of cosurfactant chain length. In "Organized Solutions", Eds B. Lindman & S.E. Friberg, M. Dekker Inc., New York (1992), pp. 237-245
- [81] A. LAPP, M. MOTTIN, C. STRAZIELLE, D. BROSETA & L. LEIBLER: Experimental evidence for the strong interpenetration of two polymer chains very different in size. *J. Phys. II* 5, 1247-1256 (1992)
- [82] L. LEGER & J.F. JOANNY: Liquid spreading. *Rep. on Prog. Phys.* 55, 431-486 (1992)
- [83] D. LELIÈVRE, L. BOSIO, J. SIMON, J.J. ANDRÉ & F. BENSEBAA: Dimeric substituted copper phthalocyanine liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 4475-4479 (1992)
- [84] J. LE MOIGNE, A. HILBERER & C. STRAZIELLE: Poly(phenylacetylene) derivatives for nonlinear optics. *Macromol.* 25, 6705-6710 (1992)
- [85] J. LE MOIGNE, M. MORONI, H. COLES, A. THIERRY & F. KAJZAR: Towards oriented polymeric structures for cubic nonlinear optics. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 247, 65-72 (1992)
- [86] B. LOTZ & J.C. WITTMANN: Isotactic polypropylene: Growth transitions and crystal polymorphism. *Prog. Colloid Polym. Sci.* 87, 3-7 (1992)
- [87] B. LOTZ: Structural and morphological features of synthetic and natural polymers. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 255, 95-104 (1992)
- [88] E. LUTANIE, P. SCHAAF, A. SCHMITT, J.C. VOEGEL, M. FREUND & J.P. CAZENAVE: Adsorption of human IgG molecules ontogloss beads: reversible and irreversible aspects. *J. Dispersion Sci. and Technology* 13, 379-398 (1992)
- [89] E. LUTANIE, J.C. VOEGEL, P. SCHAAF, M. FREUND, J.P. CAZENAVE & A. SCHMITT: Competitive adsorption of human immunoglobulin G and albumin: consequences for structure and reactivity of the adsorbed layer. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 89, 9890-9894 (1992)
- [90] G. LUTRINGER, B. MEURER & G. WEILL: Microstructure of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene copolymers by high-resolution ^{19}F nuclear magnetic resonance. *Polymer* 33, 4920-4928 (1992)
- [91] 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)

- [92] 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, 627-636 (1992)
- [93] C. MAECHLING-STRASSER, F. CLOUET & J. FRANÇOIS: Hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide) urethanes. 2. Modelling their association in water. *Polymer* 33, 1021-1025 (1992).
- [94] S. MAFE, J.A. MANZANARES, H. REISS, J.M. THOMANN & Ph. GRAMAIN: A model for the dissolution of calcium hydroxyapatite powder. *J. Phys. Chem.* 96, 861-866 (1992)
- [95] E. MARCHAL: Thermally stimulated depolarization currents: A new analysis and significance of the compensation law. *J. Chem. Phys.* 96 (6) 4676-4680 (1992)
- [96] O. MAUZAC & R. SCHIRRE: Crack propagation in amorphous brittle polymers toughened by rubber particles. *Mechanical Engineering Publications*, London, 81-93 (1992)
- [97] N. MOUGIN, P. REMPP & Y. GNANOU: New activating agents for the anionic polymerization of lactams. *Macromolecules* 25, 6739-6743 (1992)
- [98] R. MULLER & C. PICOT: Chain conformation in polymer melts during flow as measured by small angle neutron scattering. *Makromol. Chem. - Macromol. Symp.* 56, 107-115 (1992)
- [99] D. NAVARRO-RODRIGUEZ, D. GUILLON, A. SKOULIOS, Y. FRÈRE & Ph. GRAMAIN: Structural behaviour of thermotropic liquid crystals from poly(4-vinylpyridine) fully and partially quaternized with a mesogenic group. *Makromol. Chem.*, 193, 3117-3128 (1992)
- [100] D. NAVARRO-RODRIGUEZ, Y. FRÈRE & Ph. GRAMAIN: Kinetics and steric limitation of quaternization of poly(4-vinylpyridine) with mesogenic ω - (4'-methoxy-4-biphenyloxy) alkyl bromides. *J. Polym. Sci. A - Polym. Chem.* 30, 2587-2594 (1992)
- [101] T. OLINGA & B. FRANÇOIS: Copolymères séquencés et greffés solubles polystyrène-polythiophène. *J. Chim. Phys.* 89, 1079-1084 (1992)
- [102] L. OULD-KADDOUR & C. STRAZIELLE: Experimental investigations of light scattering by polystyrene-poly(methylmethacrylate)-good solvent and polystyrene-poly(vinylacetate) in good solvent. *Polymer* 33, 899-908 (1992)
- [103] E. PEFFERKORN: Electrolyte and polyelectrolyte induced aggregation of colloids. Mechanism of colloid destabilization. *Croatica Chemica Acta.* 65, 309-326 (1992)
- [104] E. PEFFERKORN, A. ELAISSARI & C. HUGUENARD: Rate limiting processes in diblock copolymer adsorption at solid-liquid interfaces. *Macromol. Reports*, A29 (suppl.2) 147-153 (1992)
- [105] P. PETIT: Magnetism of lutetium bisphthalocyanine. *Synth. Met.* 46, 147-163 (1992)
- [106] P. PETIT & J.J. ANDRÉ: Introduction to pulsed ESR spectroscopy. *J. Chim. Phys.* 89, 567-582 (1992)
- [107] D. REIBEL, R. NUFFER & C. MATHIS: Optimisation des conditions de transformation du poly(phénylvinylnsulfoxyde) en poly(acétylène). *J. Chim. Phys.* 89, 1251-1256 (1992)
- [108] D. REIBEL, R. NUFFER & C. MATHIS: Synthesis of polyacetylene by chemical modification of poly(phenylvinylsulfoxide). *Macromolecules* 25, 7090-7095 (1992)
- [109] P. REMPP, Y. GNANOU & R. MULLER: Synthesis and properties of model networks. In "Polymer Networks 91", Eds Dusek & Kusanov, VSP, The Netherlands (1992), pp. 25-38
- [110] P. REMPP: Recent advances in macromolecular engineering via sonic methods. *Makromol. Chem. - Macromol. Symp.* 60, 209-218 (1992)
- [111] P. REMPP & P. LUTZ: Model Macromolecules. *Makromol. Chem. - Macromol. Symp.* 62, 213-224 (1992)
- [112] J. RIVORY, J.M. FRIGERIO & C. MARQUES: Characterization of interfacial index gradients by spectroscopic ellipsometry at variable angle of incidence. *Opt. Commun.* 89, 482-492 (1992)

- [113] F. ROBY & J.F. JOANNY: Dynamics of concentration fluctuations in ternary polymer solutions. *Macromolecules* 25, 4612-4618 (1992)
- [114] M. RUBINSTEIN, A. ADJARI, J. BASTIDE & L. LEIBLER: Comments on fluctuations of cross-links in gels. *Makromol. Chem. - Makromol. Symp.* 62, 61-73 (1992)
- [115] M. RUBINSTEIN, L. LEIBLER & J. BASTIDE: Giant fluctuations of crosslink positions in gels. *Phys. Rev. Lett.* 68 (3) 405-407 (1992)
- [116] D. SARAZIN, J. FRANÇOIS, C. VERWAERDE & G. FLÈCHE: Structural study of fractionated hydroxyethyl-amylopectin in aqueous solution. *J. Appl. Polym. Sci.* 46, 715-724 (1992)
- [117] P. SCHAAF, Ph. DÉJARDIN, A. JOHNER & A. SCHMITT: Characteristic time scales for the adsorption process of fibrinogen on silica. *Langmuir* 8, 514-517 (1992)
- [118] B. SENGER, F.J. BAFALUY, P. SCHAAF, A. SCHMITT & J.C. VOEGEL: Configurations of adsorbed hard spheres after diffusion in a gravitational field. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 89, 9449-9453 (1992)
- [119] B. SENGER, P. SCHAAF, J.C. VOEGEL, A. JOHNER, A. SCHMITT & J. TALBOT: Influence of bulk diffusion on the adsorption of hard spheres on a flat surface. *J. Chem. Phys.* 97, 3813-3820 (1992)
- [120] M.K. SHI & F. CLOUET: Study of the interactions of model polymer surface with cold plasmas. II. Degradation rate versus pressure and gas flow rate. *J. Appl. Polym. Sci.* 46, 2063-2074 (1992)
- [121] W. STOCKER, B. BICKMANN, S. N. MAGONOV, H. J. CANTOW, B. LOTZ, J.C. WITTMANN & M. MÖLLER: Surface structure of polymers and their model compounds observed by atomic force microscopy. *Ultramicroscopy* 42-44, 1141-1147 (1992)
- [122] S. STOLL & E. PEFFERKORN: Modes of spontaneous and provoked cluster fragmentation. I. During diffusion-limited aggregation. *J. Colloid Interface Sci.* 152, 247-256 (1992)
- [123] S. STOLL & E. PEFFERKORN: Modes of spontaneous and provoked cluster fragmentation. II. During reaction-limited aggregation. *J. Colloid Interface Sci.* 152, 257-264 (1992)
- [124] S. STOLL & E. PEFFERKORN: Processus de fragmentation d'agrégats colloïdaux. *C.R. Acad. Sci. (Paris) série II*, 314, 37-42 (1992)
- [125] C. STRAZIELLE, A.F. de MATHIEU, D. DAOUST & J. DEVAUX: Solution properties of poly(methylphenyl) silane. *Polymer* 33, 4174-4179 (1992)
- [126] A. THIERRY, B. FILLON, C. STRAUPÉ, B. LOTZ & J.C. WITTMANN: Polymer nucleating agents: Efficiency scale and impact of physical gelation. *Prog. Colloid Polym. Sci.* 87, 28-31 (1992)
- [127] A. THIERRY, F. KAJZAR & J. LE MOIGNE: Morphology and structure of oriented polydiacetylene films: Molecular epitaxy of DCH. *Prog. Colloid Polym. Sci.* 87, 107-109 (1992)
- [128] C. TSITSILIANIS, G. STAIKOS, A. DONDOS, P. LUTZ & P. REMPP: Influence of annealing and casting solvent on the morphology of poly(ethylene oxide)-b-polystyrene-b-poly(ethylene oxide) triblock copolymer: compatibility effects. *Polymer* 33 (16) 3369-3374 (1992)
- [129] M.S. TURNER & J.F. JOANNY: Diblock copolymer lamellae at rough surfaces. *Macromolecules* 25, 6681-6689 (1992)
- [130] G. WIDAWSKI, M. RAWISO & B. FRANÇOIS: Etude de l'agrégation des copolymères séquencés polystyrène-polyparaphénylène par diffusion de la lumière et des neutrons. *J. Chim. Phys.* 89, 1331-1336 (1992)
- [131] J.M. WIDMAIER & M.T. TABKA: Sequential interpenetrating polymer networks: Heterogeneity of the first network and final structure. *Eur. Polym. J.* 28, 499-503 (1992)
- [132] 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, 79-84 (1992)

- [133] F. YAN, Ph. DÉJARDIN, J.N. MULVIHILL, J.P. CAZENAVE, T. CROST, M. THOMAS & Ch. PUSINERI: Influence of a preadsorbed terpolymer on human platelet accumulation, fibrinogen adsorption, and *ex vivo* blood activation in hemodialysis hollow fibers. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 3, 389-402 (1992)
- [134] R. ZANA: Mixed micelles with bolaform surfactants. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 248, 313-324 (1992)
- [135] R. ZANA, W. BINANA-LIMBÉLÉ, N. KAMENKA & B. LINDMAN: Ethyl(hydroxyethyl) cellulose-cationic surfactant interactions: Electrical conductivity, self-diffusion and time-resolved fluorescence quenching investigations. *J. Phys. Chem.* 96, 5461-5465 (1992)
- [136] F. ZIELINSKI, M. BUZIER, C. LARTIGUE, J. BASTIDE & F. BOUÉ: Small chains in a deformed network. A probe of heterogeneous deformation? *Prog. Colloid Polym. Sci.* 90, 115-130 (1992)

— 1993 —

- [137] P. ADAM, J.C. SCHMID, B. MYCKE, C. STRAZIELLE, J. CONNAN, A. HUC, A. RIVA & P. ALBRECHT: Structural investigation of nonpolar sulfur cross-linked macromolecules in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 3395-3419 (1993)
- [138] J.P. AIMÉ, D. REIBEL & C. MATHIS: Physical properties of the block copolymer polystyrene-polyacetylene in solution. *Synth. Met.* 55-57, 127-134 (1993)
- [139] E. ALAMI, G. BEINERT, P. MARIE & R. ZANA: Alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 3. Behavior at the air-water interface. *Langmuir* 9, 1465-1467 (1993)
- [140] E. ALAMI, N. KAMENKA, A. RAHARIMHAMINA & R. ZANA: Investigation on the microstructures in mixtures of water with the nonionic surfactants C_8E_5 , $C_{10}E_6$, and $C_{10}E_8$ in the whole range of composition. *J. Colloid Interface Sci.* 158, 342-350 (1993)
- [141] E. ALAMI, H. LEVY, R. ZANA & A. SKOULIOS: Alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 2. Structure of the lyotropic mesophases in the presence of water. *Langmuir* 9, 940-944 (1993)
- [142] E. ALAMI, H. LEVY, R. ZANA, P. WEBER & A. SKOULIOS: A new smectic mesophase with two dimensional tetragonal symmetry from dialkyldimethylammonium bromides: ST. *Liq. Cryst.* 13, 201-212 (1993)
- [143] E. ALAMI, N.M. VAN OS, L.A. M. RUPERT, B. DE JONG, F.J.M. KERKHOF & R. ZANA: Aggregation behavior of hexaoxyethyleneglycol myristate and hexaoxyethyleneglycol mono (1-methyltridecane) ether and dynamics of their micelles in aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 160, 205-208 (1993)
- [144] D. ANDELMAN & J.F. JOANNY: Polymer adsorption on surfactant monolayers and heterogeneous solid surfaces. *J. Phys. II France* 3, 121-138 (1993)
- [145] J. BAFALUY, B. SENGER, J.C. VOEGEL & P. SCHAAF: Effect of hydrodynamic interactions on the distribution of adhering brownian particles. *Phys. Rev. Lett.* 70, 623-626 (1993)
- [146] J.L. BARRAT & J.F. JOANNY: Persistence length of polyelectrolyte chains. *Europhys. Lett.* 24, 333-338 (1993)
- [147] J. BASTIDE, F. BOUÉ, E. MENDES, F. ZIELINSKI, M. BUZIER, C. LARTIGUE, R. OESER & P. LINDNER: Is the distribution of entanglements homogeneous in polymer melts? *Prog. Colloid Polym. Sci.* 91, 105-108 (1993)
- [148] G.J. BEINERT, J.G. ZILLIOX & J.E. HERZ: Chain branching accompanying the synthesis of polystyrene with pendent 2-hydroxyethyl groups: an investigation of the reaction of phenyllithium with oxirane in the presence of N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine. *Makromol. Chem.* 194, 3183-3193 (1993)
- [149] A. BENKHIRA: "Etude des Propriétés Thermodynamiques du Poly(1-3-Dioxolane) en Solution Aqueuse". Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, Juin 1993.

- [150] M. BENMOUNA, R. BORSALI & H. BENOIT: Static scattering from cyclic copolymers in solution. *J. Phys. II France* 3, 1041-1047 (1993)
- [151] H. BENOIT: On the scattering by polymers and copolymers at high angles. *Makromol. Chem. - Macromol. Symp.* 76, 155-161 (1993)
- [152] H. BENOIT, J.F. JOANNY, G. HADZIIOANNOU & B. HAMMOUDA: Scattering by linear, branched, and copolymer chain molecules for large scattering vectors. *Macromolecules* 26, 5790-5795 (1993)
- [153] S. BIGGS, J. SELB & F. CANDAU: Copolymers of acrylamide/N-alkylacrylamide in aqueous solution: the effects of hydrolysis on hydrophobic interactions. *Polymer* 34, 580-591 (1993)
- [154] W. BINANA-LIMBÉLÉ, F. CLOUET, J. FRANÇOIS: Hydrophobically end-capped polyoxyethylene-oxide. 3. Interactions with sodium dodecylsulphate. *Colloid Polym. Sci.* 271, 748, 1993.
- [155] R. BOHNERT, H. FINKELMANN & P. LUTZ: Liquid-crystalline side-chain polymers by living anionic polymerization of mesogenic methacrylate. *Makromol. Chem. - Rapid Commun.* 14, 139-146 (1993)
- [156] R. BORSALI, M. BENMOUNA & H. BENOIT: Elastic scattering and relaxation modes of cyclic diblock copolymer chains in solution: rouse model. *Physica A* 201, 129-137 (1993)
- [157] M. BOUSMINA & R. MULLER: Linear viscoelasticity in the melt of impact PMMA. Influence of concentration and aggregation of dispersed rubber particles. *J. Rheology* 37, 663-679 (1993)
- [158] U. BUCHHOLZ, P. LUTZ, M. KUNZ & W. BURCHARD: Electron microscopy on highly branched polystyrene star-shaped polymers. *Makromol. Chem.* 194, 1371-1376 (1993)
- [159] J.M. CATALA & J. BROSSAS: Synthesis and fire retardant properties of vinylic polymers bearing phosphonated groups. *Makromol. Chem.- Macromol. Symp.* 74, 147-153 (1993)
- [160] J.M. CATALA & J. BROSSAS: Synthesis of fire retardant polymers without halogens. *Progr. Org. Coatings* 22, 69-82 (1993)
- [161] J.M. CATALA & M. CLAUSS: Anionic synthesis of oligo(acrylate-polysulfide)s in a single batch process. *Makromol. Chem.- Rapid Commun.* 14, 115-120 (1993)
- [162] L. CHEN & G.H. HU: Application of a statistical theory to residence time distribution. *AIChE. J.* 39, 1558-1562 (1993)
- [163] L. CHEN, G.H. HU & J.T. LINDT: Chemical reaction acceleration in boiling polymer solutions. *AIChE. J.* 39, 653- 662 (1993)
- [164] L. CHEN, Z. PAN & G.H. HU: Residence time distribution in screw extruders. *AIChE J.* 39, 1455-1464 (1993)
- [165] G. CLOUET, P. CHAUMONT & P. CORPART: Studies on bulk polymerization of methyl methacrylate. I. Thermal polymerization. *J. Polym. Sci. A - Polym. Chem.*, 31, 2815-2824 (1993)
- [166] D. COCHIN, F. CANDAU & R. ZANA: Photopolymerization of micelle-forming monomers. 1. Characterization of the systems before and after polymerization. *Macromolecules* 26, 5755-5764 (1993)
- [167] D. COCHIN, R. ZANA & F. CANDAU: Polymerization of micelle-forming monomers: mechanistic study and characterization of the systems before and after polymerization. *Polym. Int.* 30, 491-498 (1993)
- [168] D. COCHIN, R. ZANA & F. CANDAU: Photopolymerization of micelle-forming monomers. 2. Kinetic study and mechanism. *Macromolecules* 26, 5765-5771 (1993)
- [169] J.M. CORPART & F. CANDAU: Aqueous solution properties of ampholytic copolymers prepared in microemulsions. *Macromolecules* 26, 1333-1343 (1993)
- [170] J.M. CORPART & F. CANDAU: Formulation and polymerization of microemulsions containing a mixture of cationic and anionic monomers. *Colloid Polym. Sci.* 271, 1055, 1993.

- [171] J.M. CORPART, J. SELB & F. CANDAU: Characterization of high charge density ampholytic copolymers prepared by microemulsion polymerization. *Polymer* 34, 3873-3886 (1993)
- [172] G. COULON, B. COLLIN, D. CHATENAY & Y. GALLOT: Kinetics of growth of islands and holes on the free surface of thin diblock copolymer films. *J. Phys. II France* 3, 697-717 (1993)
- [173] G. COULON, J. DAILLANT, B. COLLIN, J.J. BENATTAR & Y. GALLOT: Time evolution of the free surface of ultrathin copolymer films. *Macromolecules* 26, 1582-1589 (1993)
- [174] L. DANICHER & Ph. GRAMAIN: Preparation of polystyrene-co-divinylbenzene microspheres with controlled sizes by polymerization of stabilized microemulsions. *React. Polym.* 20, 111-121 (1993)
- [175] J. DAYANTIS: Marian Smoluchowski - Fin de la traversée du désert pour un grand thermodynamicien? *L'Actualité Chimique* 1, 85-87 (1993)
- [176] J. DAYANTIS: Recension des "Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu" de Sadi Carnot. *Encyclopédie Philosophique Universelle*, vol. III, tome II, à l'entrée Carnot (ouvrage édité sous la direction générale d'André Jacob). (1993)
- [177] S.N. DERROUGH, C. ROUF, J.M. WIDMAIER & G.C. MEYER: Investigations for obtaining semi-interpenetrating polymer networks based on monomers of different reactivity toward radicals. *J. Appl. Polym. Sci.* 48, 1183-1188 (1993)
- [178] F. DOBLER, M. LAMBLA & Y. HOLL: Coalescence mechanisms of polymer colloids. *Prog. Colloid Polym. Sci.* 93, 51-52 (1993)
- [179] M. DUVAL, H. HAIDA, J.P. LINGELSER & Y. GALLOT: Dynamics of PS-PMMA diblock copolymers in toluene. *Prog. Colloid Polym. Sci.* 91, 117-120 (1993)
- [180] F. ERBACHER, R. LENKE & G. MARET: Multiple light scattering in magneto-optically active media. *Europhys. Lett.* 21, 551 (1993)
- [181] F. ERBACHER, R. LENKE & G. MARET: Optical speckle patterns and coherent backscattering in strong magnetic fields. In "Photonic Band Gaps and Localization", Ed C.M. Soukoulis, Plenum Press, N.Y. (1993), pp. 81-98
- [182] M. EHRMANN, J.C. GALIN & B. MEURER: Statistical n-butyl acrylate-sulfopropyl betaine copolymers. 3. Domain size determination by solid-state NMR spectroscopy. *Macromolecules* 26, 988-993 (1993)
- [183] M. EHRMANN, R. MULLER, J.C. GALIN & C.G. BAZUIN: Statistical n-butyl acrylate- (sulfopropyl) ammonium betaine copolymers. 4. Dynamic mechanical properties. *Macromolecules* 26, 4910-4918 (1993)
- [184] D. FENWICK, K.J. IHN, F. MOTAMEDI, J.C. WITTMANN & P. SMITH: Characterization of friction-deposited polytetrafluoroethylene transfer films. *J. Appl. Polym. Sci.* 50, 1151-1157 (1993)
- [185] B. FILLON, B. LOTZ, A. THIERRY & J.C. WITTMANN: Self-nucleation and enhanced nucleation of polymers. Definition of a convenient calorimetric "Efficiency scale" and evaluation of nucleating additives in isotactic polypropylene (α phase). *J. Polym. Sci. B - Polym. Phys.* 31, 1395-1405 (1993)
- [186] B. FILLON, A. THIERRY, J.C. WITTMANN & B. LOTZ: Self-nucleation and recrystallization of polymers. Isotactic polypropylene, β phase: β - α conversion and β - α growth transitions. *J. Polym. Sci. B - Polym. Phys.* 31, 1407-1424 (1993)
- [187] B. FILLON, J.C. WITTMANN, B. LOTZ & A. THIERRY: Self-nucleation and recrystallization of isotactic polypropylene (α phase) investigated by differential scanning calorimetry. *J. Polym. Sci. B - Polym. Phys.* 31, 1383-1393 (1993)
- [188] S. FRADEN, G. MARET & D.L.D. CASPAR: Angular correlations and the isotropic-nematic phase transition in suspensions of tobacco mosaic virus. *Phys. Rev. B.* 46, 2816 (1993)
- [189] B. FRANÇOIS & T. OLINGA: Polystyrene-polythiophene block copolymers (PS-PT) synthesis, characterization and doping. *Synth. Met.* 55-57, 3489-3494 (1993)

- [190] H. FREY, S. SHEIKO, M. MOLLER, J.C. WITTMANN & B. LOTZ: Highly oriented poly(di-n-alkylsilylene) films on oriented PTFE substrates. *Adv. Mat.* 5, 917-919 (1993)
- [191] G. FRIEDMANN & J. BROSSAS: Synthèse de membranes perméables à l'oxygène: influence de la teneur en silicium. *Eur. Polym. J.* 29, 1463-1465 (1993)
- [192] G. FRIEDMANN, P. SPERRY & J. BROSSAS: Matrices rigides perméables à l'oxygène: application aux lentilles de contact. *Eur. Polym. J.* 29, 1197-1203 (1993)
- [193] M. GALIN, A. CHAPOTON & J.C. GALIN: Dielectric increments, interchange distances and conformation of quaternary ammonioalkylsulfonates and alkoxydicyanoethenolates in aqueous and trifluoroethanol solutions. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 545-553 (1993)
- [194] M. GALIN & J.C. GALIN: Hydration of poly(pyridiniumsulfonatopropyl betaines). *Makromol. Chem.* 194, 3479-3491 (1993)
- [195] M. GALIN, A. MATHIS & J.C. GALIN: Statistical n-butyl acrylate-(sulfopropyl) ammonium betaine copolymers. 5. Plasticization studies. *Macromolecules* 26, 4919-4927 (1993)
- [196] P. GASSER, J.C. VOEGEL & Ph. GRAMAIN: Surface reactions on hydroxyapatite in the presence of fluoride ions. I. Saturated and congruent conditions. *Colloids and Surfaces* 74, 275-286 (1993)
- [197] C. GINGREAU: "Copolymérisation en Solution et en Emulsion de l'Acrylate de Butyle avec un Monomère Zwitterionique à Caractère Hydrophobe. Structure et Propriétés Mécaniques des Polymères et des Films de Latex Coalescés". Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, Décembre 1993.
- [198] D. GRAEBLING, R. MULLER & J.F. PALIERNE: Linear viscoelastic behavior of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids. *Macromolecules* 26, 320-329 (1993)
- [199] Ph. GRAMAIN: Design of new exchanger materials incorporating chelating polymers: study of the ligand mobility by H-NMR. In "Ion Exchange Processes: Advances and Applications", Eds A. Dyer, M.J. Hudson & P.A. Williams, The Royal Society of Chemistry, London (1993) pp. 265-278
- [200] W. GRAUPNER, G. LEISING, W. FISCHER, F. STELZER, D. REIBEL & C. MATHIS: Photoinduced absorption in polyacetylene-polyacetylene and polyacetylene-polystyrene block copolymers. *Synth. Met.* 55-57, 43-49 (1993)
- [201] S.A. HAQUE & G. CLOUET: Synthesis of water soluble macroiniferter and its application in the synthesis of A-B-A type block copolymers containing hydrophilic and hydrophobic units. *J. Polym. Mater.* 10, 11-16 (1993)
- [202] S.A. HAQUE & G. CLOUET: Functionalized poly(acrylic acid) as a precursor of water-soluble macroiniferter: analysis of molecular weight. *Makromol. Chem. - Rapid Commun.* 14, 59-62 (1993)
- [203] X. HE, J.M. WIDMAIER & G.C. MEYER: Kinetics of phase separation in polyurethane/polystyrene semi-1 interpenetrating polymer networks. 1. Light transmission studies. *Polym. Intern.* 32, 289-293 (1993)
- [204] X. HE, J.M. WIDMAIER & G.C. MEYER: Kinetics of phase separation in polyurethane/polystyrene semi-1 interpenetrating polymer networks. 2. Microscopy observations and theoretical approach. *Polym. Intern.* 32, 295-301 (1993)
- [205] G. HILD, J. Ph. LAMPS & P. REMPP: Synthesis and characterization of anionic 2,3-epoxypropyl methacrylate polymers and of related random and block copolymers with methyl methacrylate. *Polymer* 34, 2875-2882 (1993)
- [206] A. HILL, F. CANDAU & J. SELB: Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: influence of the method of synthesis. *Macromolecules* 26, 4521-4532 (1993)
- [207] G.H. HU, J.J. FLAT & M. LAMBLA: Exchange and free radical grafting reactions in reactive extrusion. *Makromol. Chem. - Macromol. Symp.* 75, 137-157 (1993)

- [208] G.H. HU & J.T. LINDT: Monoesterification of styrene and maleic anhydride copolymers in ethyl benzene: catalysis and kinetics. *J. Polym. Sci. A - Polym. Chem.* 31, 691-700(1993)
- [209] G.H. HU, Y.J. SUN & M. LAMBLA: Catalysis of the transesterification of poly[ethylene-co-(vinyl acetate)] by organometallic compounds in the melt. *Makromol. Chem.* 194, 665-675 (1993)
- [210] G.H. HU & W. WANG: A kinetic model for steric hindrance effects on quaternization of poly(vinylpyridines). *J. Polym. Sci. A - Polym. Chem.* 31, 3453-3464 (1993)
- [211] D. IZZO & C. MARQUES: Formation of micelles of diblock and triblock copolymers in a selective solvent. *Macromolecules*, 26, 7189-7194 (1993)
- [212] A. JOHNER & J.F. JOANNY: Dynamics of polymeric brushes: End exchange and bridging kinetics. *J. Chem. Phys.* 98, 1647-1658 (1993)
- [213] A. JOHNER, J.F. JOANNY & M. RUBINSTEIN: Chain statistics in adsorbed polymer solutions. *Europhys. Lett.* 22, 591-596 (1993)
- [214] D. JUHUÉ & J. LANG: Effect of surfactant postadded to latex dispersion on film formation: a study by atomic force microscopy. *Langmuir* 9, 792-796 (1993)
- [215] E. KIENZT, L. DANICHER, M. LAMBLA & Y. HOLL: Distribution of surfactants in poly(2-ethyl hexyl methacrylate) latexes. *Polym. Int.* 31, 297-304 (1993)
- [216] E. KIENZT & Y. HOLL: Distribution of surfactants in latex films. *Colloids and Surfaces A78*, 255-270 (1993)
- [217] R. KNOESEL, M. EHRMANN & J.C. GALIN: Poly(ammonium sulfopropylbetaine)s: 5. Interactions in dilute aqueous solution with low molecular weight salts or zwitterions and with poly(electrolyte)s. *Polymer* 34, 1925-1932 (1993)
- [218] G.J.M. KOPER & P. SCHAAF: A scanning-angle reflectometry study of surfaces covered with latex particles. *Europhys. Lett.* 22, 543-548 (1993)
- [219] S. KOPP, J.C. WITTMANN & B. LOTZ: Epitaxy and crystal polymorphism of isotactic polybutene-1 In "Crystallization of Polymers", Ed M. Dosière (1993), vol. 405, pp. 625-629
- [220] J.K. KRÜGER, M. PRECHTL, J.C. WITTMANN, S. MEYER, J.F. LEGRAND & G. D'ASSEZA: Structure and properties of semicrystalline polymers via high-frequency acoustic and X-ray measurements. I. Ferroelectric P(VDF/TrFE) copolymer. *J. Polym. Sci. B - Polym. Phys.* 31, 505-512 (1993)
- [221] A. KUNCAKA, A. LOUATI, M. GROSS, C. HAUBTMANN, M. BERNARD, J.J. ANDRÉ, Y. FRÈRE & J.P. BRUNETTE: Electrochemical reduction of bis(β -diketones):1,10-Di(α -cyclohexanone) decane-1,10-dione and 3,14 diacetylhexadecane-2,15-dione. Characterization and electron paramagnetic resonance properties of their electrogenerated mononuclear copper(II) complexes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 4299-4305 (1993)
- [222] F. LAGARDE, C. DURAND, L. REIBEL & E. FRANTA: Synthesis and ionic polymerization of 1,2-epoxy-3-nitropropane. *Makromol. Chem. - Macromol. Symp.* 73, 117-125 (1993)
- [223] J. LAL, J. BASTIDE, R. BANSIL & F. BOUÉ: Behavior of free linear chains of polystyrene in a network of methyl methacrylate in toluene. *Macromolecules* 26, 6092-6099 (1993)
- [224] M. LAMBLA & M. SEADAN: Reactive blending of polymers by interfacial free-radical grafting. *Makromol. Chem. - Macromol. Symp.* 69, 99-123 (1993)
- [225] S. LEFRANT, J. P. BUISSON, P. BERNIER, J.M. LAMBERT, A. ZAHAB & C. MATHIS: Raman spectra of ^{13}C -substituted and Li-intercalated fullerenes. In "Electronic Properties of fullerenes", Eds H.Kuzmany, J. Fink, M. Mehring & S. Roth, Springer Verlag Berlin, Springer series in Solid-State Sciences (1993), vol. 117, pp. 277-280
- [226] N. LEHSAINI, J. FRANÇOIS & G. WEILL: Anisotropic light scattering study of the physical gelation of atactic polystyrene in carbon disulfid. *Macromolecules* 26, 7333 (1993)

- [227] R.LENKE & G.MARET: Affecting weak light localization by strong magnetic fields. *Physica Scripta*, T49, 605 (1993)
- [228] M.H. LI, A. BRULET, P. KELLER, C. STRAZIELLE & J.P. COTTON: Study of the transesterification of a main-chain mesomorphic polyester by small-angle neutron scattering. *Macromolecules* 26, 119-124 (1993)
- [229] B. LOTZ: Asymmetries and chirality in polyolefin crystal structure and morphology. In "Crystallization of Polymers", Ed M. Dosière (1993), vol. 405, pp. 17-23
- [230] B. LOTZ & J.C. WITTMANN: Orientation of crystalline polymers by non-classical means. *Makromol. Chem. - Macromol. Symp.* 69, 165-175 (1993)
- [231] B. LOTZ & J.C. WITTMANN: Structure of polymer single crystals. In "Structure and Properties of Polymers", *Material Science and Technology*, Eds R.W. Cahn, P. Haasen & E.J. Kramer, VCH, Weinheim (1993), vol.12, pp. 79-151
- [232] A.J. LOVINGER, B. LOTZ, D.D. DAVIS & F.J. PADDEN, Jr.: Structure and defects in fully syndiotactic polypropylene. *Macromolecules* 26, 3494-3503 (1993)
- [233] M. MAALOU, D. AUSSERRE, D. CHATENAY & Y. GALLOT: Spinodal-decomposition-like patterns via metastable state relaxation. *Phys. Rev. Lett.* 70, 2577-2580 (1993)
- [234] E. MARCHAL: A test for the predictions of the coupling model of relaxation in polymers using electrical or mechanical measurements and the compensation law. *Makromol. Chem. - Rapid Commun.* 14, 597-603 (1993)
- [235] J.F. MARKO, A. JOHNER & C. MARQUES: Grafted polymers under the influence of external fields. *J. Chem. Phys.* 99, 8142- 8153 (1993)
- [236] C. MARQUES: Fluctuation effects in the ordering of thin diblock copolymer films. *Phys. Rev. Lett.* 70, 1351-1351 (1993)
- [237] C. MARQUES, M.S. TURNER & M.E. CATES: End-evaporation kinetics in living-polymer systems. *J. Chem. Phys.* 99, 7260-7266 (1993)
- [238] U. MASCHKE, B. EWEN, M. BENMOUNA, G. MEIER & H. BENOIT: Elastic coherent neutron scattering from mixtures of triblock copolymers and homopolymers in the homogeneous bulk state. *Macromolecules* 26, 6197-6202 (1993)
- [239] P. MAYER, J. STURM, C. HEITZ & G. WEILL: Dynamics of DNA under pulsed-field gel electrophoresis as analyzed from birefringence rise and decay. *Electrophoresis* 14, 330-336 (1993)
- [240] P. MAYER, J. STURM & G. WEILL: DNA deformation in gel electrophoresis. In "Laser Study of Macroscopic Biosystems", Ed J.E.I. Korppi-Tomola, Proc. SPIE, Bellingham, Washington, USA, 1922, (1993), pp. 368-377
- [241] P. MAYER, J. STURM & G. WEILL: Stretching and overstretching of DNA in pulsed field gel electrophoresis. I. A quantitative study from the steady state birefringence decay. *Biopolymers* 33, 1347-1357 (1993)
- [242] P. MAYER, J. STURM & G. WEILL: Stretching and overstretching of DNA in pulsed field gel electrophoresis. II Coupling of orientation and transport in initial response to the field. *Biopolymers* 33, 1359-1363 (1993)
- [243] E. MENDES, B. GIRARD, C. PICOT, M. BUZIER, F. BOUÉ & J. BASTIDE: Small angle neutron scattering study of end-linked gels. *Macromolecules* 26, 6873-6877 (1993)
- [244] E. MENDES, A. HAKIKI, A. RAMZI, J. HERZ, F. SCHOSSELER, J.P. MUNCH, F. BOUÉ & J. BASTIDE: Swelling and deformation of gels: is it possible to make these processes more homogeneous? *Polym. Mat. Sc. & Engin. (PMSE)* 68, 231-233 (1993)

- [245] G. MERKLE, W. BURCHARD, P. LUTZ, K.F. FREED & J. GAO: Osmotic pressure of linear, star, and ring polymers in semidilute solution. A comparison between experiment and theory. *Macromolecules* 26, 2736-2742 (1993)
- [246] R. MULLER, J.J. PESCE & C. PICOT: Chain conformation in sheared polymer melts as revealed by SANS. *Macromolecules* 26, 320-329 (1993)
- [247] A.M. OLIVEIRA BRETT, J.L.C. PEREIRA & Ph. DÉJARDIN: Influence of polymer preadsorption on the performance of an electrochemical serum biosensor. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* 31, 311-322 (1993)
- [248] L. OUALI & E. PEFFERKORN: Polymer induced stabilization of colloids mechanism and kinetics. *J. Colloid Interface Sci.* 161, 237-246 (1993)
- [249] N. PARIZEL, G. MEYER & G. WEILL: Nuclear magnetic resonance lineshape studies of interpenetrating polymer networks. *Polymer* 34, 2495-2502 (1993)
- [250] H. PASCH, C. BRINKMANN & Y. GALLOT: Chromatographic investigations of macromolecules in the critical range of liquid chromatography: 4. Analysis of poly(styrene- β -methyl methacrylate). *Polymer* 34, 4100-4104 (1993)
- [251] H. PASCH, Y. GALLOT & B. TRATHNIGG: Chromatographic investigations of macromolecules in the critical range of liquid chromatography: 7. Analysis of the poly(methyl methacrylate) block in poly(styrene-block-methyl methacrylate). *Polymer* 34, 4986-4989 (1993)
- [252] P. PETIT, M. BERNARD, J.J. ANDRÉ, D. REIBEL & C. MATHIS: Sample dependence of the magnetic behaviour of polyacetylene. A pulsed ESR comparative study. *Synth. Metals* 54, 67-72 (1993)
- [253] R. POPIELARZ & G. CLOUET: Synthesis and initiation/transfer properties of carbamoyl disulfides. *Makromol. Chem.* 194, 2897-2906 (1993)
- [254] T. RADEVA, I. PETKANICHIN & R. VAROQUI: Electrical and hydrodynamic properties of colloid-polymer surface layers investigated by electro-optics. *Langmuir* 9, 170-176 (1993)
- [255] A. RAMZI, E. MENDES, F. ZIELINSKI, C. ROUF, A. HAKIKI, J. HERZ, R. OESER, F. BOUÉ, J. BASTIDE: Strain induced fluctuations in polymer networks, melts and gels (butterfly patterns). *J. Physique IV, Colloque C8, Suppl. J. Phys. I*, 3, 91 (1993)
- [256] E. RAPHAEL & J.F. JOANNY: Contact line elasticity of a completely wetting liquid rising on a wall. *Europhys. Lett.* 21, 483-488 (1993)
- [257] D. REIBEL, R. NUFFER & C. MATHIS: Doped and undoped soluble block copolymers polystyrene-polyacetylene. *Synth. Met.* 55-57, 791-796 (1993)
- [258] L.C. REIBEL & M.S. BOUKHECHEM: Synthesis of a telechelic water soluble polyacetal: α -hydro- ω -hydroxypoly (1,3,6,9-tetraoxocyclodecane). *Macromol. Reports A30 (suppl.5)*, 339-348 (1993)
- [259] D. REIN, J.Ph. LAMPS, P. REMPP, P. LUTZ, D. PAPANAGOPOULOS & C. TSITSILIANIS: New developments in synthesis of star polymers with poly(ethylene oxide) arms. *Acta Polymer.* 44, 225-229 (1993)
- [260] D. REIN, P. REMPP & P. LUTZ: Recent developments in the field of star-shaped polymers. *Makromol. Chem. - Macromol. Symp.* 67, 237-249 (1993)
- [261] P. REMPP & P. LUTZ: Anionic polymerization methods: an efficient tool for the synthesis of tailor-made macromolecules. *Makromol. Chem. - Macromol. Symp.* 67, 1-14 (1993)
- [262] J.F. REVOL, L. GODBOUT, X.M. DONG, D.G. GRAY, H. CHANZY & G. MARET: Chiral nematic suspensions of cellulose crystallites: Phase separation and magnetic field orientation. *Liquid Crystals.* 16, 127-134 (1993)
- [263] E. RINGENBACH, G. CHAUVETEAU & E. PEFFERKORN: Adsorption of polyelectrolytes on soluble oxides induced by polyion complexation with dissolution species. *J. Colloid Interface Sci.* 161, 223-231 (1993)

- [264] A.K. RIZOS, G. FYTAS, R. J. MA, C.H. WANG, V. ABETZ & G.C. MEYER: Local molecular motion in polyurethane-poly(methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks. *Macromolecules* 26, 1869-1875 (1993)
- [265] P. RUB & G. MARET: A new 18 T resistive magnet with radial bores. *Proc. XIII Int. Conf. Magnet Technology, British Columbia, IEEE Trans. Magn.* (1993)
- [266] D. SARAZIN, J. FRANÇOIS, C. ROQUETA & G. FLECHE: Aqueous size exclusion chromatography of hydroxyethyl-amylopectin. *Carbohydrate Polymers* 21, 29-38 (1993)
- [267] V. SCHMITT, F. LEQUEUX & C. MARQUES: Confinement of dilute solutions of living polymers. *J. Phys. II France* 3, 891-902 (1993)
- [268] M. SEADAN, D. GRAEBLING & M. LAMBLA: Polyolefin-polyamide blends by reactive extrusion. *Polym. Networks Blends* 3, 115-124 (1993)
- [269] J. SEDLACEK, J. VOHLIDAL & Z. GRUBISIC-GALLOT: Molecular-weight determination of poly(phenylacetylene) by size-exclusion chromatography/low-angle laser light scattering. Influence of polymer degradation. *Makromol. Chem. - Rapid Commun.* 14, 51-53 (1993)
- [270] J. SELB, S. BIGGS, D. RENOUX & F. CANDAU: Hydrophobic and electrostatic interactions in water-soluble associating copolymers. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 69, 128-129 (1993)
- [271] B. SENGER, J. TALBOT, P. SCHAAF, A. SCHMITT & J.C. VOEGEL: Effect of the bulk diffusion on the jamming limit configurations for irreversible adsorption. *Europhys. Lett.* 21, 135-140 (1993)
- [272] P. SENS, C. MARQUES & J.F. JOANNY: Hydrodynamic modes of viscoelastic soap films. *Langmuir* 9, 3212-3218 (1993)
- [273] M.K. SHI, J. CHRISTOUD, Y. HOLL & F. CLOUET: Functionalization by cold plasmas of polymer model surfaces (hexatriacontane and octadecyloctadecanoate) studied by contact angles measurements, XPS, and FTIR spectroscopy. *J. Macromol. Sci. - Pure Appl. Chem.* A30, 219-239 (1993)
- [274] W. STOCKER, S.N. MAGONOV, H.J. CANTOW, J.C. WITTMANN & B. LOTZ: Contact faces of epitaxially crystallized α - and γ -phase isotactic polypropylene observed by atomic force microscopy. *Macromolecules* 26, 5915-5923 (1993)
- [275] S. STOLL, V. LANET & E. PEFFERKORN: Kinetics and modes of destabilization of antibody-coated polystyrene latices in the presence of antigen: reactivity of the system IgG-IgM. *J. Colloid Interface Sci.* 157, 302-311 (1993)
- [276] S. STOLL & E. PEFFERKORN: Kinetics of heterocoagulation. *J. Colloid Interface Sci.* 160, 149-157 (1993)
- [277] H. STRZELECKA, M. WEBER, A.T. ZINSOU, P. BASSOUL, P. PETIT, A. BIEBER & J.J. ANDRÉ: Vinamidinium-tetracyanoquinodimethane salt with two different one-dimensional tetracyanoquinodimethane stacking axes. *J. Mater. Chem.* 3, 59-65 (1993)
- [278] M.J. SUAREZ, H. LEVY & J. LANG: Effect of addition of polymer to water-in-oil microemulsions on droplet size and exchange of material between droplets. *J. Phys. Chem.* 97, 9808-9816 (1993)
- [279] J.M. THOMANN, J.C. VOEGEL & Ph. GRAMAIN: Quantitative model for the dissolution of calcium hydroxyapatite with a permselective ionic interface. *J. Colloid Interf. Sci.* 157, 369-374 (1993)
- [280] Ph. TUREK: Spin correlations in organic radical magnets. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 233, 191-207 (1993)
- [281] M.S. TURNER & J.F. JOANNY: Static properties of polysoaps in dilute solution. *J. Phys. Chem.* 97, 4825-4831 (1993)
- [282] M.S. TURNER, C. MARQUES & M.E. CATES: Dynamics of wormlike micelles: The "bond-interchange" reaction scheme. *Langmuir* 9, 695-701 (1993)

- [283] S. VALIC, B. RAKVIN, F. RANOJAJEC, Z. VEKSLI & Z. GRUBISIC-GALLOT: Study of irradiated polymers using double-modulation electron spin resonance and size exclusion chromatography. *Polymer* 34, 2929-2933 (1993)
- [284] R. VAROQUI: Structure of weakly charged polyelectrolytes at a solid-liquid interface. *J. Phys. II France* 3, 1097-1108 (1993)
- [285] R. VAROQUI: Conformation and stability of weakly charged polyelectrolytes at a solid liquid interface. *Polym. Prepr.* 34, 1022-1023 (1993)
- [286] R. VAROQUI, T. RADEVA, I. PETKANICHIN & J. WIDMAIER: Application of electro-optics to investigate the electrical and hydrodynamic properties of colloid-polymer surface layers. In "Colloid-Polymer Interactions", Eds P.Dubin & P.Tong, ACS Symposium series 532, American Chem. Soc., Washington, (1993)
- [287] Ph. VINEE, B. MEURER, A. CONTINESCO, B. KOHLBERGER & K.H. HAUENSTEIN: MR detection of quantitative and structural changes in human aortic aneurysms. *J. Magn. Res. in Medicine* 3, 395-398 (1993)
- [288] Ph. VINEE, B. MEURER, A. CONTINESCO, B. KOHLBERGER & K.H. HAUENSTEIN: In vitro proton NMR of collagen in human aortic wall. *J. Magn. Res. in Medicine* 29, 292-295 (1993)
- [289] H. WACHTEL, J.C. WITTMANN, B. LOTZ & J.J. ANDRÉ: Polymorphism of lithium phthalocyanine thin films. *Synth. Metals* 61, 139-142 (1993)
- [290] W. WANG & G.H. HU: Photopolymerization of methyl methacrylate using benzoin isopropyl ether as photoinitiator: Effect of thiophenol compounds. *J. Appl. Polym. Sci.* 47, 1665-1672 (1993)
- [291] F.WENDLING: "Synthèse de Terpolymères à Composantes Ionique, Hydrophile et Hydrophobe. Application au Traitement Superficiel d'une Membrane de Dialyse Rénale." Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, Décembre 1993 (soutenance à huis clos)
- [292] J.C. WITTMANN, B. LOTZ & P. SMITH: Formation of highly oriented films by epitaxial crystallization on polymeric substrates. *Prog. Colloid Polym. Sci.* 92, 32-38 (1993)
- [293] J. WITTMER & J.F. JOANNY: Charged diblock copolymers at interfaces. *Macromolecules* 26, 2691-2697 (1993)
- [294] J. WITTMER, A. JOHNER & J.F. JOANNY: Random and alternating polyampholytes. *Europhys. Lett.* 24, 263-268 (1993)
- [295] P. WOJTASZCZYK, P. SCHAAF, B. SENGER, M. ZEMBALA & J.C. VOEGEL: Statistical properties of surfaces covered by large spheres. *J. Chem. Phys.* 99, 7198-7208 (1993)
- [296] F. YAN, Ph. DÉJARDIN, A. SCHMITT & Ch. PUSINERI: Electrochemical characterization of a hemodialysis membrane. *J. Phys. Chem.* 97, 3824-3828 (1993)
- [297] R. ZANA: Methods of investigation of mixed surfactant systems. In "Mixed Surfactant Systems", Eds K. Ogino & M. Abe, M. Dekker Inc., New York (1993), pp. 337-381
- [298] R. ZANA: Dynamics of amphiphile organized assemblies in solution. *Polym. Mat. Sci. Eng.* 69, 124-125 (1993)
- [299] R. ZANA & M. ELJEBARI: Fluorescence probing investigation of the self-association of alcohols in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* 97, 11134-11136 (1993)
- [300] R. ZANA, A. KAPLUN & Y. TALMON: Microstructural aspects of polysoap/sodium dodecylsulfate interactions. *Langmuir* 9, 1948-1950 (1993)
- [301] R. ZANA & Y. TALMON: Dependence of aggregate morphology on structure of dimeric surfactants. *Nature* 362, 228-230 (1993)

- [302] M. ZIGON, A. MIRCEVA, T. MALAVASIC & Z. GRUBISIC-GALLOT: Characterization of polyether-polyurethanes by sec coupled with viscometry and lalls. *J. Liquid Chromatography* 16(17), 3813-3825 (1993)
- [303] M. ZIGON, S. LEBEN, J. SEDLACEK & Z. GRUBISIC-GALLOT: Characterization of poly(phenylacetylene) by SEC coupled with continuous viscosimetry and LALLS. *Acta Chim. Slov.* 40, 255-266 (1993)
- [304] G. ZIRNHELT, M.J.F. LEROY, J.P. BRUNETTE, Y. FRÈRE & Ph. GRAMAIN: Strontium extraction with a polymer-bound 18-crown-6 polyether. *Sep. Sci. Techn.*, 28, 2419-2429 (1993)

— 1994 —

- [305] E. ALAMI, M. RAWISO, W. BINANA-LIMBÉLÉ, F. ISEL, G. BEINERT & J. FRANÇOIS: Neutron scattering study of the association of model hydrophobically end-capped polyethyleneoxide. In: "Hydrophilic Polymers: Performance with Environmental Acceptance", Ed J.E. Glass, ACS (sous presse)
- [306] O. ANTHONY & R. ZANA: Effect of temperature on the interactions between neutral polymers and ionic and nonionic surfactants in aqueous solutions. *Macromolecules* (sous presse)
- [307] M. AXELOS, M. DEBATTY & J. FRANÇOIS: Phase diagrams of the aqueous solutions of polycarboxylates in the presence of multivalent cations. *Macromolecules* (sous presse)
- [308] J.L. BARRAT & J.F. JOANNY: Interacting rigid polyelectrolytes. *J. Phys.* (sous presse)
- [309] E. BELLET-ALMARIC, J.F. LEGRAND, M. STOCK-SCHWEYER & B. MEURER: Ferroelectric transition under hydrostatic pressure in poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers. *Polymer*, 35, 34-46 (1994)
- [310] A. BENKHIRA, E. FRANTA & J. FRANÇOIS: Conformation of the poly(1-3-dioxolane) in dilute and semi-dilute solutions. *Macromolecules* (sous presse)
- [311] A. BENKHIRA, E. FRANTA & J. FRANÇOIS: Interactions of Poly(1-3-Dioxolane) with sodium dodecylsulphate. *J. Colloid Interface Sci.* 164, 428 (1994)
- [312] H. BENOIT, M. KOSMAS & G. HADZIOANNOU: Scattering by branched polymers and networks at high scattering vectors. *Polymer Preprints* 35, 175 (1994)
- [313] D. BICOUT & G. MARET: Multiple light scattering in Taylor-Couette flow. *Physica A* (sous presse)
- [314] A. BIEGLÉ: "Matériaux Macromoléculaires Zwitterioniques: a) Nouveaux Poly(zwitterions) à Haute Fonctionnalité; b) Zwitterionomères à Contraste de Polarité Contrôlé". Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, Février 1994.
- [315] W. BINANA-LIMBÉLÉ, F. CLOUET & J. FRANÇOIS: Hydrophobically end-capped polyethyleneoxide. 4. Interactions with cationic and non ionic surfactants. *Colloid Polym. Sci.* (sous presse)
- [316] N. BOUDENNE, J. FRANÇOIS & M. BENMOUNA: Conformation of weakly charged polyelectrolytes. *C.R. Acad. Sci. Paris* (sous presse)
- [317] F. CANDAU, S. BIGGS, A. HILL & J. SELB: Synthesis, structure and properties of hydrophobically associating polymers. *Prog. Org. Coat.* 24, 1-4, 11 (1994)
- [318] L. CHEN, G.H. HU & J.T. LINDT: Devolatilization of polymer solutions. *International Polymer Processing*, 9, 26 (1994)
- [319] L. CHEN, G.H. HU & J.T. LINDT: Residence time distribution in a non-intermeshing counter-rotating twin screw extruder. *Polym. Eng. Sci.* (sous presse)
- [320] F. CLOUET, M.K.SHI, R.PRAT, Y.HOLL, P.MARIE, D.LÉONARD, Y. DE PUYDT, P.BERTRAND, J.L.DEWEZ & A.DOREN: Multitechnique study of hexatriacontane surfaces modified by argon and oxygen RF plasmas: Treatment time, functionalization and comparison with HDPE. *J. Adh. Sci. Technol.* 8, 1 (1994)

- [321] F. CLOUET, M.K. SHI, R. PRAT, P. MARIE, Y. HOLL, D. LEONARD, Y. DE PUYDT, P. BERTRAND, J.L. DEWEZ, A. DOREN : Multitechnique study of hexatriacontane surface modified by argon & oxygen RF plasma : Treatment time, functionalization & comparison to HDPE. *J. Adh. Sci. Technol.* 8, 329 (1994)
- [322] D. COLOMBANI & P. CHAUMONT : Chain transfer by addition-substitution-fragmentation mechanism. Part 1. End-functional polymers by a single step free radical transfer reaction. Use of a new allylic linear peroxyketal. *J. Polym. Sci.* (sous presse)
- [323] D. COLOMBANI & P. CHAUMONT : Chain transfer by addition-substitution-fragmentation mechanism. Part 2. Preparation of α, ω -difunctional telomer through a radical transfer reaction on methacrylic-type cyclic peroxyketal. *Macromolecules* (sous presse)
- [324] D. COLOMBANI & P. CHAUMONT : Chain transfer by addition-substitution-fragmentation mechanism. Part 3. Access to low-molecular-weight telechelic polymers. Use of ethyl 2-[1-(1-methoxy-1-cyclohexylperoxy)-ethyl] propenoate. *Polymer* (sous presse)
- [325] D. DANINO, A. KAPLUN, Y. TALMON & R. ZANA : Cryo-TEM investigations of unusual amphiphilic systems in relation to their rheological properties. In "Rheology of Surfactant Solutions", ACS (sous presse).
- [326] D. DAOUST, J. DEVAUX, P. GODARD & C. STRAZIELLE : Détermination des masses et des distributions moléculaires d'un poly(aryléthercétone-co-sulfone) semi cristallin à l'aide d'une méthode de dérivatisation chimique. Caractérisation moléculaire du (HTX) en solution dans l'acide sulfurique concentré. *Macromol. Chem. Phys.* 195, 329 (1994)
- [327] I. DELABY, B. ERNST, Y. GERMAIN & R. MULLER : Droplet deformation in immiscible polymer blends during transient uniaxial elongational flow. Influence of viscosity ratio for large capillary numbers. *J. Rheol.* (sous presse)
- [328] F. DOBLER, S. AFFROSSMAN & Y. HOLL : Surface analysis of model latex particles. *Colloids & Surfaces* (sous presse)
- [329] D.L. DORSET, M.P. Mc COURT, S. KOPP, J.C. WITTMANN & B. LOTZ : Direct determination of polymer crystal structures by electron crystallography. Isotactic poly(1-butene), form III. *Acta Cryst.* B50, 201-208 (1994)
- [330] E. ELAISSARI, G. CHAUVETEAU, C. HUGUENARD & E. PEFFERKORN : Surface exclusion chromatography. Influence of localized and mobile adsorption processes. *J. Chem. Phys.* (sous presse)
- [331] J. FRANÇOIS : Association in water of model hydrophobically end-capped polyethyleneoxide. *Prog. Org. Coat.* Elsevier, 24, 67 (1994)
- [332] M. FRINDI, B. MICHELS & R. ZANA : Alkanediyl- α, ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 4. Ultrasonic absorption study of the exchange of the surfactant between micelles and bulk phase. *Langmuir* 10, 1140-1145 (1994)
- [333] K. FUHRMANN, A. MARTIN, G. MARET, U. TIESLER & M. BALLAUFF : Magnetic birefringence of a series of nematogenic compounds. *J. Phys. Chem.* 98, 4094-4097 (1994)
- [334] P. GASSER, Y. HAIKEL, J.C. VOEGEL & Ph. GRAMAIN : Surface reactions on hydroxyapatite of fluoride ions : Effects of calcium and phosphate in saturated solutions. *Colloids & Surfaces* (sous presse)
- [335] P. GASSER, J.C. VOEGEL & Ph. GRAMAIN : Inhibition of adsorbed fluoride ions on the dissolution process kinetics of apatite powder. *J. Coll. Interf. Sci.* (sous presse)
- [336] P. GASSER, Y. HAIKEL, J.C. VOEGEL & Ph. GRAMAIN : Role of adsorbed fluoride ions on the dissolution of synthetic hydroxyapatite. *J. of Materials Science: Materials in Medicine* (sous presse)
- [337] C. GINGREAU & J.C. GALIN : N-butyl acrylate zwitterionomers of the ammonio-ethoxydicyanoethenolate Type. 1-Synthesis. *Polymer* 35 (sous presse)

- [338] D. GRAEBLING, A. BENKHIRA, Y. GALLOT & R. MULLER: Dynamic viscoelastic behaviour of polymer blends in the melt - Experimental results for PDMS/POE-DO, PS/PMMA and PS/PEMA Blends. *Eur. Polym. J.* 30, 301-308 (1994)
- [339] V. GRAYER, B.J. LOMMERTS, P. SMITH, B. LOTZ & J.C. WITTMANN: Perfectly alternating ethylene-carbon monoxide copolymers: structure and morphology of epitaxially-grown crystals. *Polymer Communications* (sous presse)
- [340] Z. GRUBISIC-GALLOT, Y. GALLOT & J. SEDLACEK: Study of polystyrene-block-poly-(methyl-methacrylate) micelles by size exclusion chromatography/low angle laser light scattering. Influence of copolymer concentration and flow rate. *Macromol. Chem. Phys.* 195, 781-791 (1994)
- [341] Z. GRUBISIC-GALLOT, Y. GALLOT & J. SEDLACEK: Study of polystyrene-block-poly(methyl methacrylate) micelles by size exclusion chromatography/low-angle laser light scattering. Influence of copolymer concentration and flow rate. *Macromol. Chem. Phys.* 195, 781-791 (1994)
- [342] L. HARELLE, T. PITH, G.H. HU & M. LAMBLA: Chain transfer behavior of fractionated commercial mercaptans in emulsion polymerization of styrene. *J. Appl. Polym. Sci.* 52, 1105 (1994)
- [343] C. HAUBTMANN, D. LELIÈVRE & J.J. ANDRÉ: Etude par RPE des couplages inter- et intramoléculaires dans des complexes métallo-organiques mésogènes. *J. Chimie Phys.* (sous presse)
- [344] C. HAUBTMANN: "Magnétisme de complexes métalliques en phases désordonnées." Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1994)
- [345] J.S. HIGGINS & H. BENOIT: *Polymers and neutron scattering.* Oxford University Press. Oxford Series on Neutron Scattering in Condensed Matter (1994)
- [346] G.H. HU, S. LOREK & M. LAMBLA: Catalysis and reactivity of the transesterification of ethylene and alkyl acrylate copolymers in solution and in the melt. *Polymer* (sous presse)
- [347] G.H. HU & M. LAMBLA: Chemical reactions between immiscible polymers in the melt: Transesterification of poly(ethylene-co-methyl acrylate) with monohydroxylated polystyrenes. *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* (sous presse)
- [348] C. HUGUENARD, A.ELAISSARI & E.PEFFERKORN: Surface area exclusion chromatography of diblock copolymers. *Polym. Preprint* 35, 643, (1994)
- [349] C. HUGUENARD, A.ELAISSARI & E.PEFFERKORN: Surface exclusion chromatography of diblock copolymers from micellar solutions. *Macromolecules* (sous presse)
- [350] C. HUGUENARD & E.PEFFERKORN: Rate of adsorption of diblock copolymers on solid-liquid interfaces from micellar solutions. *Macromolecules* (sous presse)
- [351] A. IKKER, Y. FRÈRE, P. MASSON & Ph.GRAMAIN: Synthesis of side-chain liquid-crystalline polysalts with poly(methyl siloxane) backbone. *Makromol. Chem.* (sous presse)
- [352] A. IMHOFF, A.van BLAADEREN, G.MARET, J.MELLEMA & J.K.G. DHONT: A Comparison between the long-time self-diffusion and low shear viscosity of concentrated dispersions of charged colloidal silica spheres. *J.Chem.Phys.* (sous presse)
- [353] J.F. JOANNY: Adsorption of a polyampholyte chain. *J. Phys.* (sous presse)
- [354] A. JOHNER, J.F. JOANNY & M.RUBINSTEIN: Loop statistics in adsorbed polymer solutions. *Colloid & Surfaces A* (sous presse)
- [355] D. JUHUÉ & J. LANG: Latex film surface morphology studied by atomic force microscopy: Effect of a non-ionic surfactant postadded to latex dispersion. *Colloids & Surfaces* (sous presse)
- [356] D. JUHUÉ: "Etude de l'Interdiffusion des Chaînes de Polymères dans les Films de Latex Acryliques par Transfert d'Énergie de Fluorescence et de la Topographie des Films par Microscopie à Force Atomique". Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, Février 1994

- [357] D. JUHUÉ & J. LANG: Latex film formation in the presence of organic solvents. *Macromolecules* 27, 695-701 (1994)
- [358] N. KAMENKA, I. BURGAUD, R. ZANA & B. LINDMAN: Electrical conductivity, self-diffusion and fluorescence probe investigations of the interaction between sodium dodecylsulfate and ethylhydroxyethylcellulose. *J. Phys. Chem.* (sous presse)
- [359] N. KAMENKA, A. KAPLUN, Y. TALMON & R. ZANA: Interactions between polysoaps and surfactants in aqueous solutions. *Langmuir* (sous presse)
- [360] N. KAMENKA, I. BURGAUD, C. TREINER & R. ZANA: Interaction of copper(II) dodecylsulfate with polyethyleneoxide and polyvinylpyrrolidone: self-diffusion, fluorescence probing and conductivity study. *J. Phys. Chem.* (sous presse)
- [361] F. KERN, F. LEQUEUX, R. ZANA & S.J. CANDAU: Dynamical properties of salt-free viscoelastic micellar solutions. *Langmuir* 10, 1714-1723 (1994)
- [362] E. KIENTZ & Y. HOLL: Interactions in solution between hydrophobic polymers and various kinds of surfactants. *Colloid & Polymer Science* 272, 141 (1994)
- [363] E. KIENTZ, F. DOBLER & Y. HOLL: Desorption of the surfactant from the particle surface during latex film formation. *Polymer International* 34 (sous presse).
- [364] S. KOPP, J.C. WITTMANN & B. LOTZ: Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of poly(1-butene): Forms III & II. *Polymer* 35, 908-915 (1994)
- [365] S. KOPP, J.C. WITTMANN & B. LOTZ: Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of poly(1-butene): Form I. *Polymer* 35, 916-924 (1994)
- [366] S. KOPP, J.C. WITTMANN & B. LOTZ: Phase II to phase I crystal transformation in polybutene-1 single crystals: A reinvestigation. *J. Mat. Sci.* (sous presse)
- [367] J. LAL, J.M. WIDMAIER, J. BASTIDE & F. BOUÉ: Determination of an interpenetrating network structure by small angle neutron scattering. *Macromolecules* (sous presse)
- [368] N. LEHSAINI, R. MULLER, G. WEILL & J. FRANÇOIS: Viscoelastic properties of thermoreversible gelation of atactic polystyrene. *Polymer* 35, 2180-2185 (1994)
- [369] N. LEHSAINI, N. BOUDENNE, J.G. ZILLIOX & D. SARAZIN: Branching effects in physical gelation of atactic polystyrene. *Macromolecules* 27, 4353-4358 (1994)
- [370] J. LE MOIGNE, L. OSWALD, F. KAJZAR & A. THIERRY: Oriented thin films for non linear optics. In "Non linear Optics: Principles, Materials, Phenomena and Devices (sous presse)
- [371] R. LENKE & G. MARET: Destruction of optical coherent backscattering by magnetic faraday rotation. *Proc. OSA Topical Meeting Adv. Optical Imaging and Photon Migration* (sous presse)
- [372] W. LEUTZ & G. MARET: Ultrasonic modulation of multiply scattered light. *Physica A* (sous presse)
- [373] B. LOTZ, S.KOPP & D. DORSET: Sur une structure cristalline originale de polymères en hélice 3_1 ou 3_2 . *C.R. Ac. Sci.* (sous presse)
- [374] B. LUCAS, A. MOLITON, B. GUILLE, G. WIDAWSKI & B. FRANÇOIS: Etude du mécanisme de dopage et d'endommagement dans le polyparaphénylène implanté à l'aide de la conductivité alternative" *Eur. Pol. J.* (sous presse)
- [375] P. LUTZ & P. REMPP: Graft copolymers. In "Encyclopedia of Advanced Materials" (1994)
- [376] P. LUTZ & P. REMPP: Macromonomers. In "Encyclopedia of Advanced Materials" (1994)
- [377] E. MARCHAL: A new way of interpreting thermally stimulated depolarization stimulated currents using the coupling model in a broad temperature range *J. Non-Crystal. Solids* (sous presse)

- [378] C. MARQUES, M.S. TURNER & M. CATES: Relaxation mechanisms in worm-like micelles. *J. Non-Crystalline Solids* (sous presse)
- [379] C.M. MARQUES, A. JOHNER & J.F. JOANNY: Les tensioactifs macromoléculaires. *Images de la Recherche* 2, 67-70, (1994)
- [380] C.M. MARQUES, M.S. TURNER & M. RUBINSTEIN: Surface-induced lamellar ordering in a hexagonal face of diblock copolymers. *Macromolecules* (sous presse)
- [381] P. MASSON, B. HEINRICH, Y. FRÈRE & Ph. GRAMAIN: Synthesis and characterization of crystalline polyethyleneimines with mesogenic side-chains that form liquid crystals on quaternization. *Makromol. Chem.* 195, 1199-1212 (1994)
- [382] A. MAYER, T. PITH, G.H. HU & M. LAMBLA: Effect of the structure of latex particules on adhesion. 2. Analogy between peel adhesion and rheological properties of acrylic copolymers. *J. Polym. Sci. - Polym. Phys. Ed.* (sous presse)
- [383] A. MAYER, T. PITH, G.H. HU & M. LAMBLA: Effect of the structure of latex particules on adhesion. 1. Synthesis and characterization of structured latex particules of acrylics copolymers and their peel adhesion behavior. *J. Appl. Polym. Sci.* (sous presse)
- [384] F. MOTAMEDI, K.J. IHN, D. FENWICK & J.C. WITTMANN: Polymer friction-transfer layers as orienting substrates. *J. Pol. Sci. Pol. - Phys. Ed.* 32, 453-457 (1994)
- [385] R. MULLER, J.C. GALIN & C.G. BAZUIN: Statistical n-butyl acrylate-(sulfopropyl)ammonium betaine copolymers. 4. Dynamic mechanical properties. *Macromolecules* (sous presse)
- [386] R. MULLER & J.J. PESCE: Stress-optical behaviour near T_g & melt-flow induced anisotropy in amorphous polymers. *Polymer* 35, 734-739 (1994)
- [387] L. OUALI, E. PEFFERKORN, A. ELAISSARI, C. PICHOT & B. MANDRAND: Heterocoagulation of sensitized latexes in the presence of HCG protein. (The pregnancy test) *J. Colloid Interface Sci.* (sous presse)
- [388] L. OUALI & E. PEFFERKORN: Fragmentation of colloidal aggregates induced by polymer adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* (sous presse)
- [389] L. OUALI, S. STOLL, E. PEFFERKORN, A. ELAISSARI, V. LANET, C. PICHOT & B. MANDRAND: Coagulation of antibody sensitized latices in the presence of antyigen polymer for advanced technologies (Surface functionalization of latexes & applications) Wiley (sous presse)
- [390] S. OULAD HAMMOUCH, G. J. BEINERT, J.G. ZILLIOX & J.E. HERZ: Synthesis and characterization of monofunctional polydimethylsiloxanes with a narrow molecular weight distribution. *Polymer* (sous presse)
- [391] E. PEFFERKORN & L. OUALI: Polymer induced fragmentation of colloids. Mechanism and kinetics. *Prog. Colloid Polym. Sci.* (sous presse)
- [392] M.L. PUJOL-FORTIN & J.C. GALIN: Poly(ammonio alkoxydicyanoethenolate)s as new hydrophobic and highly dipolar polyzwitterions. 3. Solubility properties. *Polymer* 35, 1462, (1994)
- [393] C.P. REGHUNADHAN NAIR, P. CHAUMONT & G. CLOUET: Application of thermal iniferters in free radical polymerization: A new trend in macromolecular engineering. In "Macromolecular Design: Concepts and Practice", Ed M.K. Mishra, Polymer Frontiers International Inc. (1994) Chapitre 11, pp. 431-470
- [394] P. REMPP, P. LUTZ & E. FRANTA: Applications of anionic polymerization to macromolecular engineering. *J. Macromol. Sci. - Pure Appl. Chem.* (sous presse)
- [395] D. RENOUX, J. SELB & F. CANDAU: Aqueous solution properties of hydrophobically associating copolymers. In "Trends in Colloid Interf. Sci. VII", Ed R. Ottewill, *Prog. Colloid Polym. Sci.* (sous presse)

- [396] E. RINGENBACH, G. CHAUVETEAU & E. PEFFERKORN: Effect of soluble aluminum ions on polyelectrolyte/alumina interaction. Kinetics of polymer adsorption and colloid stabilization. *Eur. J. Soil Sci.* (sous presse)
- [397] E. RINGENBACH, G. CHAUVETEAU & E. PEFFERKORN: Influence of the ionic complexation in the polyelectrolyte deposition onto a non soluble adsorbent. Structural and electrochemical characteristics of the polymeric interface. *J. Colloid Interface Sci.* (sous presse)
- [398] E. RINGENBACH, G. CHAUVETEAU & E. PEFFERKORN: Aggregation/fragmentation of colloidal alumina. I. Role of the adsorbed polyelectrolyte. *J. Colloid Interface Sci.* (sous presse)
- [399] E. RINGENBACH, G. CHAUVETEAU & E. PEFFERKORN: Aggregation/fragmentation of colloidal alumina. I. Scaling laws of fragmentation. *J. Colloid Interface Sci.* (sous presse)
- [400] C. ROUF, J. BASTIDE, J.M. PUJOL, F. SCHOSSELER & J.P. MUNCH: Strain effect on quasi-static fluctuations in a polymer gel. *Phys. Rev. Lett.* (sous presse)
- [401] T.P. RUSSELL, T.E. KARIS, Y. GALLOT & A.M. MAYES: A lower critical ordering transition in a diblock copolymer melt. *Nature* 368, 729-731 (1994)
- [402] P. SCHAAD, J.M. THOMANN, J.C. VOEGEL & Ph. GRAMAIN: Inhibition of dissolution of hydroxyapatite by adsorbed ionic polymers. *Colloids Surfaces A* 83, 285-292 (1994)
- [403] P. SCHAAD, J.M. THOMANN, J.C. VOEGEL & Ph. GRAMAIN: Adsorption of neutral and ionic polyacrylamides on hydroxyapatite and human enamel. Influence on the dissolution kinetics. *J. Coll. Interf. Sci.* 164, 291-295 (1994)
- [404] R. SCHIRRER, L. JOSSERAND & P. DAVIES: *Journal of Material Science* (sous presse)
- [405] B. SCHMITT, E.W. MERRIL, P. LUTZ, E. PEREZ, E. ALEXANDRE, J. CINQUALBRE & K. BOUDJEMA: Preliminary results in the study of a new PEO membrane for an artificial Pancreas. *Proc. Intern. Symp. Control Rel. Bioat. Material* 21, 357-358 (1994)
- [406] M. SCHNEIDER, M. LAMBLA & T. PITH: Impact modification of thermoplastics by methylmethacrylate and styrene grafted natural rubber latexes. *Advanced Materials* (sous presse)
- [407] G. SCHREYECK & P. MARIE: Renforcement d'une interface polymère-polymère par un copolymère. Etude de la tension interfaciale. *C.R. Acad. Sci.* (sous presse)
- [408] M. SCHUMACHER, A.J. LOVINGER, P. AGARWAL & B. LOTZ: Polymer-polymer interactions with syndiotactic polypropylene: Epitaxy with polyethylene and homoepitaxy. *Macromolecules* (sous presse)
- [409] J. SELB, S. BIGGS, D. RENOUX & F. CANDAU: Hydrophobic and electrostatic interactions in water-soluble associating copolymers. In: "Hydrophilic Polymers: Performance with Environmental Acceptance", Ed J.E. Glass, ACS (sous presse)
- [410] P. SENS, C. MARQUES & J.F. JOANNY: Viscoelasticity of adsorbed polymer layers. *Macromolecules* (sous presse)
- [411] M. SKOURI, J.P. MUNCH, S.J. CANDAU, S. NEYRET & F. CANDAU: Polyampholyte chains in salt solution: A light scattering study. *Macromolecules* 27, 69 (1994)
- [412] T. STERZYNSKI, M. LAMBLA & H. CROZIER: Structure and properties of nucleated random and block copolymers of propylene. *Advances in Polymer Technology* 13, 25-36 (1994)
- [413] M. STOCK-SCHWEYER, B. MEURER & G. WEILL: High pressure effect on molecular motions in the paraelectric phase of P(VDF-TrFE) 70/30 copolymer studied by NMR. *Polymer* 35, 2072-2079 (1994)
- [414] W. STOCKER, S. GRAFF, J. LANG, J.C. WITTMANN & B. LOTZ: Contact surfaces of epitaxially crystallized α phase isotactic polypropylene: AFM imaging with a liquid cell. *Macromolecules* (sous presse)
- [415] W. STOCKER, M. SCHUMACHER, S. GRAFF, J. LANG, J.C. WITTMANN, A.J. LOVINGER & B. LOTZ: Direct observation of right and left helical hands of syndiotactic polypropylene by atomic force microscopy. *Macromolecules* (sous presse)

- [416] S. STOLL, E. PEFFERKORN: Kinetics of bidimensional heterocoagulation. *J. Colloid Interface Sci.* (sous presse)
- [417] M.S. TURNER, M. MAALOUM, D. AUSSERRÉ, J.F. JOANNY & M. KUNZ: Edge dislocations in copolymer lamellar films. *J. Phys. II*, 4, 689-702 (1994)
- [418] S. VALIC, B. DELOCHE, Y. GALLOT & A. SKOULIOS: Ordre local uniaxial dans une structure lamellaire d'un copolymère dibloc: étude par RMN du deutérium. *C.R. Acad. Sci. Paris* 318, II, 1027-1032 (1994)
- [419] R.VAROQUI: Structure and stability of polyelectrolytes at a solid liquid interface. In "Macroion Characterization", Ed K.S. Schmitz, ACS serie 548 (1994) p. 421
- [420] F. VASQUEZ, H. CARTIER, K. LANDFESTER, G.H. HU, T. PITH & M. LAMBLA: Reactive blends of thermoplastics and latex particules. *Makromol. Symp.* (sous presse)
- [421] C. VERGELATI, A. PERWUELZ, L. VOVELLE, M.A. ROMERO, & Y. HOLL: Polyethylene terephthalate surface dynamics in air and water studied by dynamic tensiometry and molecular modelling. *Polymer* 35, 262 (1994)
- [422] H. WACHTEL, J.C. WITTMANN, B. LOTZ, M.A. PETIT & J.J. ANDRÉ: Anisotropic spin transport in oriented lithium phthalocyanine thin films. *Thin Solid Films* (sous presse)
- [423] P. WAUTELET, J. LE MOIGNE & P. TUREK: Optical and magnetic properties of rigid rod conjugated molecules. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 238, 313-318 (1994)
- [424] G. WEILL: DNA pulsed-field gel electrophoresis. *Trends Polym. Sci.* 2, 132-136 (1994)
- [425] G. WIDAWSKI, M. RAWISO & B. FRANÇOIS: Self-organized honeycomb morphology of star-like polystyrene cast films. *Nature* 369, 387-389 (1994)
- [426] J.WITTMER, A. JOHNER, J.F. JOANNY & K.BINDER: Chain desorption from a semi-dilute polymer brush: A Monte Carlo simulation. *J. Chem. Phys.* (sous presse)
- [427] J.WITTMER, A. JOHNER & J.F. JOANNY: Some dynamical properties of adsorbed polymer layers. *Colloid & Surfaces A* (sous presse)
- [428] K. ZAHN, R. LENKE, & G.MARET: Friction coefficient of rod-like chains of spheres at very low reynolds numbers. I. Experiment. *J. Phys.II (France)* 4, 555-560 (1994)
- [429] S. ZEHACKER & J. MARCHAL: IR spectrometric determination of concentrations of soluble and insoluble parts of bis (2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)sebacate in polymers: Application to LDPE films. *Radiat. Phys. Chem.* (sous presse)
- [430] M. ZEMBALA & Ph. DÉJARDIN: Fibrinogen adsorption on silica capillaries studied by streaming potential measurements. *Colloids & Surfaces B: Biointerfaces* (sous presse)
- [431] A. ZHELUDEV, A. RESSOUCHE, J. SCHWEIZER, P. TUREK, M. WAN & H. WANG: Neutron diffraction observation of a ferromagnetic phase transition in a purely organic crystal. *Solid. Stat. Comm.* 90, 233-235 (1994)

Index

auteurs des rapports (page)

- Alami 44
Andre 71, 73, 74
Anthony 46
- Bastide 31, 32
Bayouhd 72
Bedeaux 55, 56
Beinert 24, 25, 30, 31, 32, 43, 44, 57
Benkhira 24
Benoît 38
Benraou 46
Bernard 73
Bieber 73, 74
Bieglé 21
Bonet Avalos 47
Boudenne 20
- Candau F. 23, 27
Candau S.J. 22, 27, 43
Caselles 72
Catala 15
Chaumont 11, 20, 39
Chauveteau 48, 59
Chovino 12, 65, 66
Clouet F. 51
Clouet G. 9, 11, 20
Colombani 11
Corpart 11
César 70
- Danicher 53
Delaby 80
Derrough 32
Djebar 45
Duffos 10
Dugave 11
Duval 38
Déjardin 49, 50
- Ederle 13, 14
Elble 15
- Finck 35
Franta 24, 45
François B. 65, 70
François J. 20, 24, 25, 27, 30, 39
Friedmann 16
Froelich 78, 80
Frère 12, 66
- Gadioux 15
- Galín J.C. 21, 40, 44
Galín M. 21, 40, 44
Gallot Y. 64
Gallot Z. 42, 70
Gingreau 21, 40
Girard 32
Gouasmi 12
Graff 61
Gramain 12, 51, 66
Grassl 21, 40
Grayer 62
Grutke 11, 13
- Haque 11
Hauptmann 73
Härtl 83
Heitz 20, 35
Herrmann 32, 34
Herz 30, 31
Hild 13
Holl 21, 54
Huguenard 50
Hu 64, 76
- Ikker 66
Isel 24, 30, 31, 32
- Joanny 19, 22, 38, 42, 45, 47, 48, 50
Johner 19, 22, 42, 47, 49, 50
Jones 42
Juhué 57, 58
- Kayser 11
Kempf 64
Kempkes 34
Knoesel 21
Koper 56
Kopp 61, 62
- Lacik 26
Ladevèze 82
Lambla 76
Lang 35, 46, 54, 57, 58, 61, 65
Lehsaini 30
Lenke 84
Le 49
Lhommeau 55
Lingelser 64
Lotz 61, 62, 73
Luap 80
Lutz 11, 13, 14, 18, 32, 66
- Maaloum 84

- Maitre 25
Mann 56
Marchal E. 39
Marchal J. 13
Maret 38, 60, 83, 84
Marie 44, 51
Maring 40
Marques 42, 44, 45, 48
Masson 65, 66
Mathis A. 21, 32, 40
Mathis C. 65, 70, 71
Mauprivez 49
McNeillis 65, 70
Meistermann 38
Mestanza 76
Meurer 21, 40
Meyer G. 32, 33
Meyer S. 64
Muller P. 83
Muller R. 21, 78, 80
- Nair 11
Navarro 15
Neyret 22, 23
Nuffer 70
- Olinga 70
Ouali 22, 50, 59
Oulad Hammouch 30
- Parizel 32, 40
Pefferkorn 22, 48, 50, 59
Pernodet 27, 35
Pesce 78, 80
Petit 70, 71
Picot 32, 34, 78
Pith 54, 55
Pixa 67
Pluen 35
Popielarz 11
Probst 18
- Rameau 27, 39
Rawiso 20, 25, 27, 65, 70
Reibel D. 70, 71
Reibel L. 12, 18, 45, 72
Rein 14
Rempp 13, 14, 20
Renoux 26, 27
Ringebach 48, 59
Robert 54, 71
Rouault 51
Rouf 31, 32
Rubi 47, 55
- Sadoun 11
- Sarazin 25, 27, 30, 39
Schaad 51
Schaaf 55, 56
Schirrer 33, 54, 67
Schmitt 18
Schreyeck 51
Schumacher 61
Selb 23, 27
Senger 55
Sens 45, 48
Stanger 74
Stocker 61
Strazielle 14, 37, 38
Sturm 35
Suarez 46
- Terrisse 81
Thierry 63
Tinland 35, 38
Turek 74
Turner 42, 44
- Varoqui 48
Voegel 50, 55
- Wachtel 73
Weill 30, 35, 40
Wendling 50
Widawski 65, 70
Widmaier 32, 33
Wittmann 61, 62, 64, 65, 66, 73
Wittmer 19, 22, 42, 50
Woehl 35
Wojtaszczyk 55
- Zahn 60, 84
Zana 44, 46
Zembala 49
Zilliox 30
Zink 11

Index

auteurs des publications [n°]

- Abetz 264
Adam 137
Adjari 114
Affrossman 328
Agarwal 408
Aime 53, 138
Alami 1, 139, 140, 141, 142, 143, 305
Albrecht 137
Alexandre 405
Andelman 62, 68, 144
André 2, 13, 14, 57, 83, 106, 132, 221, 252, 277,
289, 343, 422
Anthony 306
Ausserre 26, 91, 233, 417
Axelos 307
- Bachmann 3
Bafaluy 118, 145
Ballauff 333
Bansil 223
Barrat 4, 146, 308
Bassoul 277
Bastide 5, 6, 114, 115, 136, 147, 223, 243, 244,
255, 367, 400
Bauduin 17
Bazuin 183, 385
Beinert 5, 56, 59, 60, 139, 148, 305, 390
Bellet-almaric 309
Belorgeot 7
Benattar 173
Benkhira 8, 149, 310, 311, 338
Benmançour 10
Benmouna 9, 10, 11, 150, 156, 238, 316
Benoit 10, 150, 151, 152, 156, 238, 312, 345
Benrraou 12
Bensebaa 13, 14, 83
Bernard 221, 252
Bernier 20, 225
Bertrand 320, 321
Bickmann 121
Bicout 313
Bieber 277
Bieglé 314
Biggs 16, 153, 270, 317, 409
Binana-Limbélé 66, 135, 154, 305, 315
Binder 426
Bohnert 155
Borsali 150, 156
Bosio 83
Boudenne 316, 369
Boudjema 405
Boukhech 258
Boumaza-Wendling 17, 291
Bousmina 157
Boué 5, 6, 136, 147, 223, 243, 244, 255, 367
Brinkmann 250
Broseta 81
Brossas 46, 47, 48, 159, 160, 191, 192
Brulet 228
Brunette 221, 304
Buchholz 158
Buisson 225
Burchard 158, 245
Burgaud 358, 360
Buzier 6, 136, 147, 243
- Cabane 55
Candau F. 16, 18, 25, 27, 153, 166, 167, 168, 169,
170, 171, 206, 270, 317, 395, 409, 411
Candau S.J. 361, 411
Cansell 58
Cantow 121, 274
Cartier 420
Caspar 188
Catala 19, 159, 160, 161
Cates 237, 282, 378
Cavaille 58
Cazenave 88, 89, 133
Chanzy 262
Chapoton 193
Chatenay 26, 91, 172, 233
Chaumont 165, 322, 323, 324, 393
Chauveteau 263, 330, 396, 397, 398, 399
Chen 162, 163, 164, 318, 319
Chevalier 58
Chiali 20
Chorro 72
Chreim 46, 47
Christoud 273
Cinquembre 405
Clark 132
Clauss 19, 161
Clouet F. 24, 92, 93, 120, 154, 273, 315, 320, 321
Clouet G. 21, 22, 23, 165, 201, 202, 253, 393
Cochin 25, 166, 167, 168
Coles 85
Collin 26, 172, 173
Colombani 322, 323, 324
Connan 137
Continesco 287, 288
Corpart J.M. 27, 169, 170, 171
Corpart P. 165
Cotton 228
Coulon 26, 91, 172, 173

- Crost 133
 Crouzet 29
 Crozier 412

 D'asseza 220
 Daillant 173
 Danicher 174, 215
 Danino 325
 Daoust 125, 326
 Davies 404
 Davis 232
 Dayantis 30, 175, 176
 De Jong 143
 De Mathieu 125
 De Puydt 320, 321
 Debatty 307
 Delaby 327
 Deloche 418
 Derrough 177
 Devaux 125, 326
 Dewez 320, 321
 Dhont 352
 Diederich 132
 Dobler 32, 33, 34, 58, 178, 328, 363
 Dondos 128
 Dong 262
 Doren 320, 321
 Dorset 329, 373
 Durand 222
 Duval 9, 179
 Déjardin 7, 31, 117, 133, 247, 296, 430

 Ehrmann 35, 36, 182, 183, 217
 El Ouriaghli 38
 Elaissari 37, 104, 330, 348, 349, 387, 389
 Eljebari 299
 Erbacher 180, 181
 Ernst 327
 Esumi 66
 Ewen 9, 238

 Fenwick 184, 384
 Fillon 126, 185, 186, 187
 Finkelmann 155
 Fischer 9, 10, 200
 Flat 207
 Flèche 116, 266
 Fraden 188
 Franta 8, 42, 75, 76, 77, 222, 310, 311, 394
 François B. 7, 39, 101, 130, 189, 374, 425
 François J. 8, 11, 38, 40, 41, 92, 93, 116, 154, 226,
 266, 305, 307, 310, 311, 315, 316, 331,
 368
 Freed 245
 Freund 88, 89

 Frey 190
 Friedmann 46, 47, 48, 191, 192
 Frigerio 112
 Frindi 49, 50, 332
 Frère 43, 44, 45, 74, 99, 100, 221, 304, 351, 381
 Fuhrmann 333
 Fytas 264

 Galin J.C. 35, 36, 51, 52, 182, 183, 193, 194, 195,
 217, 337, 385, 392
 Galin M. 51, 52, 193, 194, 195
 Gallot Y. 26, 91, 172, 173, 179, 233, 250, 251,
 338, 340, 341, 401, 418
 Gao 245
 Garrin 53
 Gasser 196, 334, 335, 336
 Germain 327
 Gingreau 197, 337
 Girard 243
 Gnanou 97, 109
 Godard 326
 Godart 54
 Godbout 262
 Graebing 198, 268, 338
 Graff 414, 415
 Graillat 58
 Gramain 43, 44, 45, 94, 99, 100, 174, 196, 199,
 279, 304, 334, 335, 336, 351, 381, 402,
 403
 Graupner 200
 Gray 262
 Grayer 339
 Gross 74, 221
 Grubisic-Gallot Z. 55, 269, 283, 302, 303, 340,
 341
 Grucker 57
 Gruner 132
 Guerrero Santos 56
 Guiberteau 57
 Guilbert 45
 Guille 374
 Guillon 99
 Guillot 58
 Guyot 58

 Hadziioannou 152, 312
 Haida 179
 Haikel 334, 336
 Hakiki 59, 60, 244, 255
 Hammouda 152
 Hansma H. 61
 Hansma P. 61
 Hanson 132
 Haouam 37
 Haque 201, 202

- Harden 62
 Harelle 342
 Hauptmann 221, 343, 344
 Hauenstein 287, 288
 He 63
 Heitz 239
 Heinrich 381
 Henry 58
 Herz 56, 59, 60, 63, 148, 244, 255, 390
 Hidalgo 58
 Higgins 345
 Hilberer 84
 Hild 205
 Hill 206, 317
 Holczer 132
 Holl 17, 32, 33, 34, 58, 64, 65, 178, 215, 216, 273,
 320, 321, 328, 362, 363, 421
 Hu 64, 65, 162, 163, 164, 207, 208, 209, 210, 290,
 318, 319, 342, 346, 347, 382, 383, 420
 Huang 132
 Huc 137
 Huguenard 37, 104, 330, 348, 349, 350

 Ihn 184, 384
 Ikker 351
 Imhoff 352
 Isel 305
 Ishikawa 66
 Izzo 211

 Joanny 4, 62, 67, 68, 69, 82, 113, 129, 144, 146,
 152, 212, 213, 256, 272, 281, 293, 294,
 308, 353, 354, 379, 410, 426, 427, 417
 Johner 69, 70, 117, 119, 212, 213, 235, 294, 354,
 379, 426, 427
 Josserand 404
 Juhué 214, 355, 356, 357

 Kajzar 71, 85, 127, 370
 Kamenka 72, 135, 140, 358, 359, 360
 Kaner 132
 Kaplun 300, 325, 359
 Karis 401
 Keller 228
 Kerkhof 143
 Kern 361
 Kientz 215, 216, 362, 363
 Knoesel 217
 Kohlberger 287, 288
 Koper 218
 Kopp 219, 329, 364, 365, 366, 373
 Kosmas 312
 Krüger 73, 220
 Kubisa 42
 Kuncaka 74, 221

 Kunz 158, 417

 Lagarde 75, 76, 77, 222
 Lal 223, 367
 Lalem 78, 79, 80
 Lambert 225
 Lambla 32, 33, 34, 58, 64, 65, 178, 207, 209, 215,
 224, 268, 342, 346, 347, 382, 383, 406,
 412, 420
 Lamps 205, 259
 Landfester 420
 Lanet 275, 389
 Lang 3, 78, 79, 80, 214, 278, 355, 357, 414, 415
 Lapp 81
 Lartigue 5, 136, 147
 Le Moigne 71, 84, 85, 127, 370, 423
 Leben 303
 Lefrant 225
 Leger 82
 Legrand 220, 309
 Lehsaini 226, 368, 369
 Leibler 81, 114, 115
 Leising 200
 Lelièvre 57, 83, 343
 Lenke 180, 181, 227, 371, 428
 Lequeux 267, 361
 Leroy 304
 Leutz 372
 Levy 141, 142, 278
 Li 228
 Lindman 135, 368
 Lindner 6, 147
 Lindt 163, 208, 318, 319
 Lingelser 179
 Lixon 55
 Lommerts 339
 Lorek 65, 346
 Lotz 86, 87, 121, 126, 185, 186, 187, 190, 219,
 229, 230, 231, 232, 274, 289, 292, 329,
 339, 364, 365, 366, 367, 373, 408, 414,
 415, 422
 Louati 74, 221
 Lovinger 232, 408, 415
 Lucas 7, 374
 Luisi 3
 Lutanie 88, 89
 Lutringer 90
 Lutz 111, 128, 155, 158, 245, 259, 260, 261, 375,
 376, 394, 405
 Léonard 320, 321

 Ma 264
 Maaloum 21, 233, 417
 Maechling-Strasser 92, 93
 Mafe 94

- Magonov 121, 274
 Malavasic 302
 Mandrand 387, 389
 Manzanares 94, 234
 Marchal E. 95, 377
 Marchal J. 28, 429
 Maret 180, 181, 188, 227, 262, 265, 313, 333, 352,
 371, 372, 428
 Marie 139, 320, 321, 407
 Marko 235
 Marques 62, 70, 112, 211, 235, 236, 237, 267, 272,
 282, 378, 379, 380, 410
 Martin 333
 Maschke 238
 Masson 351, 381
 Mathis A. 35, 195
 Mathis C. 53, 107, 108, 138, 200, 225, 252, 257
 Matsumara 66
 Mauzac 96
 Mayer P. 239, 240, 241, 242
 Mayer A. 382, 383
 Mayes 401
 Mc Court 329
 Meguro 66
 Meier 238
 Mellema 352
 Mendes 6, 147, 243, 244, 255
 Merkle 245
 Merrill 405
 Meurer 35, 90, 182, 287, 288, 309, 413
 Meyer G. 63, 177, 203, 204, 238, 249, 264
 Meyer S. 73, 220
 Michels 49, 50, 332
 Mirceva 302
 Moliton 7, 374
 Möller 121, 190
 Moroni 85
 Motamedi 61, 184, 384
 Mottin 81
 Mougín 97
 Muller 98, 109, 157, 183, 198, 246, 327, 338, 368,
 385, 386
 Mulvihill 133
 Munch 244, 400, 411
 Mura 58
 Mycke 137

 Navarro-Rodriguez 99, 100
 Neyret 411
 Nuffer 20, 107, 108, 257

 Oeser 5, 147, 255
 Olinga 101, 189
 Oliveira Brett 247
 Oswald 370

 Ouali 248, 387, 388, 389, 391
 Oulad Hammouch 390
 Ould Kada 42
 Ould-Kaddour 102

 Padden 232
 Palierne 198
 Pan 164
 Papanagopoulos 259
 Parizel 249
 Pasch 250, 251
 Pefferkorn 12, 37, 103, 104, 122, 123, 124, 248,
 263, 275, 276, 330, 348, 349, 350, 387,
 388, 389, 391, 396, 397, 398, 399, 416
 Pereira 247
 Perez 58, 405
 Perwuelz 421
 Pesce 246, 386
 Petit P. 14, 105, 106, 132, 252, 277, 422
 Petit M.A. 57
 Petkanchin 254, 286
 Pichot 58, 387, 389
 Picot 98, 243, 246
 Pincus 4
 Pith 32, 33, 34, 58, 342, 382, 383, 406, 420
 Popielarz 253
 Prat 320, 321
 Prechtel 73, 220
 Pujol J.M. 400
 Pujol-Fortin M.L. 392
 Pusineri 133, 296

 Radeva 254, 286
 Raharimihamina 140
 Rakvin 283
 Ramzi 244, 255
 Ranogajec 283
 Raphael 256
 Ratier 7
 Rawiso 130, 305, 425
 Reghunadhan Nair 393
 Reibel D. 53, 107, 108, 138, 200, 252, 257
 Reibel L. 42, 75, 76, 77, 222, 258
 Rein 259, 260
 Reiss 94
 Rempp 97, 109, 110, 111, 128, 205, 259, 260, 261,
 375, 376, 394
 Renoux 270, 395, 409
 Ressouche 431
 Revol 262
 Riess 58
 Ringenbach 263, 396, 397, 398, 399
 Rios 58
 Riva 137
 Rivory 112

- Rizos 264
 Roby 113
 Romero 421
 Roqueta 266
 Rouf 177, 255, 400
 Rub 265
 Rubinstein 114, 115, 354, 380
 Rupert 1, 143
 Russell 401
- Sadoun 21
 Sarazin 38, 40, 41, 116, 266, 369
 Schaad 402, 403
 Schaaf 88, 89, 117, 118, 119, 145, 218, 271, 295
 Scheer 35
 Schirrer 54, 96, 404
 Schmid 137
 Schmitt A. 31, 88, 89, 117, 118, 119, 271, 296
 Schmitt V. 277
 Schmitt B. 405
 Schneider 406
 Schosseler 55, 244, 400
 Schreyeck 407
 Schumacher 408, 415
 Schweizer 431
 Seadan 224, 268
 Sedlacek 269, 303, 340, 341
 Selb 16, 27, 153, 171, 206, 270, 317, 395, 409
 Senger 118, 119, 145, 271, 295
 Sens 272, 410
 Sheiko 190
 Shi 24, 120, 273, 320, 321
 Simon 83
 Skoulios 99, 100, 141, 142, 418
 Skouri 411
 Smith 61, 73, 184, 292, 339
 Sperry 48, 192
 Staikos 128
 Stelzer 200
 Sterzynski 412
 Stock-Schweyer 309, 413
 Stocker 121, 274, 414, 415
 Stoll 122, 123, 124, 275, 276, 389, 416
 Straupé 126
 Strazielle 81, 84, 102, 125, 137, 228, 326
 Strzelecka 277
 Sturm 239, 240, 241, 242
 Suarez 278
 Sun 209
- Tabka 131
 Talbot 119, 271
 Talmon 25, 72, 300, 301, 325, 359
 Thierry 71, 85, 126, 127, 185, 186, 187, 370
 Thomann 94, 279, 402, 403
- Thomas 133
 Thompson 132
 Tiesler 333
 Trathnigg 251
 Treiner 360
 Tripette 92
 Truong Dinh 38
 Tsitsilianis 128, 259
 Turek 280, 423, 431
 Turner 129, 237, 281, 282, 378, 380, 417
- Valic 283, 418
 Van Blaaderen 352
 Van Os 1, 143
 Varoqui 12, 254, 284, 285, 286, 419
 Vasquez 420
 Veksli 283
 Vergelati 421
 Verwaerde 116
 Vilgis 10, 11
 Vinee 285, 288
 Voegel 88, 89, 118, 119, 145, 196, 271, 279, 295,
 334, 335, 336, 402, 403
 Vohlidal 269
 Vovelle 421
- Wachtel 289, 422
 Wan 431
 Wang 210, 264, 290, 431
 Wautelet 423
 Weber M. 277
 Weber P. 142
 Weill 90, 226, 239, 240, 241, 242, 249, 368, 413,
 424
 Whetten 132
 Widawski 130, 374, 425
 Widmaier J. 286
 Widmaier J.M. 63, 131, 177, 203, 204, 367
 Wippler 54
 Wittmann 61, 73, 86, 87, 121, 126, 184, 185, 186,
 187, 190, 219, 220, 230, 231, 274, 289,
 292, 329, 339, 364, 365, 366, 384, 414,
 415, 422
 Wittmer 293, 294
 Wojtaszczyk 295
 Wong 132
- Yan 17, 133, 296
- Zahab 225
 Zahn 428
 Zana 1, 12, 25, 49, 50, 66, 72, 78, 79, 80, 134,
 135, 139, 140, 141, 142, 143, 166, 167,
 168, 297, 298, 299, 300, 301, 306, 325,
 3332, 358, 359, 360, 361

Zehnacker 429
Zembala 295, 430
Zheludev 431
Zielinski 5, 136, 147, 255
Zigon 302, 303
Zilliox 56, 59, 148, 369, 390
Zinsou 277
Zirnhelt 304

Image en fausses couleurs de la morphologie en nid d'abeille d'un film de copolymère polystyrène - polypara-phénylène obtenu par évaporation à partir d'une solution dans le sulfure de carbone en atmosphère humide. Les parties en rouge correspondent à des trous dans la surface (diamètre : environ 10 μm)

B. François