



HAL
open science

Institut Charles Sadron : rapport d'activité 1992 - 1995

– Institut Charles Sadron

► **To cite this version:**

– Institut Charles Sadron. Institut Charles Sadron : rapport d'activité 1992 - 1995. 1995. hal-02380664

HAL Id: hal-02380664

<https://hal-lara.archives-ouvertes.fr/hal-02380664v1>

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.

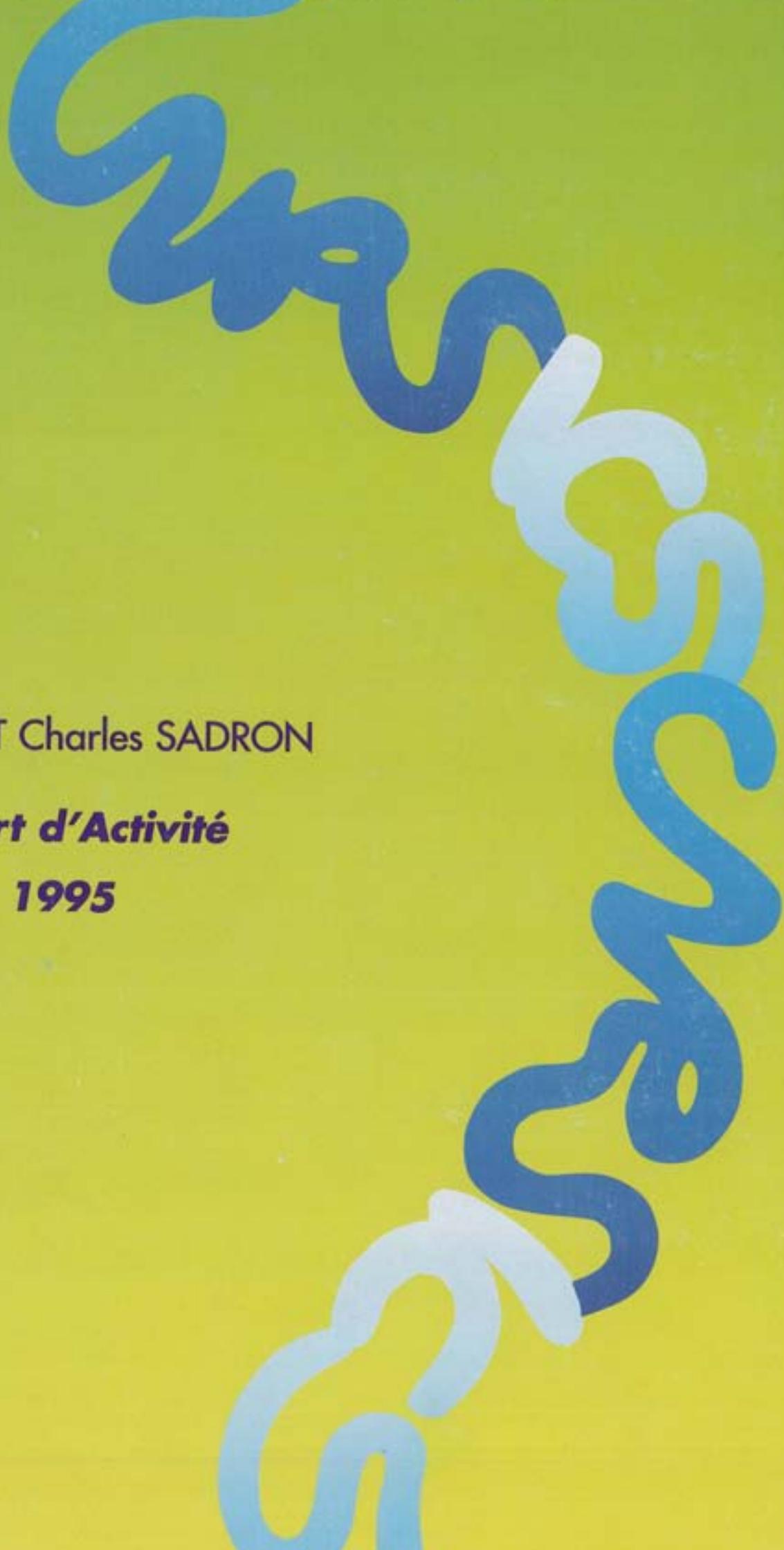
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CNRS

INSTITUT Charles SADRON

Rapport d'Activité

1992 - 1995



Couverture : Conception graphique : Louis Danicher
Dos de couverture : Image Sabine Graff

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Institut Charles Sadron

Strasbourg

rapport d'activité

juin 1992 - juin 1995

• 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 et perspectives générales	7
2	Ingénierie macromoléculaire	11
2.1	Aspects mécanistiques en synthèse et stabilisation des polymères	11
2.1.1	Mécanismes et fonctionnalisations par voie radicalaire	11
2.1.2	Polymérisation anionique : Amorceurs dilithiens en milieu non polaire . .	13
2.1.3	Chimie de la poly(4-vinylpyridine). Quaternisation. Polymérisation spon- tanée	13
2.1.4	Mécanisme de la stabilisation des polymères par les AES	15
2.2	Macromolécules modèles par polymérisation anionique	15
2.2.1	Macromolécules-modèles réactives à base de méthacrylate de 2,3-epoxy propyle (GMA)	16
2.2.2	Polystyrène (PS) à structure en peigne	16
2.2.3	Polymères à structure en étoile	16
2.2.4	Polymères cycliques	17
2.3	Polymères fonctionnels	17
2.3.1	Amélioration de la tenue au feu des polymères	17
2.3.2	Matériaux réticulés à structure compacte perméables à l'oxygène	19
2.3.3	Polymères hétérophasés à propriétés amortissantes	19
2.3.4	Membranes semi-perméables pour pancréas bioartificiel	22
2.4	Perspectives	23
2.4.1	Ingénierie macromoléculaire par voie radicalaire	23
2.4.2	Ingénierie macromoléculaire par voie ionique	23
3	Polymères hydrosolubles	25
3.1	Polyélectrolytes	25
3.1.1	Théorie	25
3.1.2	Polyélectrolytes et polyélectrolytes modifiés - structure des solutions - complexation ionique	26
3.2	Polyampholytes	26
3.2.1	Matériaux macromoléculaires zwitterioniques	27
3.2.2	Polyampholytes à base de monomères anioniques et cationiques	28
3.3	Polymères associatifs	29
3.3.1	Polymères associatifs téléchéliques	30
3.3.2	Polyéthers et polyéthers modifiés : thermodynamique - association et pro- priétés rhéologiques en solution aqueuse	30
3.3.3	Polymères hydrosolubles modifiés hydrophobiquement (PHMH)	32
3.3.4	Polymères d'origine naturelle	33
3.4	Perspectives	34
4	Gels, réseaux et systèmes connexes	35
4.1	Gélification physique du polystyrène atactique	35
4.2	Structure et "super-structure" des réseaux et des gels	36
4.2.1	Structure chimique	36
4.2.2	Fluctuations thermiques et fluctuations gelées	37
4.2.3	Chaînes libres comme sondes de la superstructure	38
4.2.4	Familles de gels	38

4.3	Complexation polymère / réseau	38
4.4	Réseaux interpénétrés	39
4.4.1	Synthèse	39
4.4.2	Etudes morphologiques	40
4.4.3	Propriétés	40
4.5	Relation structure-propriétés de mélanges de polymères hétérophasés	40
5	Structure et dynamique des chaînes	43
5.1	Polymères en solution	43
5.1.1	Polymères exotiques	43
5.1.2	Mélanges de polymères en solution	44
5.1.3	Diffusion des neutrons aux grands angles	44
5.1.4	Autodiffusion de polymères en solution	44
5.1.5	Instrumentation et chromatographie d'exclusion	45
5.2	Polymères biologiques	45
5.2.1	Mobilité et dispersion de l'ADN dans un gel mesuré par FRAP	45
5.2.2	Dynamique de l'ADN pendant l'électrophorèse sur gel en champ pulsé	45
5.3	Polymères en masse	46
5.3.1	Etude de la dynamique des chaînes par leur réponse diélectrique	47
5.3.2	Etude par R.M.N. des mouvements locaux dans les solides macromoléculaires	47
5.4	Systèmes hétérophasés	47
6	Tensioactifs	49
6.1	Copolymères à blocs	49
6.1.1	Etude théorique des propriétés de copolymères	49
6.1.2	Etude par GPC de la micellisation de copolymères	50
6.2	Tensioactifs ioniques	51
6.2.1	Tensioactifs dimères	51
6.2.2	Amphiphiles zwitterioniques : agrégation en solvant diméthylsulfoxyde	52
6.2.3	Propriétés structurales et dynamiques des micelles géantes : aspect théorique	52
6.3	Synthèse de nouveaux tensioactifs non ioniques	53
6.4	Interactions polymère - tensioactif	53
6.4.1	Aspect théorique	53
6.4.2	Interactions polymère-tensioactif en solution	53
6.4.3	Effet d'addition de polymère sur la structure et la dynamique de microémulsions eau dans huile	54
6.5	Mousses	55
6.5.1	Rhéologie bidimensionnelle	55
6.5.2	Fracturation de mousses aqueuses	55
6.6	Perspectives	55
7	Polymères aux interfaces	57
7.1	Adsorption de polymères neutres	57
7.1.1	Statistique des boucles et des ponts dans les couches adsorbées	57
7.1.2	Structure des couches adsorbées	57
7.1.3	Viscoélasticité des couches adsorbées	58
7.1.4	Etude de couches de polymères à l'interface eau-air	58
7.2	Interfaces chargées	59

7.2.1	Structure des polyélectrolytes aux interfaces	59
7.2.2	Modification des atmosphères ioniques en présence de polymères	59
7.2.3	Adsorption de polyélectrolytes sur des adsorbants partiellement solubles	59
7.2.4	Caractérisation des interfaces chargées et analyse électrocinétique de l'adsorption	59
7.3	Polymères greffés et adsorption de copolymères	60
7.3.1	Adsorption de copolymères	60
7.3.2	Polymères greffés	61
7.4	Films de nanocomposés polymériques en couches	61
7.4.1	Films de polymères cristaux liquides	61
7.4.2	Adsorption couche par couche de polyanions et polycations	61
7.5	Adsorption de polymères : applications	63
7.5.1	Matériaux hémocompatibles	63
7.5.2	Hydroxyapatite	63
7.6	Interfaces polymères - polymères	64
8	Colloïdes	65
8.1	Synthèse et caractérisation de particules	65
8.1.1	Synthèse de microparticules de type core-shell et de microcapsules.	65
8.1.2	Polymérisation en émulsion et propriétés des films de latex	65
8.1.3	Polymérisation en émulsion - latex structurés	66
8.1.4	Membranes pour l'encapsulation	66
8.2	Particules aux interfaces	67
8.2.1	Propriétés statistiques d'ensembles de particules adsorbées irréversiblement sur une surface solide.	67
8.2.2	Propriétés optiques de surfaces recouvertes par des particules.	68
8.2.3	Cinétiques d'échange de protéines adsorbées sur des surfaces solides	68
8.2.4	Etude du mécanisme de formation des films de latex	69
8.3	Mécanisme et cinétique des processus d'agrégation et de fragmentation	71
8.3.1	Hétérocoagulation	71
8.3.2	Tests immunologiques	71
8.3.3	Stabilisation de colloïdes par fragmentation d'agrégats induite par adsorption de polymère	72
8.4	Mesures de forces d'adsorption et d'arrachement des chaînes de polymères chargées	72
8.5	Suspensions colloïdales magnétiques	73
8.5.1	Cristallisation à deux dimensions de colloïdes magnétiques sous champ	73
8.5.2	Ferro-fluides et polymères	74
8.5.3	Emulsions magnétiques	74
8.6	Diffusion multiple de la lumière	74
8.6.1	Imagerie de mouvements en milieu turbide	75
8.6.2	Diffusion quasiélastique, fluctuations des speckles	75
8.6.3	Rétrodiffusion cohérente, effet Faraday et localisation de la lumière	75
9	Cristallisation, épitaxie, mésophases	77
9.1	Structure et transitions de phases des polymères cristallisables	77
9.1.1	Structures cristallines	77
9.1.2	Structure des polyéthylènes basse densité linéaires et des systèmes modèles	77

9.1.3	Polymorphisme cristallin et dynamique moléculaire du Poly (1-Butène) (PBU-1)	78
9.1.4	Copolymères alternés d'éthylène et de monoxyde de carbone (POK) . . .	79
9.2	Epitaxie et couches minces orientées	80
9.2.1	Optique non linéaire et épitaxie	80
9.2.2	Substrats orientés et orientants de PTFE	80
9.2.3	Projets de Recherche	81
9.3	Structure et propriétés des copolymères à blocs et des polymères cristaux liquides	81
9.3.1	Copolymères à blocs	81
9.3.2	Polymères cristaux liquides	82
9.4	Propriétés mécaniques des polymères à l'état solide: Défauts, déformation, endommagement, et rupture	84
9.4.1	Polymères amorphes vitreux	84
9.4.2	Polymères à deux phases	85
9.4.3	Sommet de fissure réel	85
9.4.4	Orientations à moyen terme	85
10	Propriétés électriques et magnétiques des polymères et des matériaux moléculaires	87
10.1	Polymères conjugués	87
10.2	Fullérènes	88
10.2.1	Composés supraconducteurs	89
10.2.2	Composés métalliques ne présentant pas de phase supraconductrice	89
10.2.3	Composés isolants	89
10.2.4	Réduction du C_{60}	90
10.3	Electrolytes polymères	90
10.4	Semiconducteurs moléculaires	91
10.5	Magnétisme moléculaire	92
10.6	Calcul des propriétés électroniques de molécules et d'amas	94
11	Génie des procédés : Elaboration, mise en forme et propriétés des matériaux polymères.	97
11.1	Extrusion réactive: Compatibilisation in situ des mélanges de polymères	97
11.1.1	Cas du sulfure de polyphénylène (PPS)	97
11.1.2	Cas du mélange polypropylène/poly(butylène téréphtalate) (PP/PBT) .	98
11.2	Modélisation de l'extrudeuse en tant que réacteur chimique continu	98
11.2.1	Modélisation de la distribution des temps de séjours (DTS) dans une extrudeuse bi-vis	99
11.2.2	Modélisation de l'extrudeuse en tant que réacteur chimique continu	99
11.3	Rhéologie moléculaire	99
11.4	Morphologie sous écoulement dans les mélanges de polymères incompatibles. . .	101
11.5	Relations entre contrainte et orientation moléculaire au voisinage de T_g	103
11.6	Mise en oeuvre	104
11.6.1	Fibre optique	104
11.6.2	Programme mesure	104
11.7	Modélisation de l'extrusion en anisotherme	104

TABLE DES MATIÈRES

5

A Annexe: Réflexions sur la recherche future de l'ICS	105
A.1 Advisory Committee Meeting, Paris	105
A.2 Réunion de réflexion: "Ouverture de l'ICS aux thématiques de la Biologie", Le Kleebach	109
Liste des publications 1992-1995	111
Thèses soutenues à l'Institut Charles Sadron	145
Liste des brevets	149
Contrats gérés par l'ICS	151
Relations internationales et collaborations scientifiques	155
Liste des chercheurs post-doctoraux	155
Séminaires donnés à l'ICS	158
Principales Conférences à des Congrès Internationaux	166
Index: auteurs des publications	172
Index: auteurs des rapports	175

1 Introduction et perspectives générales

48 années de recherches sur les polymères dans un grand laboratoire propre du CNRS, 41^{ième} anniversaire du bâtiment principal de l'Institut Charles Sadron, plus de 3500 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, car *"un laboratoire qui n'a pas de grands projets n'est pas un bon laboratoire¹"*.

Où sont alors les changements dont on peut déjà parler dans ce rapport d'activités scientifiques à trois ans 1992-1995?

1) **Renouvellement important du personnel chercheur et ITA** : Le déménagement du groupe de matériaux organiques 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 et de Jean Brossas, 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 depuis 1992, Daniel Colombani, Christophe Fond, Guo-Hua Hu, Pierre Muller, Bernard Tinland et Ralk Lenke comme Chargés de recherche, Mounir Maaloum comme Maître de Conférences, Gero Decher comme Professeur de Chimie, Jean-Marc Di Meglio comme Professeur de Physique à l'Université Louis Pasteur et moi-même. Suivront à la rentrée 1995 Philippe Mesini, Martin In et Patrick Kekicheff comme Chargés de Recherche. Tous ces chercheurs développent de nouveaux axes thématiques avec de nouvelles techniques, en partie déjà visibles dans ce rapport. 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 13 agents a été partiellement compensé par l'arrivée de 9 autres.

¹Hubert Curien

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 de techniques de caractérisation est rassemblé sous la responsabilité de Jeanne François 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 en 1994 le premier laboratoire du département des Sciences Chimiques du CNRS à avoir signé un contrat de prévision pluriannuelle des objectifs. Ce contrat engage le laboratoire, pour 4 ans, 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 moyens, fourni par le CNRS nécessaire pour aboutir à ce but ambitieux. 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 profonde des thématiques scientifiques** nous préoccupe dès à présent dans l'optique de la construction d'un nouveau laboratoire 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 scientifique cohérent et attirant. Un compte rendu de deux réunions de travail, une première à Paris avec un petit nombre de personnalités extérieures, une deuxième sous forme d'un séminaire-débat de deux jours au Kleebach avec l'ensemble des chercheurs, se trouve en annexe. Nous remercions tous les acteurs et particulièrement les personnalités extérieures pour leur intérêt, leur aide et leurs conseils. A nous, chercheurs de l'ICS, de concrétiser ce projet et de saisir la chance de sa réalisation rapide. Nous nous sommes donnés un délai très court, jusqu'à la fin de 1995, pour définir le projet scientifique du nouveau laboratoire. Puisqu'il ne peut aboutir que s'il est construit et porté par l'ensemble du laboratoire, nous avons organisé des journées "mini-workshop" dans les groupes du laboratoire et une cellule "programme" va prendre en charge la construction concrète de l'ensemble de la thématique nouvelle. L'objectif ne peut pas être, me semble-t-il, de toucher plus ou moins à tous les thèmes évoqués (voir page??), mais d'en identifier un petit nombre et d'y être fort. Pouvons-nous nous permettre de passer à côté du développement autour de la manipulation de molécules quasiment isolées, des polymères intelligents, photoréfractifs à rendement élevé, biodégradables, des monomères et structures à architecture nouvelle, de la simulation numérique... pour ne citer que quelques exemples?

5) **L'Ecole d'Application des Hauts Polymères**, qui a vécu 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 la nouvelle Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM) de Strasbourg. Elle déménagera donc dans les nouveaux locaux de l'ECPM à Cronembourg en 1997. Le moment est venu de revoir les relations et, de ce fait, la convention entre l'EAHP et le Centre de Recherche sur les Macromolécules. L'articulation avec l'ECPM au niveau de la recherche et de l'enseignement doit être trouvée rapidement.

6) La redéfinition de nos relations avec les autres laboratoires strasbourgeois thématiquement proches est en cours : les recherches sur les matériaux polymères s'insèrent dans le pôle Matériaux de Strasbourg ; la récente fédération "Physique et Chimie de la Matière Condensée" au sein de l'ULP, impliquant l'ICS, l'IPCMS, le Laboratoire d'Ultrasons et de Dynamique des Fluides Complexes (LUDFC) et vraisemblablement la jeune équipe de physique théorique devrait permettre de lancer ou de renforcer quelques projets intéressants (par exemple dans le domaine de l'élaboration et de la caractérisation des matériaux).

7) L'ouverture plus forte vers la communauté internationale me tient personnellement beaucoup à coeur : . 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 "euro-thésards", et un laboratoire européen associé ("sans murs") 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 et nous nous réjouissons d'accueillir autant de chercheurs non permanents que permanents au laboratoire.

Ce rapport des activités scientifiques 1992-95 du *Laboratoire*, et non des individus, se veut compact et lisible. Il a été structuré de manière thématique, en 10 chapitres, sans tenir tellement 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.

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.

Je remercie 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 (arborescences, 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 [167], 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] [209] [210] [264] [436]. 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. Polyelectrolytes 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

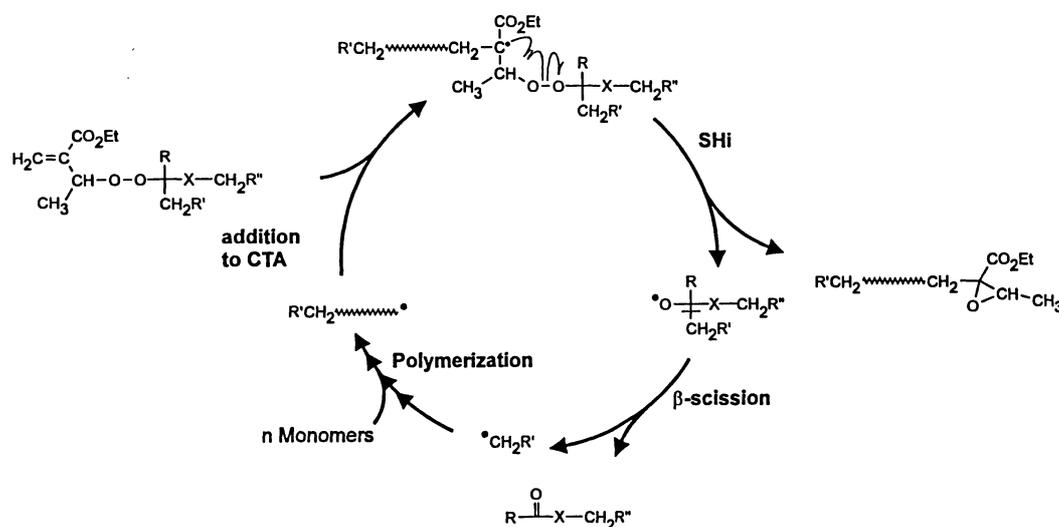


Figure 1: Mécanisme de polymérisation radicalaire en présence d'un agent d'addition-fragmentation de type peroxycéta

sur de tels composés 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 [344][497], 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).

L'exemple des macromonomères illustre bien les potentialités de cette méthode. Les agents d'addition-fragmentation étudiés sont de type

pentadiène substitué: 5-tert-butyl-1,3-pentadiène et 5-bromo-1,3-pentadiène. Ils conduisent à la formation de macromonomères à extrémité 1,3-pentadiényle (cf. Figure 2). Ces derniers présentent une excellente réactivité en copolymérisation radicalaire et permettent un accès aisé à des structures de type copolymères "en peigne".

De nouvelles thématiques se développent concernant les amorceurs polymérisables (Contrat Essilor) 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) implique 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

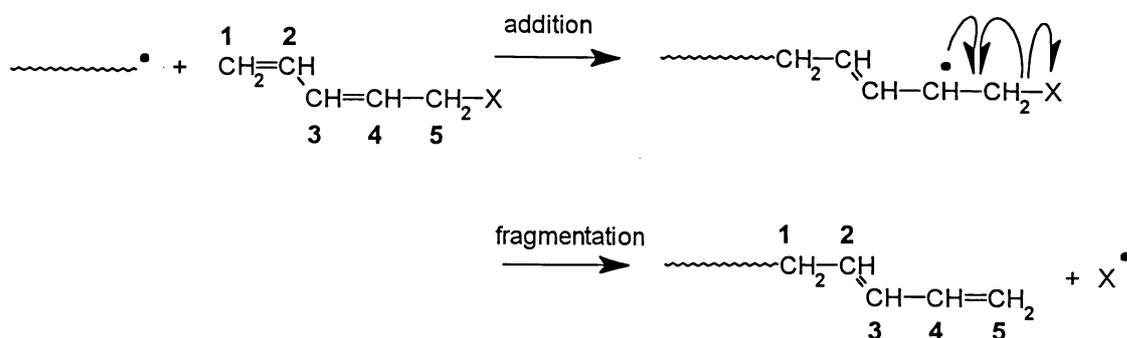


Figure 2: Synthèse de macromonomères par voie radicalaire mettant en jeu un processus d'addition-fragmentation sur des dérivés du 1,3-pentadiène.

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-diisopropenylbenzène (mDIB) conduit à un amorceur difonctionnel efficace pour la polymérisation stéréospécifique des diènes en milieu non polaire (cf. figure 3).

Cet amorceur particulièrement facile à mettre en oeuvre peut cependant précipiter dans certaines conditions, ce qui peut paraître réhibitoyre, 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 (demande de brevet en cours). 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. L'extension de cette étude à des systèmes polyfonctionnels est en cours.

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 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 [100]. 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

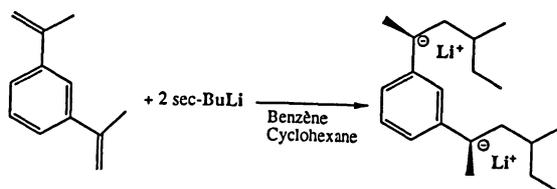
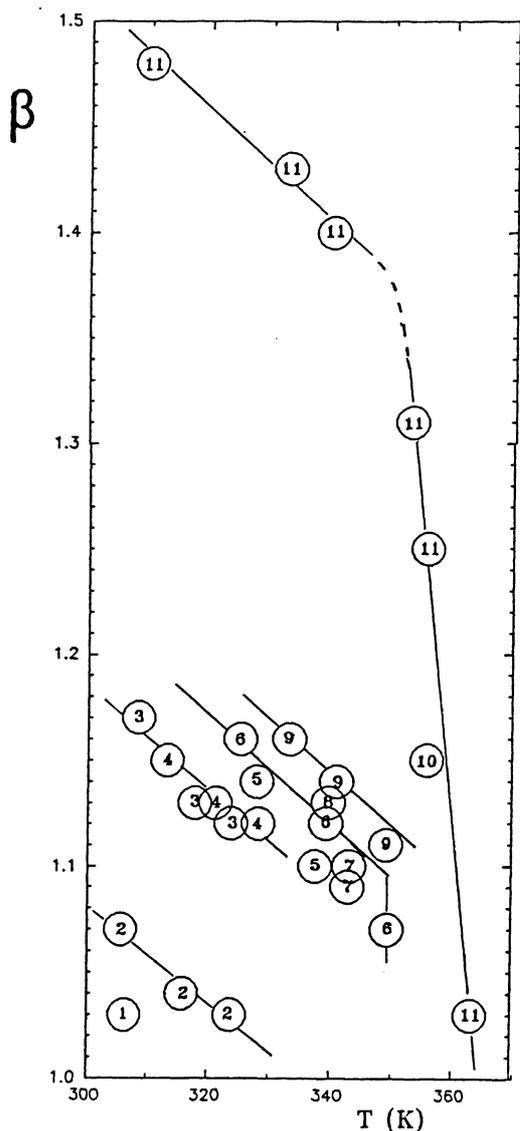
Figure 3: Schéma de la réaction d'addition du *s*-BuLi sur le DIB

Figure 4: 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

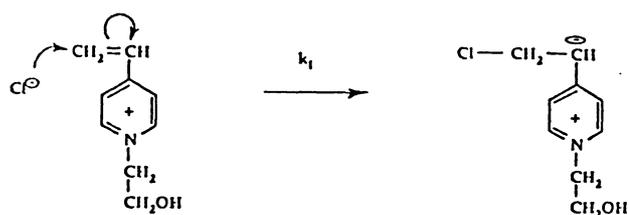


Figure 5: Amorçage par les nucléophiles forts

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 4). 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 partant.

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 5 et 6).

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

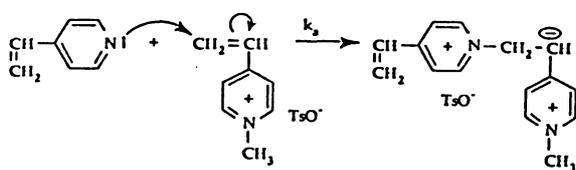


Figure 6: Amorceage par les nucléophiles faibles

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) - antioxydants - mécanismes

L'utilisation des HALS (hindered amine light stabilizers), nouvelle classe d'additifs dont les sites actifs sont des alkylamines encombrées stériquement (AES) constituées généralement par des groupes 2,2,6,6-tétraméthylpiperidinyles, progresse tout en se diversifiant très rapidement. Cette évolution est logique sachant que la conclusion, désormais bien admise, de nos études cinétiques de la stabilisation des polyoléfines et modèles liquides en fonction du mode d'amorçage de leur dégradation oxydante est que les AES sont en fait des antioxydants (AO) plurifonctionnels et pas des photostabilisants.

Le problème fondamental est alors de comprendre comment l'efficacité de ces nouveaux AO peut atteindre des valeurs considérables, ce qui les distingue des AO classiques. Cette propriété implique en effet l'existence d'un mécanisme cyclique de régénération radicalaire ou non de produits de réaction des AES jouant en définitive la fonction d'AO primaire attribuée à ces additifs. Les précurseurs de ces espèces actives sont

nécessairement les radicaux nitroxyles $>NO^\circ$ résultant de la cooxydation des AES avec le substrat car on sait que ces radicaux sont inactifs envers les radicaux oxygénés à l'exception des radicaux HO_2° .

Nous avons franchi une étape importante dans la résolution de ce problème en prouvant que, contrairement au postulat généralement admis du cycle de DENISOV, ces espèces actives ne peuvent pas être les alkoxyamines $>NOR$ qui résulteraient de la capture de radicaux propagateurs par $>NO^\circ$ en compétition avec leur capture par O_2 . Un premier argument a été de montrer que l'autoxydation du 2,4-diméthylpentane liquide amorcée par irradiation γ à 25°C n'est pas inhibée par addition d'une AES secondaire ($>NH$) alors qu'elle l'est par addition du radical $>NO^\circ$ correspondant, même lorsque la production de $>NOR$ est rendue négligeable en réduisant suffisamment la vitesse d'amorçage pour que la décroissance de la concentration en O_2 du substrat en cours d'autoxydation, modélisable quantitativement dans les liquides, devienne elle-même négligeable [29]. Un deuxième argument est que les cinétiques du ralentissement, par une di-AES secondaire très utilisée (Tinuvin 770, Ciba Geigy) ou par son dérivé *di* $>NO^\circ$ synthétisé au laboratoire, de la thermooxydation, à 65, 80 et 95°C, du PEBD en film de 50 μm obtenu par extrusion-soufflage de gaine sont comparables. En effet, dans le premier cas, si l'hypothèse précitée avait été compatible avec les résultats expérimentaux, la stabilisation n'aurait dû apparaître qu'après la période d'induction nécessaire pour que la transformation de $>NH$ en $>NO^\circ$ atteigne des proportions adéquates. Cette recherche a pu aboutir grâce à l'élaboration préalable d'une méthode simple de détermination par spectro IR des fractions soluble et insoluble de cette di-AES secondaire dans les films de PEBD ou d'autres polymères [476].

Le fait que ces cinétiques de thermostabilisation sont comparables est aussi important pour la suite car il montre que les espèces actives en cours de caractérisation sont produites non seulement à partir de $>NO^\circ$ mais aussi de $>NH$ par une réaction favorisée thermiquement.

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][272][437][417][438].

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 [213]:

- l'optimisation des conditions de polymérisation anionique (1,1 - diphenyl - 3 - méthyl - pentyl-lithium ou 1,4 dilithio- 1,1,4,4-tétraphénylbutane, THF, -60 à -40°C, $[LiCl]/[amorceur] = 5$) conduisant à un processus de type "vivant" sans aucune réaction secondaire sur la fonction epoxy. $\bar{M}_w \leq 5.10^4$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 1.10$

- la synthèse de copolymères biséquencés et triséquencés, homogènes en masse ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 1.05$) 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 [516].

La méthode précédente a été appliquée avec succès à la synthèse de copolymères séquencés et statistiques du GMA et de l'acrylate de tertio-butyle (tBuA). Les séquences poly(tBuA) étant sélectivement hydrolysables en milieu acide, on peut espérer obtenir des copolymères séquencés pour lesquels la balance hydrophile-hydrophobe pourrait être choisie à volonté et à l'avance.

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-pentyl-lithium) 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. La vitesse de polymérisation du groupe terminal est une fonction décroissante de la longueur de chaîne du macromonomère. Les résultats antérieurs obtenus sur des macromonomères de PS ω -styrénique sont ainsi confirmés. 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 macromolécules en peigne constituées d'un squelette hydrophobe et de greffons hydrophiles par homopolymérisation de macromonomères de POE est actuellement en cours. La tendance marquée à la cristallisation des chaînes de POE à basse température rend cependant le procédé difficile à maîtriser.

La polymérisation par métathèse par ouverture cycle de monomères appropriés porteurs d'une chaîne de POE devrait donner de bien meilleurs résultats puisque cette réaction peut être effectuée à température ambiante.

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 [271] (collaboration avec Elf Aquitaine) (cf. figure 7). 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 8). 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],[270] La formation de structures micellaires dans les doubles étoiles de PS/POE dans différents solvants a pu être mise en évidence. Une collaboration avec

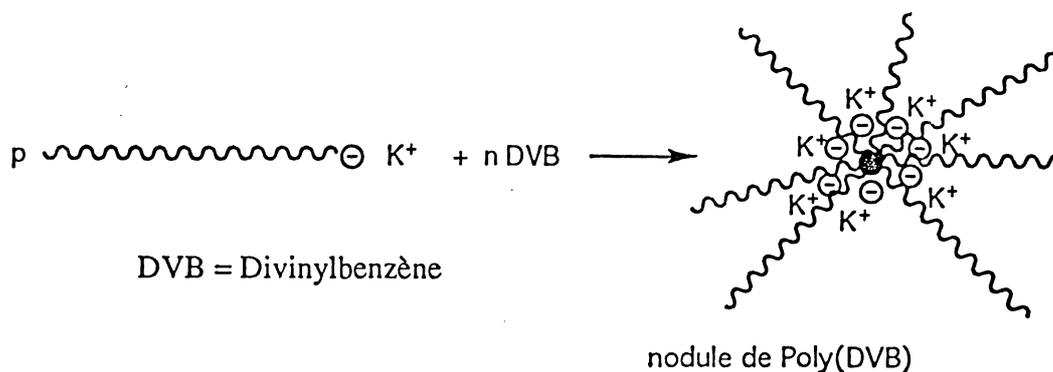


Figure 7: Synthèse de l'étoile par la méthode "Arm-first" nodule de Poly(DVB)

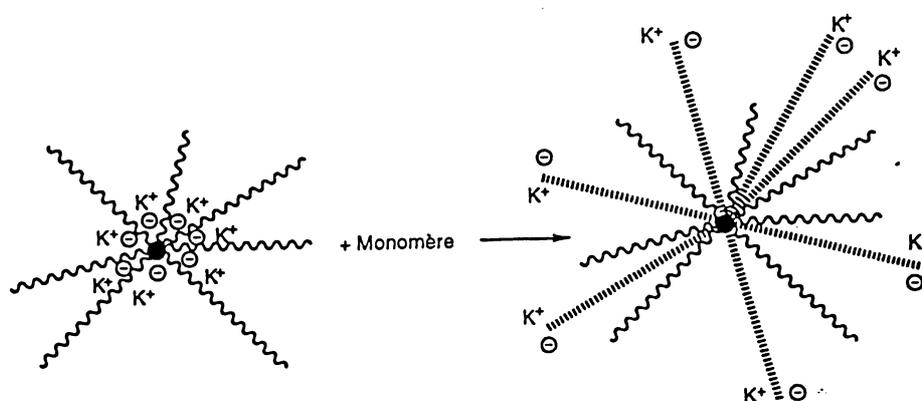


Figure 8: Synthèse de la double étoile

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 [159],[256]. Ces recherches dans le domaine des polymères à structure en étoile se poursuivent activement: mise au point de nouveaux amorces polyfonctionnels, études des propriétés en solution, applications biomédicales.

Y. Ederle, P. Lutz, D. Rein, P. Rempp

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 limitée du polystyrène: piègeage éventuel de noeuds lors de la cyclisation, avec les conséquences attendues sur la dimension des échantillons (cf. figure 9). Les macrocycles séparés par fractionnement ont été soumis à une caractérisation détaillée en milieu dilué. Le caractère cyclique a pu être

mis en évidence par des mesures de viscosité intrinsèque et par S.E.C., mais les valeurs du rayon de giration de ces cycles déterminées par diffusion cohérente des neutrons ne corroborent cependant pas ces résultats. Ce travail est actuellement étendu à des échantillons partiellement ou totalement deutérés préparés à dessein.

Parallèlement, dans le cadre d'une collaboration avec J.P. SAUVAGE, l'expérience acquise dans le domaine des polymères cycliques sera mise en valeur dans un projet commun sur les caténanes macromoléculaires.

P. Lutz, C. Strazielle

2.3 Polymères fonctionnels

2.3.1 Amélioration de la tenue au feu des polymères

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

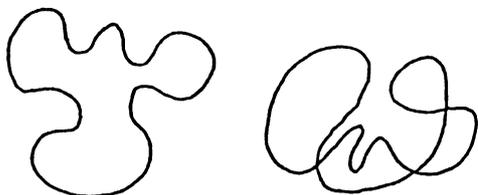


Figure 9: Cycle préparé en bon solvant et cycle à noeuds piégés

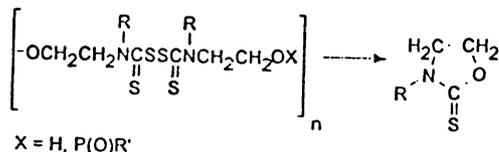


Figure 10: Cyclisation intramolécule majeure inhérente aux structures disulfure de thiuram β fonctionnalisées.

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 [161] [162]. 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 intramolécule (cf. figure 10).

La connaissance du mécanisme responsable de cette réaction de dégradation nous a conduit à synthétiser d'autres molécules qui ont été testées

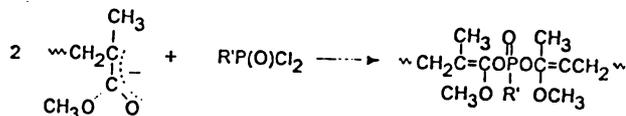


Figure 11: Fonctionnalisation de PMMA anioniques par des composés phosphodichlorés.

avec succès en tant qu'iniferters, ce qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet. Par ailleurs, de nouveaux polymérisateurs radicalaires à structures phosphorées ont été synthétisés. Pour des raisons de confidentialité 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' 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 11).

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 12).

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

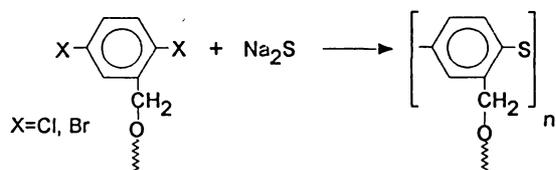
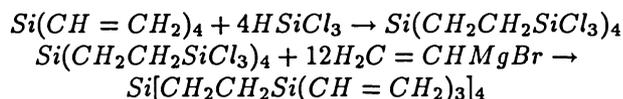


Figure 12: Synthèse de poly(*p*-phénylène sulfures) greffés.

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],[200]. 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 13) 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 [199]. Si on passe à la deuxième génération de l'arborole qui correspond à une fonctionnalité superficielle de 36, la perméabilité à l'oxygène PO_2 varie selon les courbes de la figure 14. Elle augmente dans les deux cas (courbe 1: nombre de jonctions internoeuds identiques et courbe 2: densité de réticulation maximale) et tend vers une limite d'autant plus rapidement que la densité de réticulation est importante

(courbe 2). Il faut noter également que 25 à 30% des fonctions terminales ne participent plus à la formation du réseau.

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. La voie à privilégier, pour tenter d'augmenter PO_2 de manière sensible, consiste cependant à accroître le terme diffusion en agissant sur la mobilité du système structural par :

- d'une part, l'augmentation de la longueur de la séquence répétitive de la structure arborole, de préférence au nombre de générations ;
- et d'autre part, l'utilisation du *p*-bis(dialcoylsilyl)arylsilane comme agent de couplage en combinaison avec des polysiloxanes téléchéliques di(Si-H). Le premier permet de conserver une certaine rigidité du réseau alors que les seconds agissent sur la 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 sandwichs: 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 15.

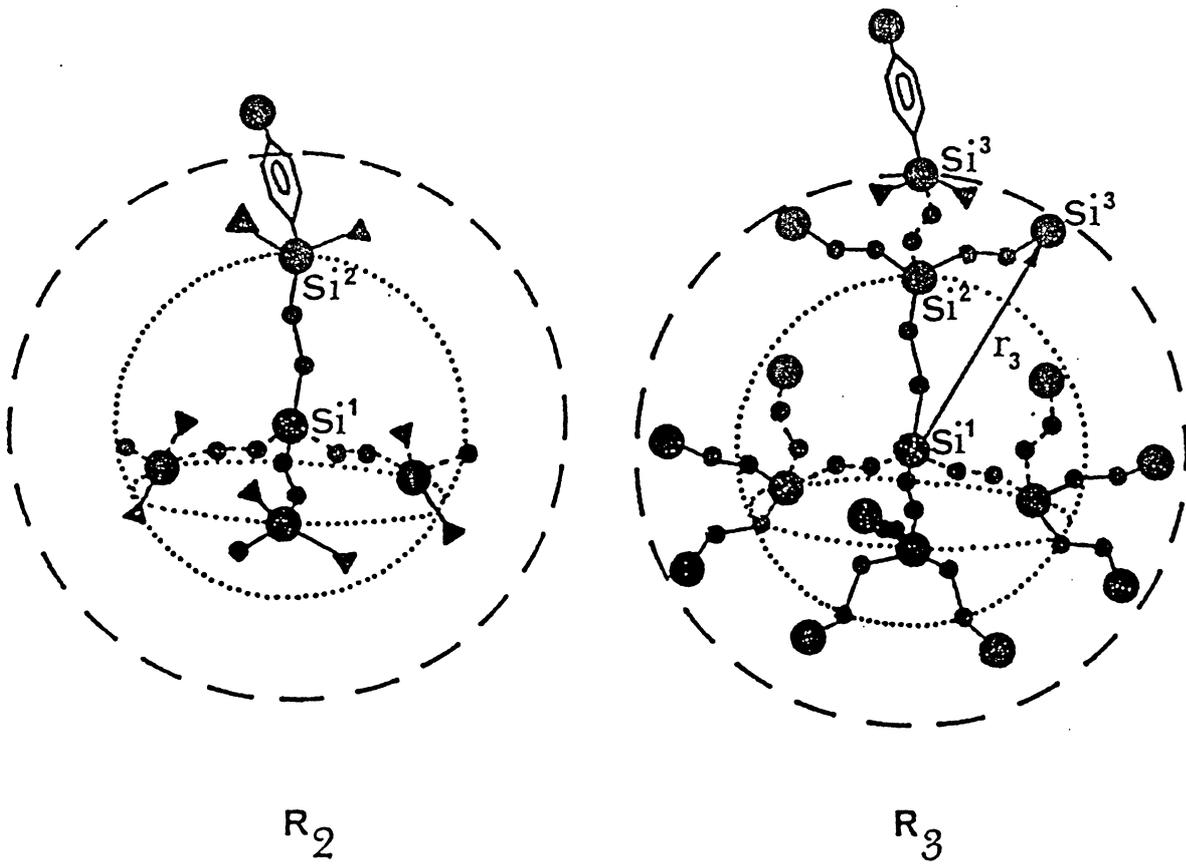


Figure 13: *Synthèse de membranes perméables à l'oxygène*

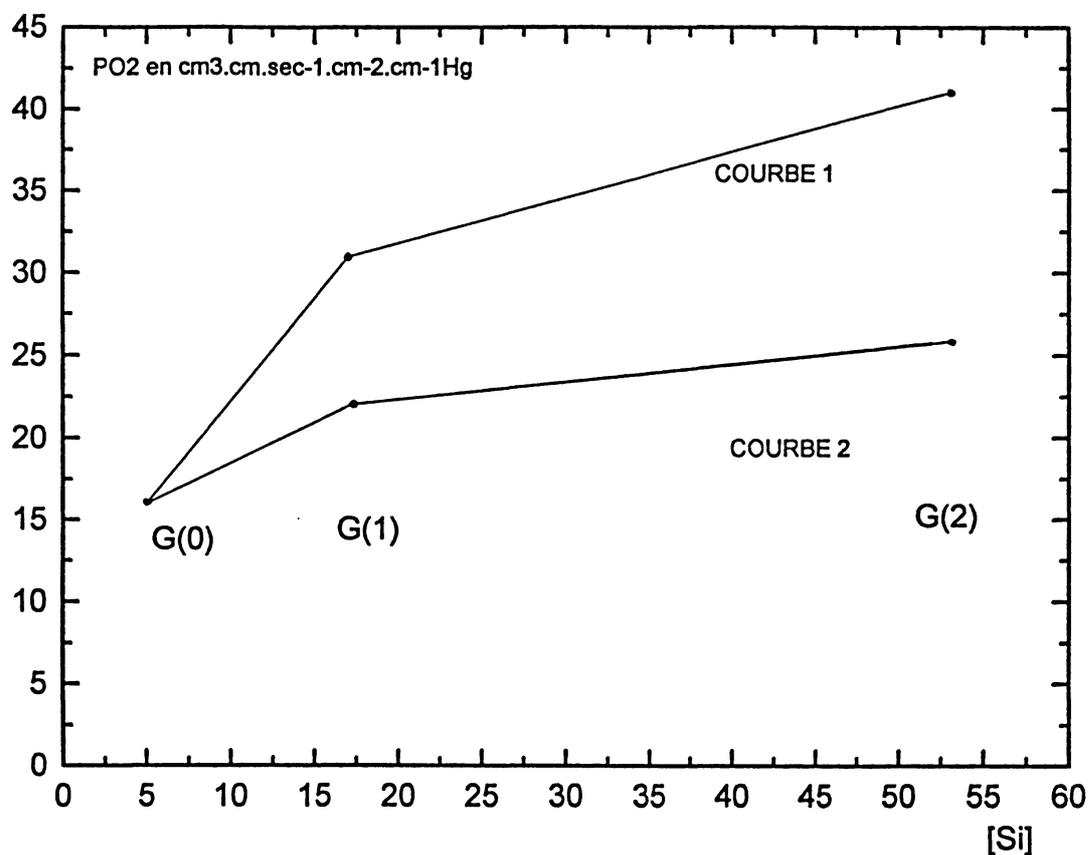


Figure 14: Variation de PO₂ avec la teneur en Si de la sphère de réticulation pour les générations G(0), G(1) et G(2).

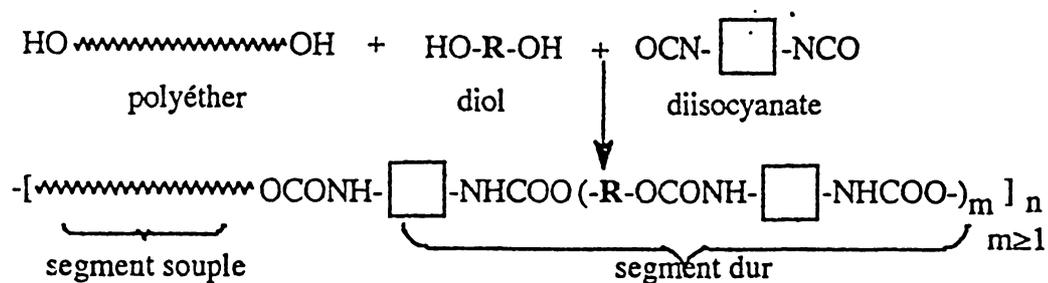


Figure 15: Synthèse de polyuréthannes à blocs.

Polyuréthannes à base de macrodiols polaires Une première série de polyuréthannes 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 le T_g 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.

Polyuréthannes à base de mélanges de macrodiols polaire et apolaire Dans cette nouvelle série de polyuréthannes 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 - traitement de surface - systèmes associatifs polymérisables

Dans le cadre d'un projet mené en collaboration avec le Prof. Boudjema (Fondation Transplantation) des réseaux macromoléculaires (hydrogels) ont été préparés par homopolymérisation radicalaire de macromonomères difonctionnels α, ω -diméthacryliques de poly(oxyéthylène) (POE) en milieu solvant organique ou en milieu aqueux. La polymérisation en milieu aqueux se déroule en phase hétérogène, les extrémités polymérisables n'étant pas solubles. De ce fait les extrémités de chaînes hydrophobes se regroupent en agrégats et les concentrations locales en groupements polymérisables y sont très élevées: l'apparition d'un point de gel se produit donc naturellement beaucoup plus tôt en milieu aqueux qu'en milieu organique. Ces réseaux ont fait l'objet d'une étude physicochimique détaillée (taux de gonflement à l'équilibre, module d'élasticité) et, à longueur de chaîne de polymère précurseur égale, leurs propriétés sont tributaires du solvant de préparation [575]. Enfin les propriétés associatives de ces macromonomères que l'on peut qualifier de "polymères associatifs réticulables" ont été examinées en milieu aqueux à l'aide de différentes techniques existant au laboratoire.

La longueur des chaînes du polymère précurseur permet de contrôler, en première approximation la taille des pores de la membrane qui doit être suffisante pour que le glucose, l'oxygène, indispensables à la survie des cellules, et l'insuline produite par les îlots puissent diffuser librement. La membrane d'hydrogel de POE ainsi obtenue laisse effectivement passer le glucose et l'insuline. De plus nous n'avons pas observé d'adsorption de protéines, ni d'autres phénomènes de rejet importants bien que ce gel de POE ait été placé, pour des durées très longues de l'ordre de 6 mois, en contact direct avec le milieu sanguin.

La résistance mécanique insuffisante de ces 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 PTFE poreux [448]. Si les matériaux modifiés présentent une perméabilité sélective, ils pourraient être utilisés comme membranes pour un pancréas bio-artificiel. Les premiers résultats montrent que le PTFE (hydrophobe avant traitement) laisse diffuser l'eau après greffage du

POE sur la surface. Des études plus approfondies concernant sa biocompatibilité, et surtout la diffusion en son sein de différentes molécules (glucose, insuline...) sont actuellement en cours.

Cette méthode de synthèse d'hydrogel de POE a été étendue à : a) la préparation d'autres réseaux homopolymères (réseaux de polydioxolane, collaboration E. Franta) [362]. b) la préparation de réseaux amphiphiles par copolymérisation de ces macromonomères de POE avec des comonomères appropriés, MMA par exemple. c) la préparation d'hydrogels de POE dégradables.

P. Lutz, B. Schmitt

2.4 Perspectives

Les perspectives à court terme concernent essentiellement les deux grands domaines des polymérisations radicalaires et ioniques.

2.4.1 Ingénierie macromoléculaire par voie radicalaire

Processus d'addition-fragmentation Les aspects agents de transfert et de fonctionnalisation des agents d'addition-fragmentation classiques ont déjà été largement abordés avec succès (cf. 2.1.1). Les composés d'addition-fragmentation *polymérisables par "ouverture de cycle"* (cf. figure 16) constituent une nouvelle famille de monomères particulièrement intéressants. Ils représentent en effet une nouvelle voie de fonctionnalisation de la chaîne principale d'un polymère vinylique, en permettant notamment l'insertion dans celle-ci d'hétéroatomes, ce qui, jusqu'à présent, n'était envisageable que dans quelques cas exceptionnels.

On peut ainsi envisager de conférer à la chaîne principale, en une seule étape de polymérisation par voie radicalaire, des propriétés physico-chimiques particulières et aisément modulables par la nature du groupement R : macro-multi-amorceurs, polymères dégradables, associatifs, chargés, etc.

Polymérisation radicalaire "vivante" Le développement des procédés de polymérisation radicalaire "vivante" devant permettre à terme une parfaite maîtrise d'architectures moléculaires les plus variées constitue une thématique d'intérêt fondamental et appliqué évident. La stratégie la plus élégante apparue au cours de ces dernières années consiste essentiellement à opposer au centre actif radicalaire propagateur un "contre-radical" (radical libre du type TEMPO, le plus souvent) associé ou

non à un complexe organométallique : leur recombinaison puis dissociation thermiquement réversibles conduit à un nouveau mode de propagation et à la suppression, en principe, des réactions de terminaison irréversibles. Les systèmes étudiés, bien que très encourageants, sont encore loin de répondre à toutes les exigences d'un authentique processus de polymérisation "vivante" et les travaux envisagés visent essentiellement au développement *d'amorceurs polyfonctionnels associés à de nouveaux "contre-radicaux" permettant une propagation à plus basse température* (élimination, entre autres, de la polymérisation purement thermique). Les apports de la chimie théorique (calcul a priori des énergies de dissociation du système amorceur) devraient orienter le choix des structures chimiques à synthétiser.

Ces études doivent naturellement porter sur les monomères usuels d'intérêt technologique en série vinylique, diénique ou (méth)acrylique (en particulier ceux qui ne se prêtent pas aux techniques de polymérisation ionique "vivante"), mais devraient également s'étendre à des monomères plus exotiques présentant, par exemple, des spécificités cinétiques potentiellement avantageuses (k_p/k_t anormalement élevé).

2.4.2 Ingénierie macromoléculaire par voie ionique

La grande maîtrise structurale qu'assurent les divers procédés de polymérisation ionique pour un nombre sans cesse croissant de monomères (à fonctions "masquées" en particulier) et l'accessibilité à des espèces plurifonctionnelles de forme, taille et fonctionnalité parfaitement connues (fullerènes et leurs dérivés, arboroles de différents nombres de générations, par exemple) devraient pouvoir se conjuguer pour la synthèse de systèmes macromoléculaires originaux de topologie bien définie : structures ramifiées, en étoile, ... éventuellement fonctionnalisées. La souplesse de cette ingénierie devrait permettre la modulation des propriétés finales du matériau macromoléculaire, en jouant par exemple sur :

- la contribution respective du coeur et des segments polymères (longueur)
 - la nature chimique (hydrophile \neq hydrophobe, bas $T_g \neq$ haut T_g ...) et la structure des chaînes linéaires (homopolymères, copolymères séquencés).
- Cette approche revêt un intérêt encore accru si l'on s'efforce d'inscrire une propriété d'usage bien identifiée dès la conception même du nouveau matériau macromoléculaire : "biocompati-

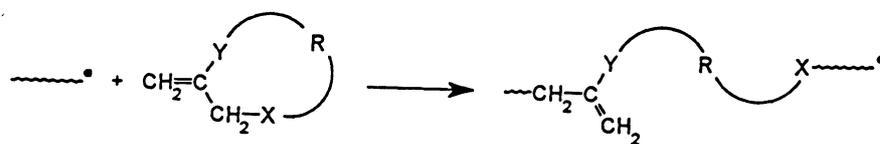


Figure 16:

lité” pour les systèmes à base de POE, propriétés électroniques pour les systèmes conjugués, piégeage de molécules hôtes au sein d’un coeur arborole...

Cette thématique, bien que traditionnelle à l’ICS, demeure toujours très actuelle et très vivante au plan international car renouvelée dans ses méthodes et objectifs, et il serait suicidaire de l’abandonner.

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 [147], 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 [322] 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 lon-

gueur 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. Des interactions attractives entre chaînes d'origine purement électrostatique peuvent aussi apparaître au dessus du seuil de condensation de Manning. A cause de la mobilité le long de la chaîne des contreions condensés, les macromolécules sont très polarisables. Ceci induit une attraction de type Van der Waals qui a été calculée dans un modèle très simple où les macromolécules sont des bâtons rigides.

Une étude théorique a aussi été menée sur les effets électrovisqueux dans les solutions de polyélectrolytes diluées. La déformation du nuage de contreions due au mouvement des polymères induit une dissipation supplémentaire appelée effet de relaxation. Cet effet est petit sauf pour des polyélectrolytes rigides et fortement chargés. Lors d'une expérience d'électrophorèse, les contreions jouent un rôle fondamental et écrantent les interactions hydrodynamiques. La dynamique des chaînes est donc une dynamique de Rouse.

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 $\rho_{rmax} \propto C_p^{0.3 \pm 0.02}$ (cf. figure 17), 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 notions de blob thermique et électrostatique permet d'expliquer partiellement ce phénomène inattendu [334]

• *Ionomères de type polystyrène disulfoné 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 [319]. 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 INIFERTER 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

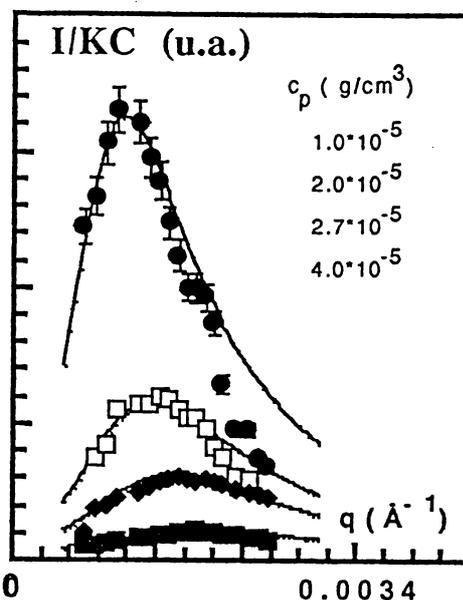


Figure 17: Variation de l'intensité diffusée normée à la concentration, en fonction du vecteur de diffusion \vec{q} , dans le cas d'un polyacrylamide hydrolysé à 32%

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 [490]. 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 [507] 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 [201] (en collaboration avec A. Chapoton, I.E.M.N., Villeneuve d'Ascq) : hydrophiles [51, 52, 202] ou hydrophobes [509] (cf. figure 18).

Quatre exemples illustrent la large variété des thématiques abordées : synthèse de nouveaux poly(zwitterions), interactions poly(zwitterion)-ion en solution aqueuse ou organique, mélanges amorphes poly(zwitterions)+sels et microséparation de phase 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 [435] :

- 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 "anti-poly(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* [331] : Ils constituent une nouvelle génération de poly(zwitterions) à haute fonctionnalité (1 zwitterion par atome C du

squelette) et à rigidité accrue (cf. figure 19) :

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 $[\eta] \propto M^\alpha$ dans le cadre de la théorie Yamakawa-Fujii-Bohdanecky). Selon Flory, un comportement lyotrope ne devrait se manifester que pour des solutions très concentrées : fraction volumique en polymère ≥ 0.75 .

• "Catalyse" de réactions ioniques en solution aqueuse par les poly(ammoniopropanesulfonates) Par suite des interactions ion-dipole et de l'absorption préférentielle des espèces chargées au voisinage de leur chaîne, les poly (zwitterions) du type (Z_1) $_n$ constituent des catalyseurs potentiels de réactions entre ions de même charge telles que :
(1) $2Fe(CN)_6^{4-} + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2Fe(CN)_6^{3-} + 2SO_4^{2-}$
(2) $2[COBr(NH_3)_5]^{2+} + Hg^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2[CO(H_2O)(NH_3)_5]^{3+} + HgBr_2$

(Z_1) $_n$ est effectivement un catalyseur de l'oxydo-réduction entre anions ferrocyanure et persulfate (réaction (1)), mais bien moins efficace que le poly(électrolyte) cationique homologué ($P-N^+(CH_3)_3, CH_3SO_3^-$). Par contre il est sans effet cinétique sur la réaction cation-cation (2).

• *Mélanges poly(ammoniopropanesulfonates)-sels*. Les poly(zwitterions (Z_1) $_n$ présentent la propriété unique de dissoudre en masse des sels monovalents les plus variés (à l'exception de sels à très forte énergie de réseau, comme NaCl) jusqu'à des concentrations stoechiométriques ($[sel]/[zwitterion] = 1$). Dans ces mélanges totalement amorphes les ions en interaction forte avec la matrice dipolaire induisent : a) une organisation à courte distance (collaboration avec A. Mathis, SAXS : structure lamellaire avec NaI, hexagonale avec NaSCN par exemple); b) un effet plastifiant ($NaClO_4, NaSCN$) ou antiplastifiant ($LiB(C_6H_5)_4, LiClO_4$); c) une conduction ionique à l'état viscoélastique (collaboration avec E. Marchal, $10^{-4} < \sigma(S.m^{-1}) < 10^3$ à $T = T_g + 30$).

Microséparation de phase dans les zwitterionomères L'analyse structurale [35, 36, 188] (DSC, SAXS, 1H RMN large bande et ^{13}C CP/DD/MAS), l'étude des propriétés mécaniques dynamiques [189] et des phénomènes de plastification préférentielle ou sélective[203](en collaboration avec A. Mathis, B. Meurer, R. Muller et G. Bazuin, Univ. Laval, Québec) définissent les copolymères

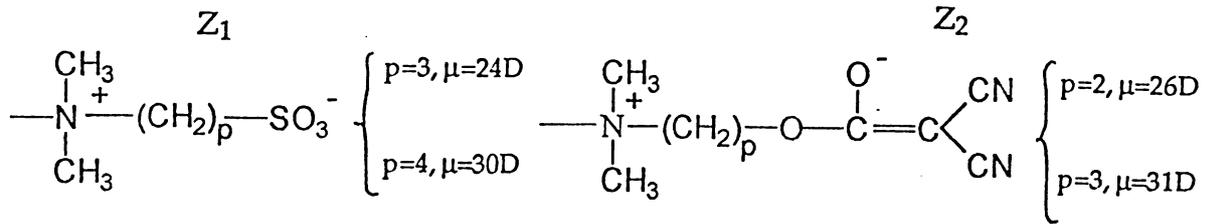


Figure 18: Z_1 : ammonioalkylsulfonates hydrophiles ; Z_2 : ammonioalcoxydicyanoethenolates hydrophobes

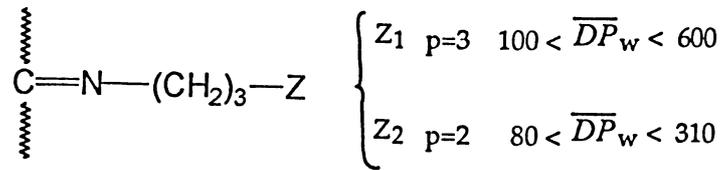


Figure 19: Poly(isonitriles)zwitterioniques semi-rigides

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],[202] (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 [203] qui peut conduire à l'effondrement du comportement d'élastomère thermoplastique caractéristique des zwitterionomères [189]. D'où l'intérêt des zwitterionomères homologues plus hydrophobes acrylate de butyle- Z_2 [205, 366] (en collaboration avec Y. Holl) obtenus 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).

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

3.2.2 Polyampholytes à base de monomères anioniques et cationiques

Théorie Cette étude [306] 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 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)[171],[172][173], 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 (MAD-QUAT) 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) [453],[488]. 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 20). 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 réalisée (en collaboration avec L. Ouali et E. Pefferkorn) [547]. Celle-ci va dépendre de la charge nette des échantillons. Des mesures de mobilité électrophorétique 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. A l'optimum de floculation, les polymères induisent une destabilisation de la suspension colloïdale avec une cinétique différente selon la charge nette des polymères.

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).

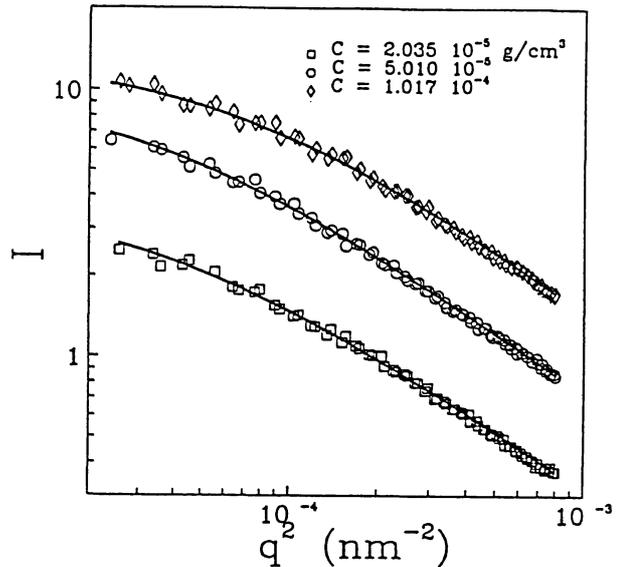


Figure 20: Distributions angulaires de la lumière diffusée pour différentes concentrations en polyampholyte. Les lignes en trait plein sont les meilleurs ajustements de la loi Fischer-Burford et conduisent à un exposant fractal $n = 5/3$

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 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 poly-oxyéthylènes de faible masse moléculaire (≤ 35000) et comportant des extrémités paraffiniques et des copolymères 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 et quelques études ont été réalisées.

3.3.1 Polymères associatifs téléchéliques

Un modèle a été construit [584] pour des polymères associatifs téléchéliques en les considérant comme des copolymères triséquencés dont la séquence centrale est en bon solvant et les deux séquences externes en très mauvais solvant. Ces parties externes s'agrègent pour former des micelles en forme de fleur dans lesquelles la partie centrale des chaînes est une boucle qui se replie sur le cœur agrégé. En se dépliant, les chaînes peuvent créer des ponts entre micelles. L'attraction due au pontage induit une transition de phase et la formation d'un gel physique. L'élasticité du gel et la viscosité de la solution ont été étudiées en fonction de la concentration en polymère. La prédiction la plus marquante est la variation non monotone de la viscosité avec la concentration.

A. Semenov, J.F. Joanny

3.3.2 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 21). 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 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 [150][357].

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

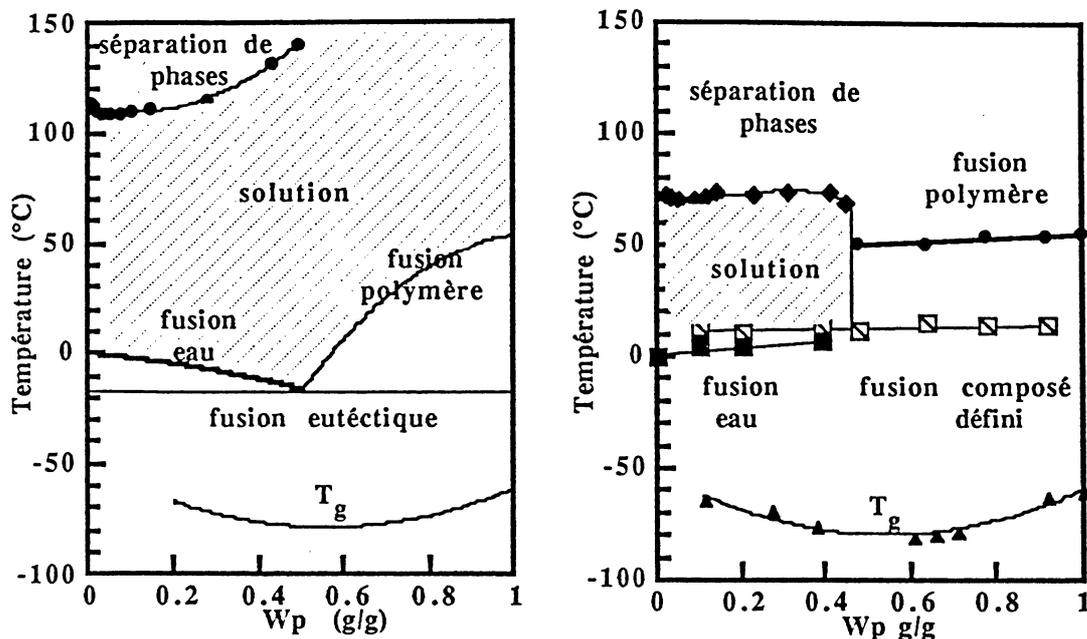


Figure 21: Diagrammes de phases du POE et du PDXL dans l'eau

pour modifier le comportement rhéologique des dispersions de latex, dans les formulations de peintures aqueuses. Bien que les interactions hydrophobes 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 22) :



Figure 22:

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 spec-

trométrie UV, après réaction des fonctions alcools résiduelles avec le naphtyl-1- isocyanate.

En combinant les renseignements donnés par 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 23) [155][357][480][485] :

- 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 23
- 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 poly-

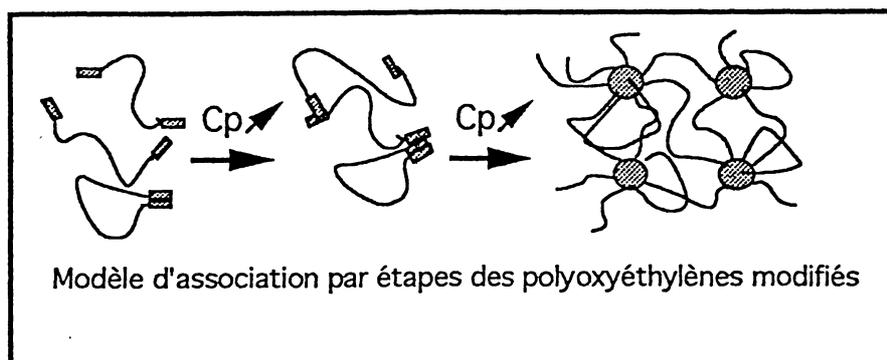


Figure 23:

dioxolane ou d'autres polyéthers et de groupements fluorés.

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

3.3.3 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.

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 24). 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)[154],[214],[282] [339]. 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 [528]: l'acide acrylique à différents taux de neutralisation (AA) et le styrène (S) et les

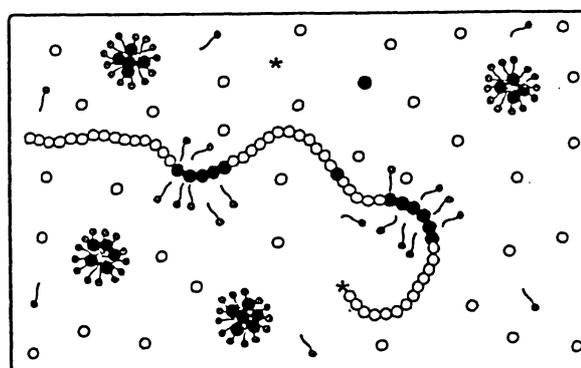


Figure 24: Schéma de la copolymérisation micellaire. \circ acrylamide, \bullet monomère hydrophobe: $\otimes \sim \sim$ tensioactif: * amorceur

différentes combinaisons prises deux à deux (AA - S: AA - $e\phi$ 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- $e\phi$ AM), 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- $e\phi$ 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

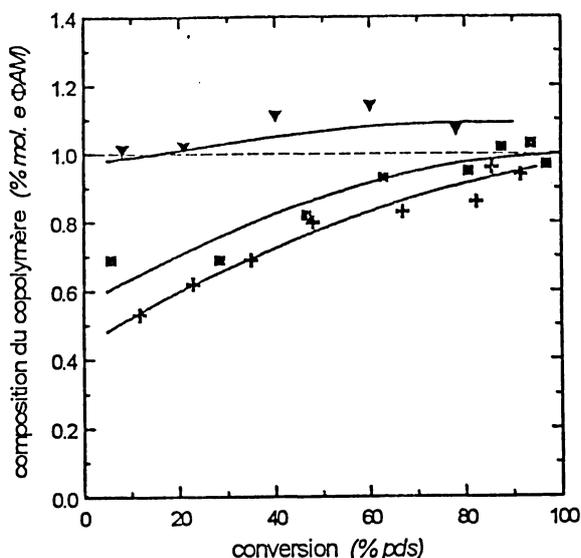


Figure 25: Pourcentage d'eφAM incorporé en fonction de la conversion pour des copolymères d'acide acrylique partiellement neutralisé ($\alpha = 0.1$)-eφAM préparés à taux d'eφAM constant (1%) et des taux variables de tensioactif SDS ($[SDS]=1\%$ (▼); 2% (■); 3% (+))

optimisant le rapport hydrophobe/tensioactif lors de la synthèse (cf. figure 25).

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) [439, 581, 597], le monomère est aussi l'agent tensioactif. Le système considéré est l'acrylamide et un tensioactif cationique (cf. figure 26). 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

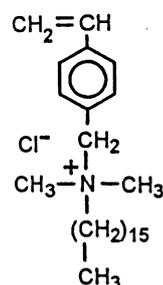


Figure 26:

de divers paramètres : concentration en polymère, force ionique, intensité et durée du cisaillement [439][581]. L'analyse des résultats indique que le comportement 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, [527]) 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 prépare 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 polyacrylamides associatifs et leurs propriétés d'adsorption sur les roches pétrolifères.

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

3.3.4 Polymères d'origine naturelle

Les polysaccharides sont des polymères hydrosolubles 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 [38],[116],[277]. 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 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*

3.4 Perspectives

Les recherches sur les polymères hydrosolubles connaissent actuellement un essor considérable motivé principalement par des considérations d'environnement. En effet, les normes internationales imposent de plus en plus l'utilisation de matériaux en milieux aqueux (peintures par ex.). Par ailleurs, les résultats récents théoriques ou de simulation ont conduit à une meilleure compréhension de ces systèmes.

Les recherches réalisées à l'ICS contribuent pleinement à cet essor, notamment en ce qui concerne les polymères chargés électriquement (polyélectrolytes, polyzwitterioniques, polyampholytes) et les polymères associatifs. Dans les deux cas, les

compétences de l'ICS s'exercent dans la synthèse et l'étude physico-chimique de polymères nouveaux et dans les recherches théoriques.

Ces compétences sont reconnues par des participations à des programmes nationaux (PIRMAT + supports industriels) et à des réseaux européens. Il apparaît important que dans les années à venir, il y ait un développement accru des recherches sur ce type de polymères à l'ICS.

4 Gels, réseaux et systèmes connexes

Ce thème réunit des études de systèmes caractérisés par leur architecture macromoléculaire tri-dimensionnelle. 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 dépolariée*

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 27)

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 [235][409]. 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 dépolariée 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

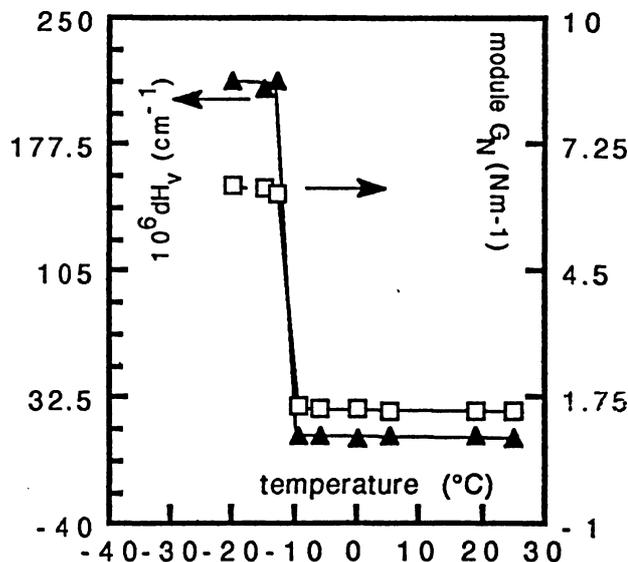


Figure 27: Gélification du polystyrène atactique. Variations du module G'_N et de la composante anisotrope de la lumière diffusée en fonction de la température. (Masse = $1.5 \cdot 10^6$ concentration 0.20 g/g)

prépondérant des séquences syndiotactiques. C'est 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" [410]. 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 - hétérogénéités, 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 silylvinyle). 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 mono-fonctionnel, méthode qui conduit à des distributions en masses moléculaires très étroites ($M_w/M_n = 1,05-1,07$) [556]. 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 silylvinyles. 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 silylvinyles 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

Il n'est pas aisé de synthétiser par voie anionique les chaînes de PDMS difonctionnelles (α, ω hydroxylées ou α, ω vinylées) à distribution de taille étroite, nécessaires à la préparation de réseaux "modèles" (du point de vue de l'architecture moléculaire). C'est pourquoi on s'est tourné vers la méthode, développée par Lee et Johansson, consistant à se servir d'eau comme amorceur de la polymérisation par ouverture de cycle de l'hexaméthylcyclotrisiloxane (D3). On utilise comme catalyseur du benzyltriméthylammonium bis(o-phénylènedioxy)phénylsiliconate, qui, par son encombrement stérique, régule la propagation de la polymérisation. Cette réaction permet d'obtenir du PDMS α, ω diOH. On prépare ensuite du PDMS α, ω divinylé par réaction avec du chlorodiméthylvinylsilane en présence de pyridine. Le rapport M_w/M_n du polymère obtenu est égal à 1,15. En chromatographie d'exclusion stérique, on observe un épaulement attribuable à la présence, dans la distribution, d'une faible proportion de chaînes de masse double de la masse principale. Ces chaînes

peuvent être éliminées par précipitation fractionnée et on arrive ainsi à $M_w/M_n = 1,05$. Le dosage par RMN des extrémités fonctionnelles indique que 85% de celles-ci portent des doubles liaisons. Grâce à la technique d'IRTF, on montre que les extrémités restantes portent des silanols.

C. Rouf, F. Isel, G. Beinert

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) [255]. Augmentation d'intensité diffusée signifie amplification des fluctuations *spatiales* de concentration en polymère. Mais on ne 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 [442] (cf. figure 28).

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

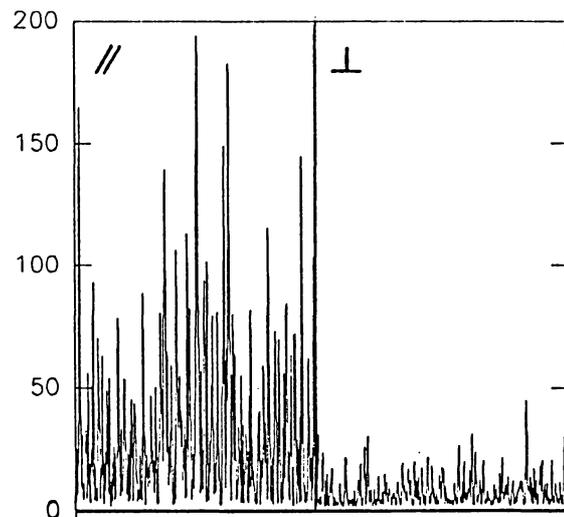


Figure 28: Gel gonflé de manière anisotrope : variation de l'intensité diffusée à 90° , en fonction de la position du volume diffusant. A gauche : vecteur de diffusion \vec{q} parallèle à la direction d'étirement. A droite : vecteur de diffusion \vec{q} perpendiculaire. La partie de l'intensité qui varie 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.

la maille élastique moyenne, une sorte de "super-structure" 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].

Parallèlement, on s'est intéressé aussi aux différences que pouvaient présenter les spectres de fluctuations d'un gel étiré selon que les chaînes portent ou non des charges électrostatiques (coll. E. Mendes, F. Schosseler, J. Candau LUDFC, Strasbourg et F. Boué, Laboratoire Léon Brillouin Saclay). Dans le cas de gels préparés à partir d'acide acrylique partiellement neutralisé (10%) par de la soude, l'étirement ne provoque pas d'augmentation détectable de l'intensité diffusée à petits angles dans la direction parallèle à l'étirement: la présence des charges "homogénéise" la déformation et l'on observe une anisotropie "normale". On retrouve cependant une amplification des fluctuations spatiales

de concentration le long de l'axe de traction, signalée par l'apparition de diagrammes "papillons", lorsqu'on "écrante" par du sel les effets des charges. Un comportement similaire s'obtient lorsque le gel est préparé sous forme acide (taux d'ionisation très faible), mais dans ce cas, les diagrammes papillons observés peuvent être supprimés par neutralisation à la soude après la formation du gel. L'ensemble de ces comportements ne peut s'interpréter de manière cohérente à l'aide de la théorie fondée sur un couplage fort des fluctuations thermiques au champ de déformation. En revanche, on peut les expliquer de manière qualitative à l'aide d'une théorie récente d'Onuki (1992), qui prévoit un couplage dépendant de la compressibilité osmotique entre hétérogénéités de structure et fluctuations gelées.

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) [231]. 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 [266][562].

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) [255]. 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 [254]. 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 [542]. 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 Complexation polymère / réseau

Mots-clé: *complexation - liaisons H - changement de forme - fracture*

Comme l'ont montré Katchalski, Tanaka, Osada et leurs collaborateurs, certains gels réagissent à une modification de leur environnement (pH, éclaircissement, champ électrique, etc) par un changement de volume ou de forme. Des explorations dans cette direction ont permis de mettre en évidence un phénomène encore mal compris. Il s'agit du changement important de la forme d'un gel (cylindre de rayon 1 cm, hauteur 1/2 cm) constitué d'acide polyacrylique (PAA), gonflé à saturation dans l'eau lourde, lorsqu'il est plongé dans une solution de polyoxyéthylène ($M = 20\ 000$). Le polymère diffuse dans le gel, mais, en même temps, a tendance à former des liaisons hydrogène avec les chaînes du réseau. Dans un premier temps, cette complexation polymère-polymère se traduit par la formation d'une sorte de peau. Au bout de 48 heures environ, il se produit un phénomène qui ressemble à un flambage à trois dimensions: une face devient concave alors que la face opposée devient convexe. La complexation semble progresser surtout du côté de la face concave, qui se rétrécit, alors que

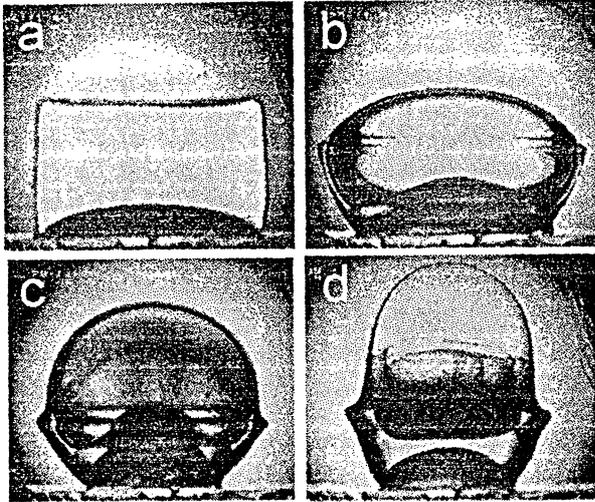


Figure 29: Effets de la complexation entre un gel d'acide polyacrylique et du polyoxyéthylène, dans l'eau lourde. (a) on plonge le gel dans la solution de POE (on a préparé le gel dans un tube, d'où la formation d'un ménisque, qu'on a placé en position inférieure) (b) après 41h (c) après 66h (les stries sombres proviennent de la présence d'aiguilles turbides) (d) après 117h

l'intérieur du gel est poussé vers la face convexe, dont la surface augmente. Au cours de ce processus, qui s'accompagne d'un léger dégonflement (environ 10%), une gerbe d'"aiguilles" turbides, dont la nature n'est pas connue (des plis?), se forme à l'intérieur du gel puis disparaît (cf. figure 29). Après l'état de la figure 29d, le gel continue dans certains cas de dégonfler très lentement, le "dôme" étant conservé pendant plusieurs mois. Mais le gel peut aussi exploser. Dans le cas présenté dans la figure 30, le gel avait initialement une forme de cube (c'est la complexation qui produit la forme en "coquetier"). L'explosion met brutalement l'intérieur du gel en contact avec la solution de polymère. Les filaments de réseau qui sont produits par la déchirure se replient sous l'effet de la complexation avec le polymère de la solution et le gel se referme en quelques heures. Il reste un noyau turbide qui disparaît presque entièrement après quelques semaines: le gel retrouve une forme de cube, de taille réduite.

J. Bastide, C. Rouf, G. Schreyeck, F. Isel,
P. Marie

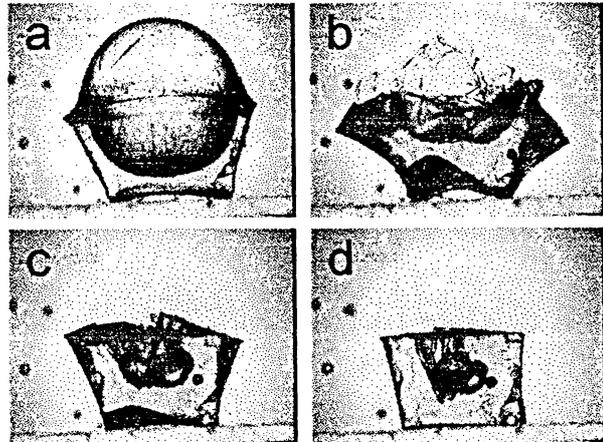


Figure 30: Explosion d'un gel sous l'effet de la complexation avec du POE, (a) gel déformé par complexation, à partir d'une forme initiale cubique, après 60h environ (b) 1/2 h après a. (c) 2h après l'explosion (d) 10 h après l'explosion

4.4 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'un 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],[275].

4.4.1 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 la 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 [354]. *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 [183],[443].

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

4.4.2 Etudes morphologiques

Ségrégation en cours de synthèse : dans le cas d'une synthèse in situ, on a étudié, par diffusion de la lumière [211],[212] 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 ségrégués 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 [260], 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) [406].

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

4.4.3 Propriétés

Parmi les différentes applications possibles des réseaux interpénétrés, on a sélectionné deux objectifs 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 ségrégué pour que les domaines 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

4.5 Relation structure-propriétés de mélanges de polymères hétérophasés

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 spi-

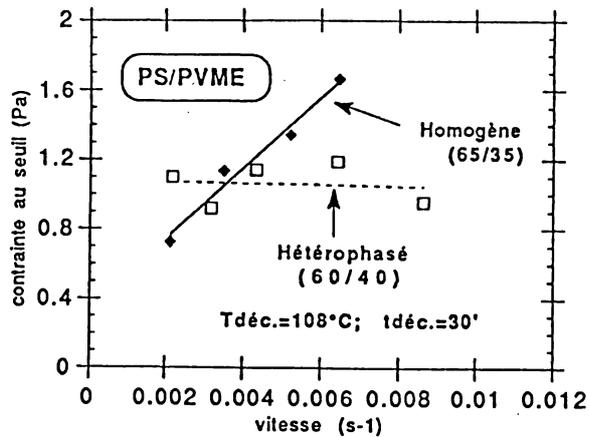


Figure 31: Influence de la vitesse de déformation. Comparaison homogène-hétérophasé (T_g id.)

nodale 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, par diffusion de la lumière, à l'aide d'un photomètre à acquisition rapide construit au laboratoire. Les mésostructures des échantillons hétérophasés ont été caractérisées du point de vue de leurs compositions et de leur répartition dans l'espace. Des mesures de traction sur des films minces ont permis de coupler les tests mécaniques à différentes vitesses ou différentes températures de déformation aux mesures "optiques" (biréfringence, diffusion de la lumière ou de neutrons aux petits angles (DNPA)). Les réponses mécaniques des échantillons homogènes et hétérophasés sont très différenciées. Dans le cas des échantillons hétérophasés, on a pu mettre en évidence une influence importante de la structure bicontinue de la phase rigide sur le module élastique et sur la contrainte au seuil d'écoulement. On constate notamment que le module chute brutalement en régime spinodal dépassé, lorsque la structure bicontinue se transforme en îlots séparés. Par ailleurs, on observe que les échantillons démixés, contrairement aux mélanges homogènes, présentent, en fonction de la vitesse de sollicitation, une sensibilité très réduite de la contrainte au seuil d'écoulement (cf. figure 31).

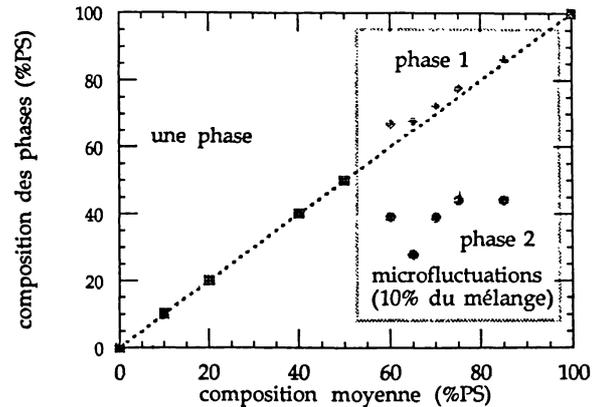


Figure 32: Mélange homogène - Caractérisation par RMN 1H de la composition locale. L'encadré correspond à des compositions moyennes pour lesquelles l'échantillon présente des microfluctuations.

On peut expliquer ce comportement par l'influence de la phase molle bicontinue, qui favorise la propagation des défauts après leur nucléation.

À l'échelle de la microstructure (analyse par DNPA et biréfringence), les différences de comportement semblent moins marquées entre systèmes homogènes et systèmes hétérophasés. Cette similitude de comportement est partiellement due au fait que les techniques d'investigation employées sont surtout sensibles au PS (composant majoritaire de la phase rigide des systèmes démixés). Mais elle est peut-être reliée aussi au fait que les échantillons "homogènes" présentent parfois des fluctuations locales de composition. En effet, la RMN 1H du solide a permis de mettre en évidence, dans les échantillons homogènes à forte teneur en PS, des zones plus riches en PVME que la composition moyenne (cf. figure 32). Ces régions ont une taille moyenne de 10 Å et représentent une proportion d'environ 10% en masse. Ainsi, il n'est pas très surprenant que les modes de déformation très locaux détectés par la DNPA soient similaires dans les systèmes hétérophasés et "homogènes". Dans tous les cas, au cours des essais de traction, la DNPA a permis de mettre en évidence une augmentation des fluctuations spatiales dans la zone préplastique. Ces fluctuations ne relaxent pas avec la contrainte. Les spectres de diffusion anisotropes peuvent être décrits grâce à un modèle de percolation des zones molles. La variation de l'intensité diffusée avec la température de manipulation est en accord avec le modèle proposé.

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 et les propriétés 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.

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. Une nouvelle activité se développe dans le domaine des polymères biologiques. Dans ce cadre, le problème de la mobilité et de la séparation des segments d'ADN par électrophorèse sur gel est particulièrement étudié. 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 X performante qui permettra 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

Etudes expérimentales 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) [347], ont porté sur des polymères du type poly-arylcétone-co-sulfone qui ne sont solubles que dans l'acide méthane-sulfonique 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

Etude théorique

Polymères en ruban Des polymères ayant une structure en ruban ont récemment été synthétisés dans le groupe du Professeur Schluter à Berlin. Ces polymères ont une rigidité faible dans le plan perpendiculaire au ruban mais une rigidité beaucoup plus élevée dans le plan du ruban. L'étude théorique de ces polymères en solution a été effectuée avec un modèle de style Flory. Une chaîne isolée a un comportement de bâton à courte échelle, une structure planaire bidimensionnelle à échelle intermédiaire et une structure dimensionnelle à plus grande échelle. En solution semi-diluée, des phases cristal liquide sont prévues avec des symétries variées, nématiques, nématique biaxes et smectiques.

I. Nyrkova, A. Semenov, J.F. Joanny

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

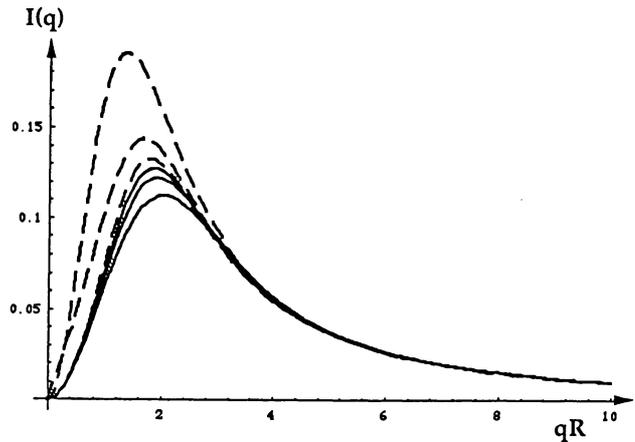


Figure 33: *Facteur de structure de copolymères multibloc linéaires et cycliques*

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 [152][153], [376], [329]. Les fonctions de diffusion de copolymères multibloc ont aussi été calculées. La figure (33) 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.

H. Benoît, 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 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 34 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 biologiques

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

5.2.1 Mobilité et dispersion de l'ADN dans un gel mesuré par FRAP

Nous avons adapté à la technique de FRAP (Fluorescence Recovery After Photobleaching) une cellule d'électrophorèse en la positionnant à la place de l'échantillon. Ceci nous permet de mesurer simultanément le coefficient de diffusion en l'absence de

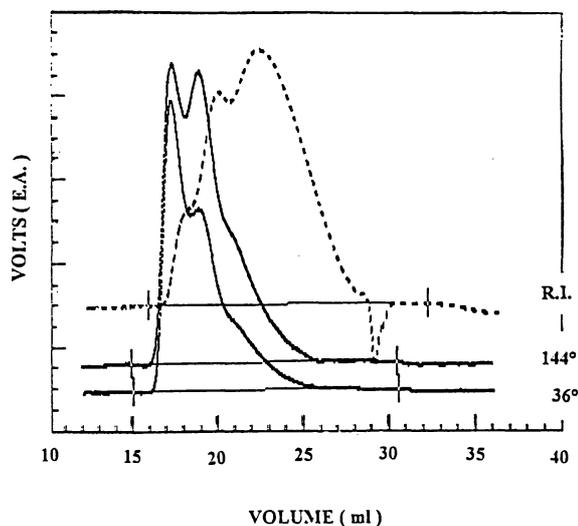


Figure 34: Chromatogrammes (réfractomètre, DDL 144°, DDL 36°) obtenus dans le cadre d'une étude de la polymérisation de la vinylpyrrolidone par irradiation. Mise en évidence de trois populations (en collaboration avec N.N. Oulianova, A.I. Lelyukh et S.I. Klenin, Institute of Macromolecular Compounds, St Petersburg)

champ, la mobilité électrophorétique et la dispersion en fonction du champ électrique, de la concentration du gel et de la longueur de la chaîne.

Nous pouvons ainsi déterminer ces grandeurs beaucoup plus rapidement, parce que sur des distances beaucoup plus courtes. Ces études doivent nous permettre de mieux comprendre les mécanismes de l'électrophorèse et d'avoir accès à des paramètres comme par exemple la charge effective de la chaîne (cf. figure 35).

B. Tinland

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

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

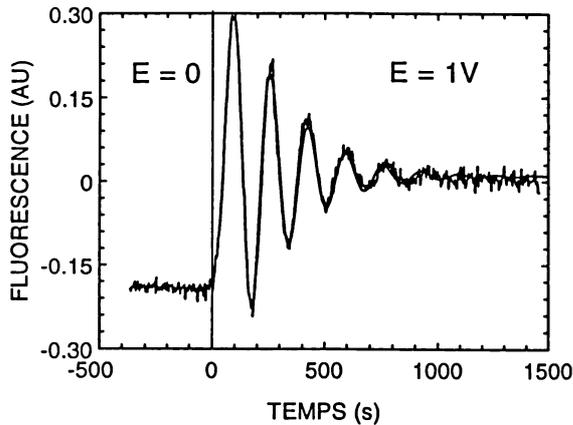


Figure 35: Variation de l'intensité de la fluorescence en fonction du temps: la mobilité est égale à l'interfrange divisée par le temps observé entre deux minima

acrylamide (taille de pores $\simeq 100\text{\AA}$). 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 [468]. 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 [250],[252],[253] 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 [251]. 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 B. 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

5.3 Polymères en masse

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

5.3.1 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. De plus, ils permettent d'effectuer des polarisations fractionnées en jouant sur le temps d'application du champ et la température préalable à la mesure. Un des problèmes est d'interpréter la relaxation primaire liée à la transition vitreuse.

On propose une nouvelle méthode d'analyse des thermocourants de dépolarisation basée sur le modèle de couplage de Ngai: on suppose que les quatre paramètres du modèle 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

- a) de la température de compensation qui est la température correspondant au point par lequel passent les droites d'Arrhénius correspondants à différentes polarisation fractionnées
- b) d'une température où relaxation primaire et secondaire se rejoignent.

Cette approche 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[244],[422].

Par ailleurs, nous avons confirmé, par l'apparition de pics de sens contraire dans les diagrammes de thermocourants, l'existence d'un changement de conformation thermoréversible des groupes latéraux de certains poly(zwitterions) synthétisés par M. et J.C. Galin.

E. Marchal

5.3.2 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 [324][455], 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 dépie 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 Haute-pierre (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 [299][300].

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

5.4 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],[188], 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 dûs 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'agrégations [203].

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 Copolymères 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 [425]; 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 à 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 [246].

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 [461].

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 [460] (cf. figure 36).

Propriétés tensioactives de composés macromoléculaires Les copolymères diblocs

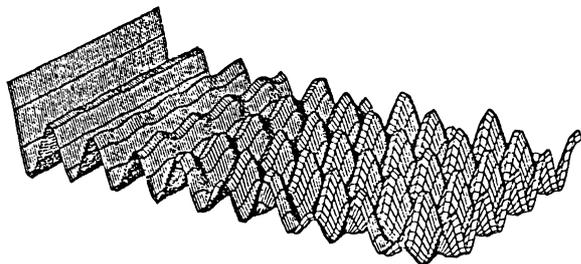


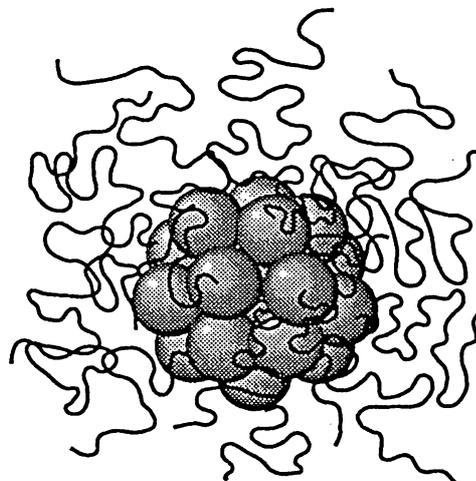
Figure 36:

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 planaire a été étudiée en fonction de l'asymétrie des chaînes [219]. Pour les petites tailles du bloc coudé, 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 [305]. 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 [522] 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.

Les théories classiques de la micellisation admettent que le coeur des micelles est un globule de

Figure 37: *Micelles en grappe*

polymères fondus à l'équilibre mais, pour une fraction importante des systèmes réels, la partie non solvatée est vitreuse. Dans ce cas, le coeur des micelles doit être considéré comme un assemblage de particules solides, parmi lesquelles s'infiltrent les blocs en bon solvant. Nous avons étudié les propriétés statiques et cinétiques d'assemblage de ces "micelles en grappe", qui peuvent aussi être réalisées par le greffage de longs polymères sur des particules colloïdales (cf. figure 37).

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 [369].

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

théta 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'élution 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.

On a également étudié l'influence de la masse moléculaire et de la composition du copolymère ainsi que la concentration en copolymère et la vitesse d'élution sur la micellisation [514].

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*

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 38.

On peut penser que la présence de l'espaceur va considérablement affecter l'autoassociation de ces composés et, par là, leurs propriétés. Les propriétés

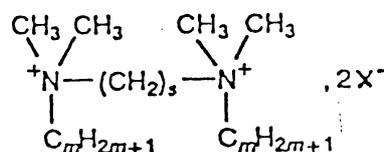


Figure 38: où $m=12$ ou 16 et $s=2$ à 20 et X^- est un ion halogène désignés par $m-s-m, 2\text{X}^-$

"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 micro-structure* (en collaboration avec D. Danino, A. Kaplan, Y. Talmon, Technion, Israël) : Pour la série 12-s-12, 2 Br^- le nombre d'agrégation augmente avec la concentration du tensioactif d'autant plus rapidement que la longueur de l'espaceur est faible [346]. 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 39) 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 du coeur hydrophobe des agrégats (cf. figure 40) [313][346]. 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

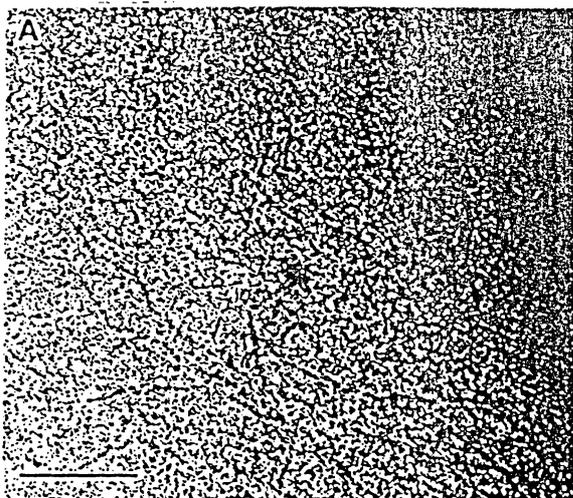


Figure 39: *Micelles filiformes présentes dans une solution de 12-2-12 à 1.5%*

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 [397].

• *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 [364]

• *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 chimiques 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 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

Les mesures ^{13}C -RMN et de tension superficielle montrent que ces amphiphiles (cf. figure

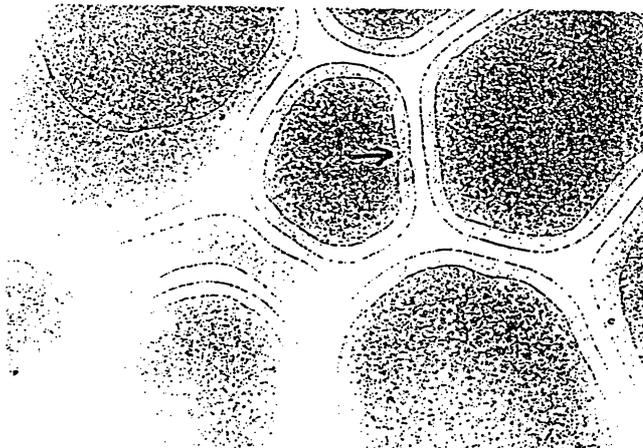


Figure 40: *Vésicules présentes dans les systèmes eau-12-20-12 à 1.4%*

41) 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) [495].

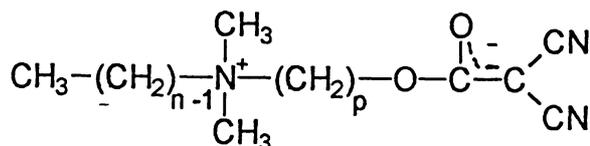


Figure 41: *Amphiphiles zwitterioniques, $n = 12, 14, 16, 18$. $p = 2, 3, 4$. $0.01 < C \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} < 0.5$*

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 confine-

ment, 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 [247],[278],[294],[424].

6.3 Synthèse de nouveaux tensioactifs non ioniques

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) ci-dessous (cf. figure 42) [42].

La partie perfluorée (FOMBLIN Z DOL de Montefluos) est un copolymère statistique contenant autant d'unités CF_2O que d'unités CF_2CF_2O . 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 perfluorée 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. Djebbar, 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 [284]. 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.

Des expériences récentes ont montré qu'en ajoutant des tensioactifs de petite taille à une solution micellaire de copolymères biséquencés, on obtient une distribution bimodale de taille des micelles. Pour modéliser ces expériences, nous avons considéré des solutions contenant à la fois des grands copolymères et des petits copolymères représentant les tensioactifs. Les petits copolymères ne s'incorporent aux micelles formées par les grands qu'au-dessus d'une certaine concentration ; la distribution de taille est alors bien bimodale, les deux pics correspondant aux micelles de grands copolymères et à des micelles mixtes de grands et de petits polymères.

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'HEC

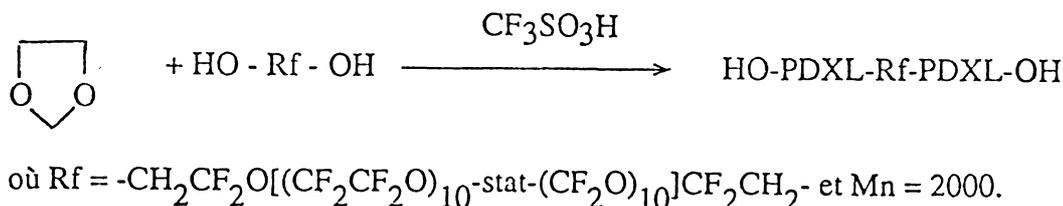


Figure 42:

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 [135] ou anioniques [393].

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 à 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 [318].

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 paramètre qui détermine aussi bien la nature de l'interaction (degré de coopérativité) que sa stoechiométrie [12].

Une étude particulière des systèmes dodécylsulfate de sodium (SDS)/PS16 (polysavon avec alkyle = hexadecyle) 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],[312][394]

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 à contreions divalents (Cu(II), Mg) est plus faible qu'avec le dodécylsulfate de sodium [395].

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 polymères 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 [290] l'effet d'addition de polymères 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

6.5 Mousses

6.5.1 Rhéologie bidimensionnelle

Mots-clé: *films de savon - confinement - rhéologie - viscoélasticité*

En utilisant les propriétés de confinement d'un film de savon, il est possible de réaliser des cisaillements quasi-bidimensionnels sur des objets colloïdaux. Un nouveau type de rhéomètre a ainsi été conçu et développé : il permet de déterminer les propriétés viscoélastiques d'un film de savon librement suspendu. Nos premiers efforts ont naturellement porté sur la démonstration de la validité de l'expérience et nous avons ainsi bien mis en évidence les modifications des constantes viscoélastiques lors de l'incorporation d'un alcool à chaîne longue dans le film interfacial ou bien lors de l'incorporation d'un polymère hydrosoluble dans le coeur du film.

J.M. di Meglio, P. Sutter

6.5.2 Fracturation de mousses aqueuses

Mots-clé: *fracture - mousses - avalanche*

Nous avons commencé une nouvelle étude sur la fracturation de mousses aqueuses en portant particulièrement notre attention sur les corrélations entre les éclatements des bulles constitutives de la mousse. Ces expériences simples peuvent fournir un modèle d'avalanches qui présente l'avantage de la simplicité et dont la portée des corrélations peut être aisément modifiée en changeant la composition du film interfacial.

J.M. di Meglio, W. Müller

6.6 Perspectives

Une perspective qui s'avère particulièrement attrayante dans le domaine des tensioactifs porte sur les interactions polymères-tensioactifs soit en volume, soit dans des films. L'ICS apparaît bien armé pour traiter ces problèmes à la fois sur le plan théorique et expérimental.

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 considérés, 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. Finalement, ce chapitre décrit aussi les propriétés des interfaces polymère-polymère, celles des films formés par adsorption successive de couches polyélectrolytes et les travaux sur les monocouches de Langmuir.

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 [221, 387] 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 [333]. 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 Structure des couches adsorbées

La structure des couches de polymères adsorbées à partir d'une solution a été étudiée à la fois dans le cadre d'une théorie de champ moyen et à partir de lois d'échelle [582]. Le modèle de champ moyen utilisé décrit les chaînes par deux paramètres d'ordre couplés et va donc plus loin que l'approximation

classique de fondamental dominant. Ceci permet de décrire indépendamment les boucles (bien décrites par le modèle classique) et les queues des chaînes (ignorées par le modèle classique). Une couche adsorbée a une structure en double couche avec une couche interne essentiellement constituée de boucles et une couche externe essentiellement constituée de queues. En solution diluée, la transition entre les deux régimes se fait à une distance z^* de la paroi qui varie avec la masse N comme $N^{1/2}$. En solution semidiluée cette distance augmente pour atteindre le rayon des chaînes en solution concentrée. L'importance des queues des chaînes se manifeste quantitativement sur plusieurs propriétés:

-En solution diluée la quantité de polymère adsorbée varie de manière non monotone avec la masse molaire et décroît à très grande masse molaire.

-Le profil de concentration d'une solution adsorbée est en général une fonction non monotone de la distance à la paroi et a un faible minimum dû à la déplétion des chaînes libres au bord de la couche adsorbée.

-La force d'interaction entre deux surfaces couvertes de polymère est à l'équilibre thermodynamique une fonction non monotone de la distance entre plaques.

-Le potentiel vu par une nouvelle chaîne pénétrant dans la couche adsorbée dépend fortement de cette structure en double couche. Ce potentiel contrôle la dynamique des couches adsorbées qui n'a pu être étudiée que dans le cadre d'une dynamique de Rouse qui ignore les enchevêtrements entre chaînes [583].

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

7.1.3 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 [452]. 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

7.1.4 Etude de couches de polymères à l'interface eau-air

Un nouveau dispositif expérimental, une cuve de Langmuir associée à un microscope de fluorescence, a été monté au laboratoire pour étudier des films minces à l'interface eau-air. Ce dispositif permet des mesures thermodynamiques, couplées à des observations simultanées de l'interface. On peut ainsi analyser les domaines de coexistence de phases et déterminer les caractéristiques morphologiques des domaines lors de transitions.

Un système de transfert de films sur substrat solide (méthode de Langmuir-Blodgett) associé à la cuve permettra des mesures complémentaires impossibles à la surface de l'eau. Les films transférés pourront alors être étudiés par réflexion de rayons X en incidence rasante, diffraction électronique, microscopie à force atomique ou mesures optiques.

De nombreuses molécules et de très nombreux copolymères à caractère amphiphile sont synthétisées au laboratoire (molécules bicaténaires, polymères zwitterioniques, polysavons, copolymères séquencés). Leur comportement à l'interface eau-air permettra de mieux les caractériser. Une étude des molécules bicaténaires à l'interface eau-air a été commencée. Son but est de déterminer l'influence de l'espaceur entre les deux têtes hydrophiles sur le comportement de la molécule à la surface de l'eau.

Pour un polysavon étalé à la surface de l'eau chaque monomère possède un caractère amphiphile et le polysavon devrait donc se comporter comme un polymère en deux dimensions. L'influence de la température, du pH, du solvant utilisé pour l'étalement ont été analysés. La surface de l'eau se comporte comme un mauvais solvant pour le polymère; la pression de surface reste quasiment nulle jusqu'à des aires par monomère d'environ 40 \AA^2 . La microscopie de fluorescence confirme la coexistence de deux phases pour des aires supérieures. Des mélanges de polysavon avec de l'acide pentadécanoïque ont été étudiés: les mesures de pression de surface présentent des anomalies probablement dues à la viscosité de surface du film. La mise au point d'un dispositif de mesure de viscosité de surface permettra d'étudier ce phénomène.

P. Muller

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 opposé a été analysée dans le cadre d'une théorie de champ moyen [296, 297, 464]. 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) [265, 298] 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 dissouts, 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 [274, 569, 570].

G. Chauveteau, E. Pefferkorn, 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 [308]. 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 [477]. Elle

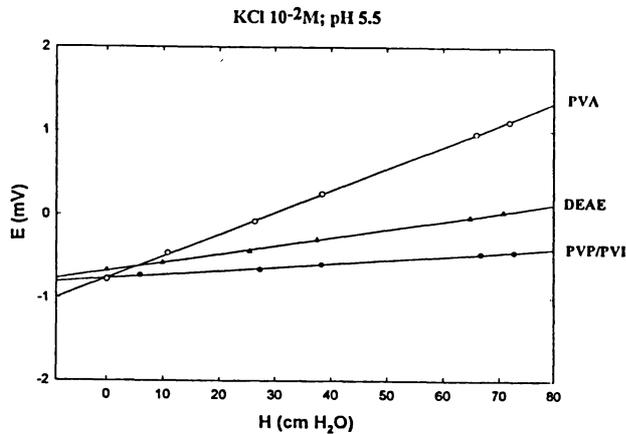


Figure 43: Variation du potentiel d'écoulement avec la pression appliquée pour divers polymères adsorbés sur une fibre de silice (de haut en bas PVA, DAE réticulé et un copolymère PVP-PVI). Le pH est 5,5 et la force ionique $10^{-2}MK.Cl$. La pente de la courbe est proportionnelle au potentiel ζ qui vaut 45,3mV pour le PVA, 17,2mV pour le DAE et 13,1mV pour le PVP-PVI.

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 (43) 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.

Lors du contact d'une solution protéique ou polymère avec une surface, les cinétiques d'adsorption peuvent être contrôlées par le transport à l'interface (constante cinétique $k_{Lev} \sim x^{-1/3}$) ou par la réaction interfaciale elle-même (constante k_a). Nous avons effectué des simulations d'écoulement laminaire de solutions dans une fente ou un capillaire avec adsorption du soluté sur les parois. Les différentes valeurs de la constante intrinsèque d'adsorption permettent de décrire le passage du contrôle interfacial au contrôle par le transport. Une comparaison des résultats avec la relation approchée donnant la constante intrinsèque k_a ($k_{exp}^{-1} = k_a^{-1} + k_{Lev}^{-1}$) par l'étude cinétique le long du capillaire ou de la fente montre qu'une correction jusqu'à 32% est nécessaire pour l'estimation du coefficient de diffusion tandis que la valeur de k_a est obtenue avec une bonne précision [503]. Une étude théorique plus approfondie a permis de proposer une relation exacte [352]. L'inverse de la constante apparente reste une fonction quasi-linéaire de $x^{1/3}$ où x est la distance à l'entrée du capillaire. Ce résultat suggère qu'une étude cinétique en fonction de la distance à l'entrée pourrait donner accès, pour les cas intermédiaires, à la fois à la constante cinétique intrinsèque d'adsorption et au coefficient de diffusion du soluté.

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

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 rayons différents [378, 379, 559]. La phase initiale de recouvrement dont la vitesse

est rapide peut être représentée par un processus d'adsorption séquentielle aléatoire [380]. 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 [504]. 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). Après lavage par le solvant, ces couches interfaciales sont stables et leur épaisseur hydrodynamique augmente avec la force ionique du milieu [553].

C. Huguenard, 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 [220, 473]. 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 [472, 473]. 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 Films de nanocomposés polymériques en couches

Le traitement de surfaces par des couches ultraminces est un domaine interdisciplinaire, qui s'est considérablement développé ces dernières années. La modification des propriétés des surfaces permet de contrôler des paramètres tels que la reconnaissance et la liaison de ligands biologiques (biocapteurs, biocatalyse), la biocompatibilité (implants), la conductivité (revêtements antistatiques), l'alignement des molécules (dispositifs à cristaux liquides), la commutation (surfaces de commande pour les cristaux liquides, stockage optique), l'adhésion ou la friction d'un solide donné sans changement de ses propriétés intrinsèques comme la forme, l'élasticité, la densité, etc. Deux techniques ont été développées pour la fabrication de films multicouches de polymères définies à l'échelle moléculaire: l'adsorption en alternance de polyanions et de polycations [351] et l'étalement de polymères cristaux liquides smectiques à travers des ouvertures puis le transfert de ces films suspendus sur des supports solides [182].

7.4.1 Films de polymères cristaux liquides

Les films libres suspendus de cristaux liquides thermotropes sont des systèmes supramoléculaires bidimensionnels hautement ordonnés. L'utilisation de mésogènes ferroélectriques (phases SmC^*) permet l'introduction de propriétés telles que la piézoélectricité et la susceptibilité optique non linéaire du second ordre. Cependant, un inconvénient de ces films est leur stabilité mécanique relativement faible. Récemment, des films suspendus d'un polymère réticulable à chaînons latéraux SmC^* ont été préparés et caractérisés [565]. Leur stabilisation mécanique a été assurée par une réaction de photoréticulation. Il est possible d'obtenir des films suspendus de grande surface dont l'épaisseur et la structure peuvent être déterminées par réflectivité de rayons X (cf. figure 44).

7.4.2 Adsorption couche par couche de polyanions et polycations

La formation de multicouches hétérofonctionnelles est un processus d'assemblage dirigé (par le contrôle de la séquence des couches) direct et aisément réalisable. Chaque étape de l'adsorption est autorégulée, ce qui conduit à une épaisseur définie des mono-couches. Selon l'application, les multicouches

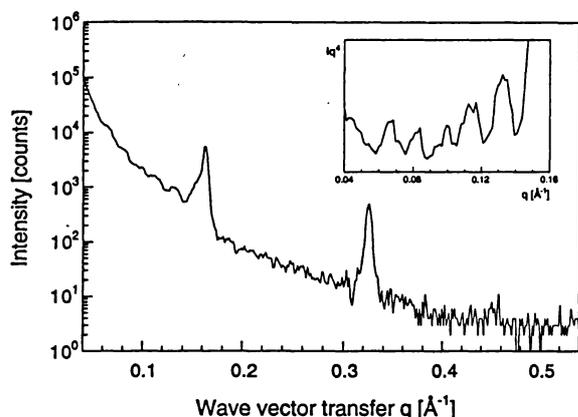


Figure 44: Diagramme de réflexion de rayons X aux petits angles d'un film-FS dans la phase *SmA* montrant des franges d'interférence dans un domaine de q entre 0.04 et 0.15 \AA^{-1} et deux ordres de réflexion Bragg. Par souci de clarté, les franges d'interférence sont représentées dans le coin droit supérieur dans un diagramme linéaire Iq^4/q .

peuvent être fabriquées sur des surfaces planes (recherche fondamentale, optique ou applications aux capteurs) sur des particules de latex (catalyse) ou sur des surfaces prévues pour des applications particulières (revêtements antistatiques); la nature de la surface de l'objet est donc d'importance mineure. Cette technique et ses applications potentielles ont été publiées récemment [502].

La Figure 45 montre comment l'on peut se représenter l'adsorption consécutive de polyanions et de polycations. La clé pour le succès du dépôt de multicouches est la refunctionalisation de la surface à chaque étape.

La Figure 46 montre par exemple les courbes de réflectivité d'un film de 48 couches de poly(styrène sulfonate) et de poly(allylamine) dans lequel chaque 6e couche (chaque 3e couche de poly(styrène sulfonate)) a été deutériée. La courbe supérieure (rayons X) montre de nombreuses franges de Kiessig donnant une épaisseur de film de 121 nm et une rugosité de surface de 1,4 nm, la courbe inférieure (neutrons) montre deux pics de Bragg correspondant à une distance de 15,9 nm entre les couches deutériées. Le film est formé de 8 unités répétées et l'épaisseur calculée de $8 \times 15,9 \text{ nm} = 127,2 \text{ nm}$ est en bon accord avec l'épaisseur expérimentale, étant donné l'erreur expérimentale et le fait que les couches adjacentes au substrat et à l'air pourraient être

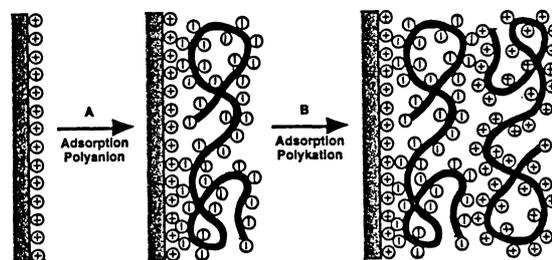


Figure 45: Schéma de l'élaboration de multicouches assemblées par adsorption consécutive de polyanions et de polycations (répétition cyclique des étapes 1 à 4). Les symboles utilisés pour les polyanions et les polycations ne représentent pas forcément leur structure réelle dans la solution ou après l'adsorption. Pour des raisons de clarté les contreions ont été omis dans ce schéma.

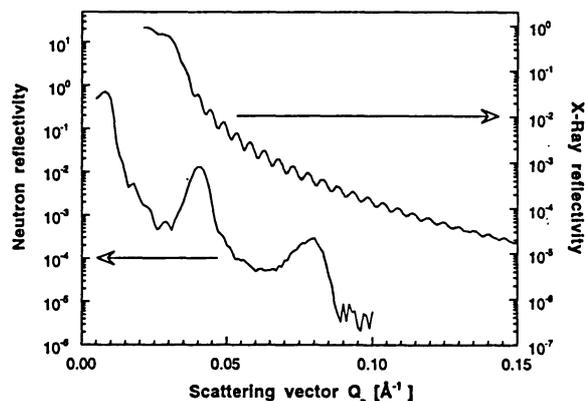


Figure 46: Réflectivité de rayons X (courbe supérieure) et réflectivité aux neutrons (courbe inférieure) d'un échantillon de 48 couches de poly(styrène sulfonate) (PSS) et de poly(allylamine), tous deux adsorbés à partir de solutions de 2.0 m NaCl et 0.001 m HCl . Chaque 3^e couche de PSS a été deutériée.

légèrement plus fines que celles du film interne. Il est intéressant de noter que la structure de la couche interne n'est pas visible par réflectivité de rayons X, indiquant que les différences de densité des électrons entre les couches voisines sont trop faibles et/ou que l'interpénétration des couches adjacentes est trop grande pour être vue sous rayons X dans cet échantillon. Comme d'autres films donnent des pics de Bragg aux rayons X, cela signifie que la structure de la couche ou des films peut être contrôlée par des paramètres expérimentaux. Cependant, les multicouches de polyélectrolytes ne sont pas planes et bien définies à l'échelle atomique, ce qui signifie que les propriétés du film dépendent des distributions statistiques des polymères dans une couche et de l'interpénétration entre couches. Un ordre à longue portée (structure de la couche) existe, bien que le système soit localement désordonné (amorphe) à cause du processus d'assemblage dirigé et de l'utilisation de polymères.

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 [258] 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

G. Decher

7.5 Adsorption de polymères : applications

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

7.5.1 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 méthoxy polyéthylène glycol et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium [303]. 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

7.5.2 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 [291]. 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 [204, 510]. 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 [511, 512], 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

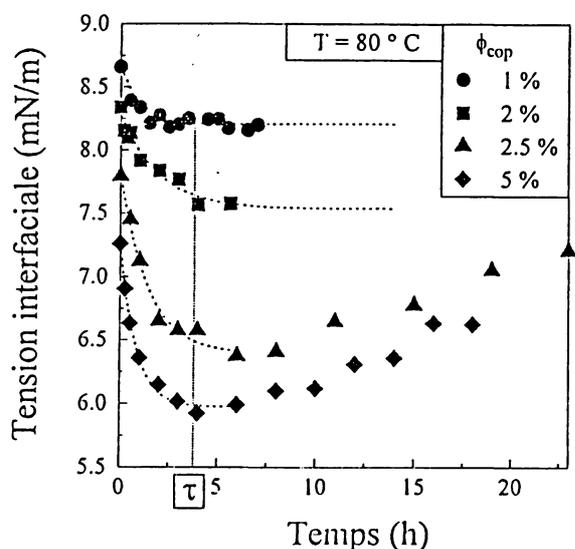


Figure 47: Variation de la tension interfaciale avec le temps pour un mélange PDMS-POE en présence d'un copolymère PDMS-g-POE

positive (ammonium, pyridinium) renforce la capacité de l'interface et donc réduit la vitesse de dissolution[445, 446]. Une réduction de 80% a pu être obtenue.

P. Gramain , P. Schaad

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 une pseudo-transition de phase dans la couche interfaciale. Après la formation rapide d'une couche inhomogène constituée d'hémi-micelles de surface et de molécules individualisées, le système évoluerait lentement vers une couche homogène plus compacte et moins étendue par expulsion de molécules de copolymère dans la phase POE. Par ailleurs, la tension interfaciale décroît continûment et devient très faible ($< 1 \text{ mN/m}$) lorsque la concentration en polymère augmente. Une analyse classique en termes d'équation de Gibbs (plus exacte que les théories de Leibler ou de Noollandi pour ce système), permet d'estimer une aire spécifique par molécule de copolymère d'environ $1,8 \text{ nm}^2$ et une épaisseur interfaciale $e \simeq 1 \text{ nm}$. De ces faibles valeurs on peut déduire que le copolymère adopte une conformation aplatie à l'interface [578, 579]. En changeant les masses molaires des homopolymères POE et PDMS mais en gardant le même copolymère, on obtient des résultats de même nature mais à des échelles de temps et à des températures différentes.

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 [343].

P. Marie, Y. Rouault, G. Schreyeck

7.6 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°C $\gamma_\infty = 9,2 \text{ mN/m}$ 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 $0,7 \text{ nm}$ 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 47.

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 particules étant visibles au microscope, les systèmes constituent des modèles pour physicien, pour des études d'aggrégations, de floculation, d'adsorption aux interfaces, de formation de réseaux réguliers ou vitreux. Ils servent également de matériaux modèles pour les études de propagation d'onde (lumineuse) dans les milieux aléatoires. Ils constituent en plus 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 core-shell.

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

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 [224]. 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 [223], la désorption du surfactant de la surface des particules lorsqu'elles entrent en contact [399] et la mobilité du surfactant dans le film contenant encore de l'eau ou déjà sec [224]. Au troisième niveau, le plus fondamental, l'importance des interactions polymère-surfactant est soulignée [398]. 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 diffusion 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],[283]. 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 [146]. *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 était d'étudier différents systèmes de particules afin de balayer le domaine de tailles sur lequel varie $\theta(\infty)$. Nous avons déterminé d'une part les fonctions de distribution radiale $g(r)$ pour différents systèmes à différents taux de couverture θ ainsi que la variance de la densité de particules adsorbées. Nous avons observé que: (i) pour des particules de petites tailles pour lesquelles les effets de gravitation sont faibles, les fonctions de distribution radiale sont bien décrites par le modèle RSA alors que pour des particules de grandes tailles le modèle ballistique semble plus représentatif des résultats. (ii) Par contre, la variance de la densité de particules adsorbées ne varie pas significativement avec la taille des particules et suit toujours un comportement de type ballistique en fonction de θ .

Ce dernier résultat est d'autant plus surprenant que la variance σ^2 du nombre de particules adsorbées sur un ensemble de surfaces d'aire A est reliée mathématiquement à $g(r)$ par la relation :

$$\frac{\sigma^2}{\langle n \rangle} = 1 + \rho \int_0^\infty (g(r) - 1) 2\pi r dr$$

où ρ représente la densité de particules adsorbées en surface et $\langle n \rangle$ le nombre moyen de particules adsorbées sur les surfaces d'aire A . Nous avons expliqué cet apparent paradoxe en montrant que même une très faible influence de l'effet de gravité qui peut ne pas affecter la forme de $g(r)$ peut contribuer de façon majeure à $\sigma^2 / \langle n \rangle$.

Nous poursuivons actuellement ces études en analysant l'influence des interactions hydrodynamiques sur la fonction de distribution radiale et sur σ^2 . Pour ce faire nous analysons le dépôt de particules sur une surface plane faisant un angle α avec l'horizontale.

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

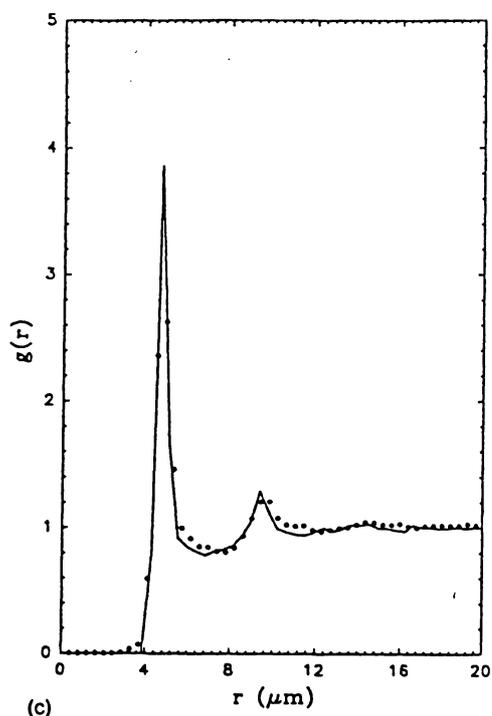


Figure 48: Représentation de la fonction de distribution radiale $g(r)$ pour un ensemble de particules de mélamine de diamètre environ $4\mu\text{m}$, à un taux de couverture de 58.5% (●) points expérimentaux; (-) courbe obtenue par simulation numérique dans le cadre du modèle ballistique

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 [226]. 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 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 49). L'ensemble de ces travaux a été effectué en collaboration avec G. Koper et D. Bedeaux de l'Université de Leiden.

Nous avons également étendu ce modèle pour étudier la réponse optique d'un mélange de particules de différentes tailles et nous en avons vérifié la validité sur un ensemble de particules dont la distribution de tailles est bimodale. Un parfait accord entre la réflectivité mesurée et celle calculée à partir du modèle a été observée jusqu'à des taux de couverture de l'ordre de 6-8 %, la gamme des tailles explorées variant également entre 0.1 et $0.6\mu\text{m}$.

Nous voulons maintenant nous concentrer sur l'étude de la réponse optique de surfaces couvertes par des petites particules de taille inférieure à $0.1\mu\text{m}$ mais pour de forts taux de couverture. Ceci est nécessaire si nous voulons pouvoir analyser les cinétiques d'adsorption de particules sur un large domaine de taux de couverture.

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

8.2.3 Cinétiques d'échange de protéines adsorbées sur des surfaces solides

L'ICS a depuis plus de 15 ans une tradition dans l'étude des phénomènes d'échange entre des macromolécules adsorbées sur des supports solides et des macromolécules en solution. Schmitt et al. ont démontré l'existence de ce processus dans le cas des protéines. Pefferkorn et Varoqui l'ont étendu au cas de l'adsorption de polymères synthétiques pour lesquels ils ont en outre analysé les cinétiques d'échange. Ils ont montré que l'échange entre des polymères synthétiques de même nature chimique et de même masse pouvait se modéliser par une réaction chimique d'ordre 1 par rapport aux molécules adsorbées et d'ordre 1 par rapport

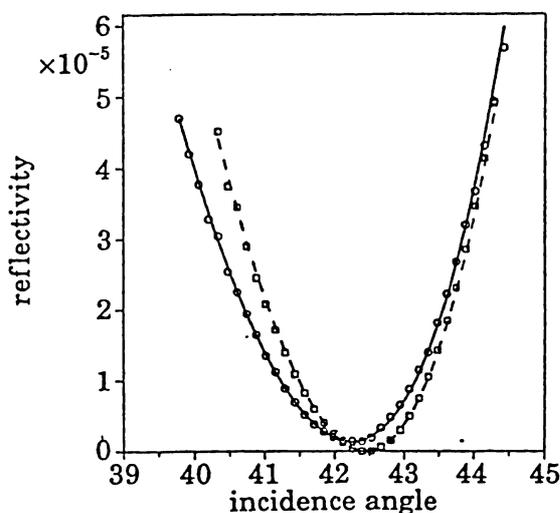


Figure 49: Courbes de réflectivité pour l'interface silice-air (- -) et pour la même interface couverte par des particules de latex de $0.6\mu\text{m}$ de diamètre (—). Les symboles représentent les points expérimentaux et les courbes les fits au modèle pré-cité.

aux molécules en solution. Alors que le mécanisme d'échange a été, depuis ces premiers travaux, largement analysé dans le cas des protéines notamment dans le cadre de l'effet Vroman, aucune étude cinétique n'avait jamais été entreprise dans le cas des protéines. En collaboration avec l'équipe INSERM du centre de recherche odontologique de Strasbourg nous avons lancé ce type d'étude pour différents systèmes protéines adsorbées /protéines en solution /support. Nous avons en particulier étudié les systèmes *IgG* adsorbés sur des billes de polystyrène/*IgG* en solution, lysozyme adsorbé sur des supports de titane/lysozyme en solution ainsi que deux autres systèmes hétérogènes. A partir de ces quatre systèmes se dégagent quelques lois générales : (i) il existe généralement 3 types de populations de protéines adsorbées : une population facilement désorbable et échangeable, une population lentement désorbable et échangeable et enfin une population irréversiblement adsorbée ; (ii) pour la première population, le phénomène d'échange est du premier ordre par rapport aux molécules adsorbées ainsi que par rapport aux molécules en solution ; (iii) pour la deuxième population, la vitesse d'échange est identique à celle de désorption et est d'ordre zéro par rapport aux molécules en solution. On peut donc dire que c'est un phénomène

de désorption /adsorption.

Nous comptons vérifier la validité de ces conclusions sur d'autres systèmes protéines/polymères synthétiques. De tels résultats pourraient avoir une grande importance dans la compréhension de la tenue à long terme des matériaux bio-compatibles.

P. Schaaf, J.C. Voegel, V. Ball

8.2.4 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-écorce

Les films de latex [222] [389] [390] [391] 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 [222][389][390] 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 flocculent 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 dépletion 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 [391]. 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 [390] [391] 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 majoration 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 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. Juhué

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

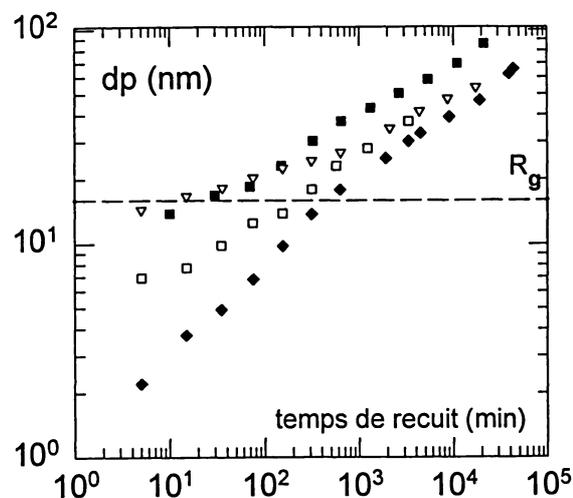


Figure 50:

(CE)[390, 392, 524]. 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 (CE1) et les autres avec une écorce de 3nm (CE2). Les résultats obtenus avec ces particules sont illustrés sur la figure 50 (CE1: \square , CE2: \circ) où nous avons également reporté les résultats obtenus avec les particules homogènes de PMBu sans additif (\diamond) 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 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[390, 392, 524, 525], 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 51 un exemple assez spectaculaire,

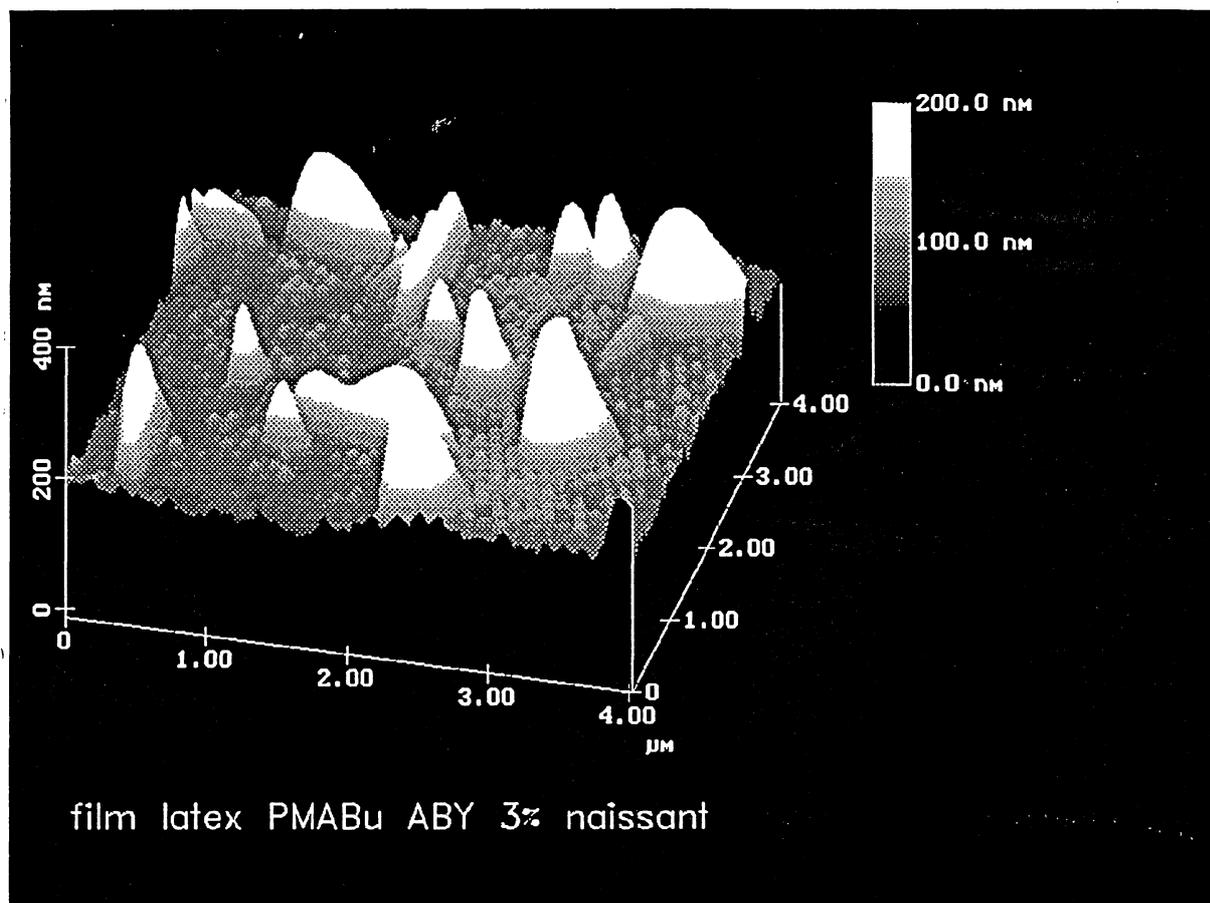


Figure 51:

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. Juhé

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, 558], 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, 568, 552].

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 [288] et [586]. 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 [287]. 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 [554],[555].

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 polymère sur les cinétiques de la fragmentation induite soit par ajout d'une solution concentrée de polymère à la suspension déstabilisée [259], [431] et [432], soit par reconformation de la couche polymère [566] et [567]. 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 Mesures de forces d'adsorption et d'arrachement des chaînes de polymères chargées

Dépendant de la taille moléculaire et de la nature des interactions successives dans le système polymère-colloïde, un polymère donné peut être utilisé pour stabiliser ou déstabiliser une particule colloïdale. Dans les deux cas, le résultat est une conséquence de l'adsorption de polyélectrolytes. Notre objectif est d'étudier les problèmes d'adsorption et d'extraction des chaînes de polymères en solution, et les phénomènes liés au transfert des polymères initialement adsorbés sur une surface vers une autre surface de forte ou de faible affinité pour le polymère. On réalise ces études à l'aide de la microscopie à force atomique (AFM) en remplaçant la pointe AFM par une particule colloïdale. Cet instrument produit un signal proportionnel à la déflexion du ressort en fonction du déplacement de l'échantillon. Dans notre cas, ceci est une mesure de force sur la particule colloïdale. Nous nous sommes intéressés à étudier les interactions entre des surfaces particulières suivantes:

- 1) entre une couche de polyélectrolyte adsorbée sur une particule colloïdale et une surface plane neutre (cf. fig. 52a).
- 2) entre une couche de polymère adsorbée sur une surface plane neutre et une particule colloïdale portant des charges opposées que les polyélectrolytes (cf. fig. 52b).
- 3) entre une couche de polyélectrolyte adsorbée sur une particule colloïdale et une autre particule colloïdale portant des charges opposées que les polyélectrolytes (cf. fig. 52c).

Le premier cas correspond à une situation où la couche est adsorbée initialement sur une surface de forte affinité pour le polymère. Après avoir mis les deux surfaces en contact, les chaînes de polyélectrolytes s'attachent en quelques points sur la surface plane. L'énergie nécessaire pour arracher une chaîne est de l'ordre de $100 kT$. Aucune chaîne n'a été transférée à la surface plane. Mais, après plusieurs cycles d'approche et de séparation, certaines chaînes sont transférées à l'autre surface. Le deuxième cas correspond à la situation où le substrat libre a une grande affinité pour le polymère. Les chaînes s'arrachent à une distance de séparation assez grande de l'ordre de 10 fois le rayon de giration R_g de la chaîne ($R_g \approx 400 \text{ \AA}$). Certaines chaînes de la couche adsorbée sur la surface plane sont transférées à la surface sphérique.

Le troisième cas correspond à la situation où

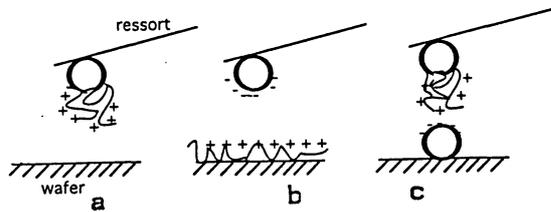


Figure 52:

les deux surfaces ont une grande affinité pour le polymère. Durant la séparation la force devient de plus en plus attractive. Les chaînes sont étirées jusqu'à une distance de séparation $D \approx 5Rg$. A partir de cette distance les chaînes restent préférentiellement adsorbées à une seule particule. Cette distance dépend de la taille des chaînes. Plus les chaînes sont longues plus l'attraction est grande.

M. Maaloum

8.5 Suspensions colloïdales magnétiques

8.5.1 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 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 (Fig. 53).

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

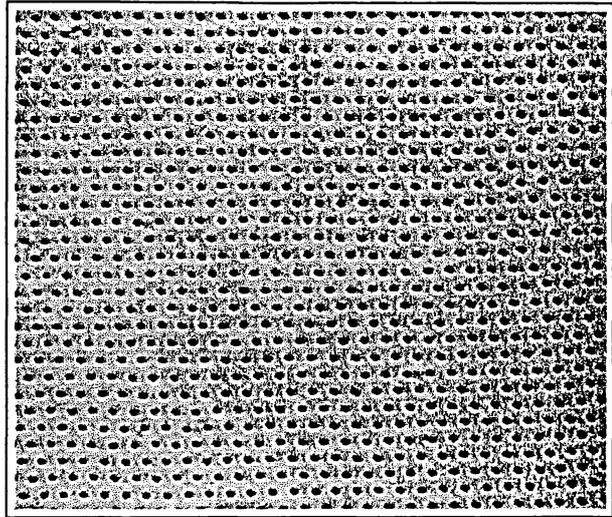


Figure 53: Image vidéo-microscopique d'un cristal colloïdal bidimensionnel. L'image correspond à une surface de $0.5 \times 0.5 \text{ mm}$

suramorti). Les résultats sont comparés à différentes théories de fusion à deux dimensions et au critère de Lindemann.

Afin d'améliorer l'étude de cette transition, on utilise une pince optique. Cet outil consiste en un faisceau laser fortement focalisé par un objectif de microscope. Autour du point focal un puits de potentiel est créé dans lequel une particule de la taille du micron est attirée puis piégée. Deux expériences présentent un grand intérêt : la mesure directe des forces d'interactions à l'intérieur du cristal et la création d'anomalies lors de la fonte ou de la cristallisation.

La pince optique offre en effet de multiples possibilités pour ce dernier point. Il est possible d'une part de créer directement des lacunes en détruisant une particule par augmentation de la puissance du laser et d'autre part de bloquer des lignes ou des cellules élémentaires du cristal. Il suffit de déplacer le faisceau laser assez rapidement grâce à un modulateur acousto-optique ou un miroir commandé par galvanomètre ou piezoélectrique.

Cet instrument de mesure servira aussi sur la suite de l'étude du cristal 2D et plus tard sur d'autres systèmes tels que les gels ou les suspensions colloïdales.

On s'intéresse également aux systèmes amorphes à deux dimensions, dont le désordre a été introduit par un mélange de billes de tailles et moments magnétiques différents (Fig. 54).

Après la mise au point d'un système de trai-

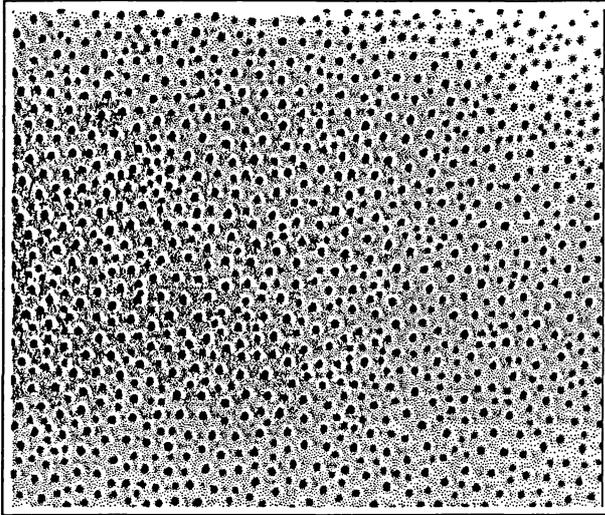


Figure 54: Image ($0.5 \times 0.5 \text{ mm}$) d'un état vitreux bidimensionnel d'un mélange de deux tailles de billes.

tement d'image on étudie maintenant la structure et la dynamique des particules en fonction du champ magnétique. Outre l'examen du diagramme de phase des mélanges (champ magnétique / rapport des concentrations) pour déterminer des régions où le système est liquide, (poly-) cristallin ou vitreux, on analyse surtout la transition liquide-solide du système. En comparant les résultats à des expériences – sur des systèmes amorphes – faites à trois dimensions on pourra juger dans quelle mesure la transition observée se compare à des transitions vitreuses à trois dimensions.

Des projets supplémentaires seront l'étude des effets de forces de déplétion connus des mélanges des particules de tailles différentes et la mesure du module de cisaillement en fonction du champ magnétique pour disposer d'un critère supplémentaire pour distinguer la phase liquide de la phase solide.

F. Valmont, K. Zahn, G. Maret

8.5.2 Ferro-fluides et polymères

Il pourrait être intéressant de fabriquer des réseaux de polymères dans lesquels seraient piégés des ferro-fluides. On peut en effet imaginer de modifier les propriétés magnétiques de tels systèmes par le degré d'étirement du réseau. C'est avec cet objectif qu'on a cherché à mélanger du polymère avec des particules de maghémite stabilisées par du tensio-actif (coll. V. Cabuil (URA), R. Perzynski (URA 800), Université Pierre et Marie Curie, Paris). Dans le

cas d'un mélange polydiméthylsiloxane-ferro-fluide dans le cyclohexane, on a observé une séparation de phases qui rend le projet initial difficile à réaliser de manière immédiate. Le résultat n'est cependant pas sans intérêt : on observe dans la phase "riche" des concentrations en particules sensiblement supérieures à celles qui peuvent être atteintes dans les ferro-fluides classiques [337].

Afin d'essayer d'améliorer la compatibilité polymères-ferro-fluides, on a entrepris ensuite d'utiliser comme agent dispersant non plus des tensio-actifs classiques mais des chaînes de polymère portant, à une extrémité, une charge susceptible de se fixer aux particules. On a donc d'abord synthétisé par voie anionique des polystyrènes portant un groupement sulfonate à l'une des extrémités de la chaîne, la fonctionnalisation étant réalisée par la propane sultone après une addition intermédiaire de 1,1-diphényléthylène destinée à abaisser la nucléophilie des carbanions. Ces polymères ont ensuite été utilisés efficacement en tant qu'agent dispersant [336].

P. Lutz, J. Bastide

8.5.3 Emulsions magnétiques

Dans des expériences effectuées à Bordeaux par J. Bibette, la force d'interaction entre gouttes d'une émulsion magnétique est mesurée en fonction de la distance entre gouttes en appliquant un champ magnétique qui provoque la formation de chaînes de gouttes. En champ magnétique fort, à courte distance, une force électrostatique est mesurée. En champ faible, à plus grande distance, la force décroît exponentiellement sur une distance qui ne dépend ni de la taille des gouttes ni de la force ionique. Nous avons attribué cette force aux fluctuations de position des gouttes dans les chaînes. Ceci donne le bon ordre de grandeur pour le champ où cette force devient dominante mais ne nous a pas permis d'expliquer quantitativement la décroissance exponentielle.

D. Lubensky, J.F. Joanny

8.6 Diffusion multiple de la lumière

La diffusion multiple d'ondes est un phénomène très général dans la nature et l'aspect visuel de la plupart des matériaux est dû à la diffusion multiple de la lumière. En utilisant différentes techniques, diffusion multiple quasiélastique, rétrodiffusion cohérente, imagerie à partir de l'image des fluctuations des "speckles", et mesures de la propagation de la lumière résolues dans le temps

nous caractérisons les propriétés statiques et dynamiques des systèmes turbides comme des matériaux hétérogènes, des suspensions, des gels, des mousses... Au-delà de ces aspects d'intérêt plutôt appliqué notre recherche vise la résolution de problèmes plutôt fondamentaux comme, par exemple, la vérification expérimentale des fluctuations (universelles) des speckles, ou une meilleure compréhension de la "constante de diffusion optique", ce qui est lié à la question de l'existence de la localisation "faible" ou "forte" de la lumière.

8.6.1 Imagerie de mouvements en milieu turbide

L'image granulaire ("speckle") de lumière diffusée d'un échantillon liquide illuminé par une source cohérente change rapidement à cause du mouvement des diffuseurs. L'analyse de la fonction de corrélation temporelle des speckles ("diffusing wave spectroscopy") donne des informations sur ce mouvement. Par exemple, dans une suspension colloïdale le mouvement des latex diffuseurs est non-corrélé et aléatoire mais dans un écoulement [330] [532] il est partiellement collectif. Nos études des systèmes dans lesquels différents types de mouvement coexistent, mais sont séparés spatialement. D'une part, en mesurant la fonction de corrélation temporelle en fonction de l'endroit d'émergence de la lumière de l'échantillon, nous pensons pouvoir ainsi visualiser des écoulements dans des milieux turbides. D'autre part nous comptons mettre au point une imagerie directement à partir des images de speckle (que nous enregistrons avec une caméra CCD) en évaluant la statistique des speckles. Nous voulons comparer ces deux méthodes quantitativement et les tester en vue d'une possible application médicale.

M. Heckmeier, G. Maret

8.6.2 Diffusion quasiélastique, fluctuations des speckles

Nous avons monté un dispositif particulier pour 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 négligés dans l'approche classique de la diffusion multiple quasiélastique, devraient engendrer une fluctuation de l'intensité totale (intégrée sur les tâches des speckles). Cet effet est très

petit, mais devrait être observable dans des échantillons de taille de quelques microns. La technique de diffusion quasiélastique multiple sera également utilisée pour des études de la dynamique de systèmes hétérogènes complexes (mélanges gels/latex, hétérophasés, mousses ...)

W. Härtl, G. Maret

8.6.3 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 réciprocité des trajets optiques [186] [187] [236] [411]. 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

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. PEbdl), 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) [241],[449], 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 [458] (cf. figures 55 et 56).

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 [414]. Ce modèle d'arrangement cristallin semble cependant s'appliquer à plusieurs polymères dont l'hélice est assez "compacte". Plusieurs structures proposées dans le passé, et notamment celles de polymères chiraux, biologiques ou non, sont actuellement "revisités" dans ce nouveau cadre.

M. Schumacher, L. Cartier, B. Lotz

9.1.2 Structure des polyéthylènes basse densité linéaires et des systèmes modèles

Les polyéthylènes basse densité linéaires ont en général un large spectre de masses moléculaires et de structures chimiques, liés à l'incorporation inhomogène des comonomères. L'étude de ces PEbdl, de systèmes plus homogènes formés à partir de catalyseurs métallocène, et de mélanges modèles PE linéaire/paraffine a permis de caractériser ces systèmes par les distributions des épaisseurs lamellaires. Elle a révélé des épaisseurs du PE quantifiées selon la longueur de la paraffine avec laquelle il est mélangé. D'autre part, la genèse des liens inter-cristallins qui sont caractéristiques de ces systèmes a pu être précisée: leur origine se situe dans la phase de cristallisation secondaire du PE.

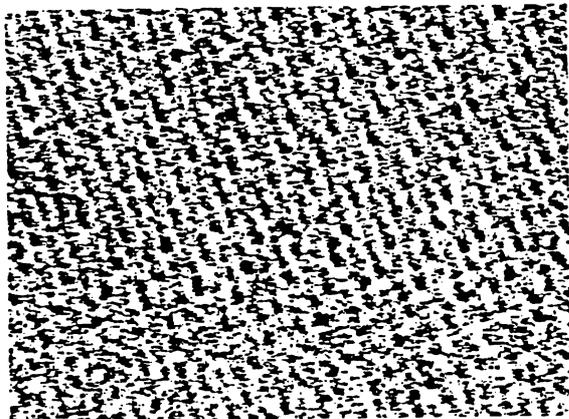


Figure 55: a) Image AFM du plan de contact bc du polypropylène syndiotactique déposé par cristallisation épitaxiale sur le p-terphenyl. Axe des chaînes orienté à une heure. Les hélices gauches, mieux visualisées, alternent avec les hélices droites. Dimensions de la zone observée: $120\text{Å} * 100\text{Å}$.

L. Loos, B. Lotz, A. Thierry

9.1.3 Polymorphisme cristallin et dynamique moléculaire du Poly (1-Butène) (PBu-1)

Le polymorphisme cristallin du PBu-1 est original, car les trois phases cristallines sont basées sur des conformations d'hélices différentes (3_1 , 11_3 et 4_1). Ce polymorphisme a fait l'objet de deux études concertées, l'une par diffraction des électrons, l'autre par RMN.

Les trois formes ont été produites 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 [400, 401] (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 [356]. Ces méthodes d'étude et de résolution des structures sont en principe généralisables à toutes les structures instables à l'étirement.

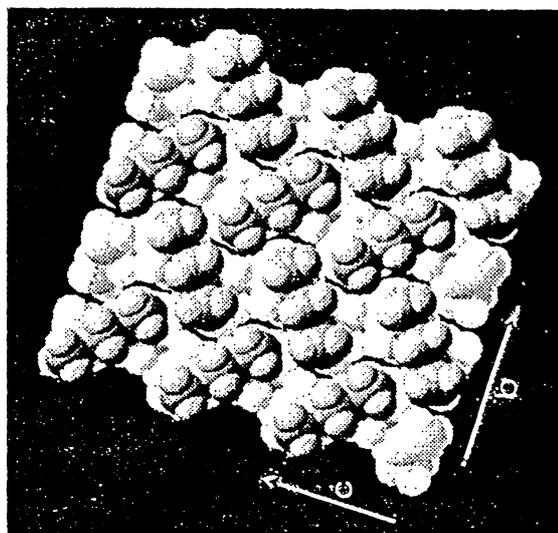


Figure 56: b) Modélisation de cette face de contact bc du PPs (groupe d'espace $Ibca$). Les séquences superficielles CH_3 , CH_2 , CH_3 visualisées par AFM sont assombries.

D'autre part, la transformation spontanée de la forme II en la forme I - une manifestation peu fréquente mais spectaculaire du polymorphisme cristallin des polymères - a pu être étudiée sur des monocristaux par microscopie électronique (diffraction des électrons et champs sombres). Cette transformation est contrôlée par les seuls aspects cristallographiques: elle respecte l'alternance antichirale de plans d'hélices isochirales dans les deux formes (en accord avec le schéma de Fujiwara), et n'est pas influencée par la présence et l'orientation des repliements, comme admis jusqu'à présent [403].

L'étude RMN a permis, par une optimisation des conditions d'obtention des spectres du carbone en RMN haute résolution, de mettre en évidence un éclatement des raies des méthylènes de la forme I et de toutes les raies de la forme III. La modélisation des positions et le calcul des effets gamma gauche ont permis de rendre compte des effets observés. Dans la forme I, ils traduisent l'existence statistique d'hélices anticlines, qui se manifeste, en diffraction, par des stries diffuses. La forme II est caractérisée par un désordre statique et dynamique important, révélé notamment par la chute du second moment (cf. figure 57). Bien que la forme III montre des mouvements de densité spectrale comparable, ceux-ci respectent le réseau cristallin.

Enfin, une étude à basse température de l'échange conformationnel des méthyls de la forme

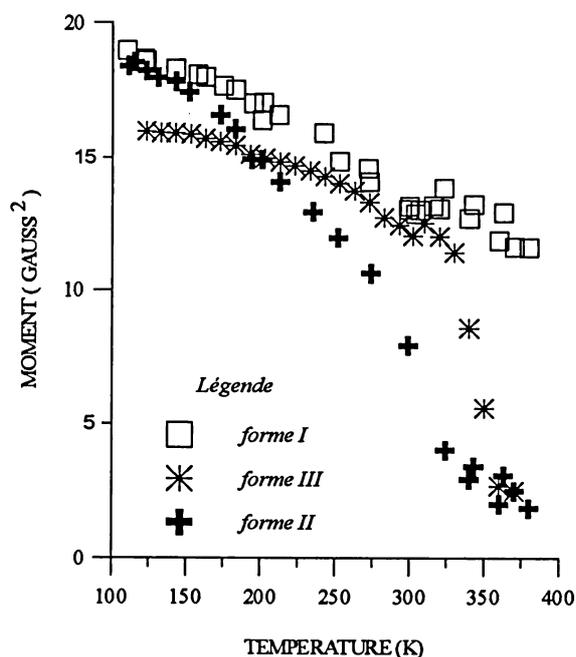


Figure 57:

I a mis en évidence un renversement up-down qui se propage selon l'axe de l'hélice, à la manière d'une fermeture éclair.

S. Kopp, J.C. Wittmann, B. Lotz, (Coll. D. Dorset, M. McCourt, Buffalo, N.Y., USA.), D. Maring, B. Meurer, G. Weill

9.1.4 Copolymères alternés d'éthylène et de monoxyde de carbone (POK)

Les copolymères strictement alternés d'éthylène et de monoxyde de carbone (POK) de nouvelle génération, $(-CH_2-CH_2-CO-)_n$, sont des remplaçants potentiels du polyéthylène pour la fabrication de fibres haut module, en raison de leur cristallinité et de leur température de fusion élevées, liées aux interactions dipolaires inter-chaînes plus fortes. Ces copolymères subissent une transformation réversible phase β haute température - phase α (isoconformationnelle) basse température. L'analyse détaillée des relations cristallographiques entre domaines de phases différentes dans des monocristaux ayant subi une transformation partielle β - α (Figure 58) a permis de comprendre le mécanisme de transition à l'échelle moléculaire.

La transformation s'établit et se propage dans le plan qui nécessite le minimum de réarrangements

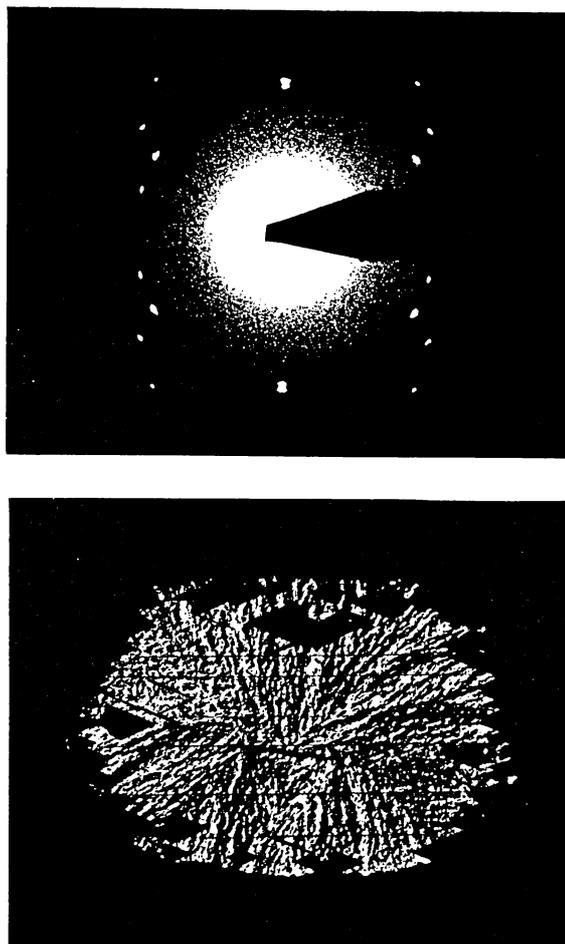


Figure 58: Cliché de diffraction et image en champ sombre d'un monocristal de POK en cours de transformation de la phase β (zones claires) en phase α (zones sombres)

moléculaires et présente de grandes analogies avec le maillage des cristaux de polyéthylène. Ces résultats sont en accord avec la théorie de Bevis, qui permet de prédire les modes de cisaillement de plus faible amplitude gouvernant le passage d'une phase cristalline à une autre. D'autre part, nous avons montré que cette transition de phase peut être "court-circuitée" par la croissance épitaxiale du POK sur l'hydroquinone qui, comme le prouve la diffraction des électrons, se fait directement en phase α [513]. Les recherches comparatives menées sur des oligomères de même nature ont également abouti à des résultats originaux concernant notamment l'orientation et la structure de l'oligo- 8, 11, 14 hénéicosane -trione.

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

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

9.2.1 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 [531] 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

9.2.2 Substrats orientés et orientants de PTFE

La découverte des substrats de poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) déposés et orientés par simple

friction sur un support lisse, 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) [61], [73], [198], [190], [428].

L'originalité de la démarche dans le domaine de l'épitaxie et des films orientés réside dans (a) la recherche de substrats organiques ou po-

lymères 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 diffracton des électrons, complétée récemment par l'AFM [449],[458], [457],[286] et la modélisation moléculaire.

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

9.2.3 Projets de Recherche

Trois axes de recherche seront poursuivis à moyen terme :

L'étude de la structure cristalline au sens large, lorsqu'elle met en évidence des phénomènes originaux ou qu'elle s'applique à des polymères ou des problématiques d'intérêt industriel. Seront notamment poursuivis les travaux suivants :

- (1) au niveau de la *maille élémentaire*, l'applicabilité des structures cristallines à maille frustrée à d'autres polymères chiraux, et notamment à des biopolymères (e.g. poly L (ou D) lactide); les structures cristallines de polymères "techniques" récents à fort potentiel tels que (a) les polyoléfines à stéréochimie et séquence chimique contrôlées produites par catalyse métallocène (b) le polyéthylène cétone (POK), un candidat pour les fibres à ultra-haut module, ou (c) le polyéthylène naphthalène (PEN), un possible substitut du PET.
- (2) la formation initiale et les transformations de l'*architecture cristalline*: formation des liens inter-cristallins, qui ont une fonction de "transmetteur de charge" mécanique dans les polymères en masse, ou transformations cristal-cristal, lorsqu'elles révèlent des informations originales sur la structure cristalline.
- (3) les conditions de formation et la stabilité des structures cristallines de *complexes polymère-petites molécules*, notamment dans l'optique de mises en oeuvre originales.

L'étude des moyens d'action sur la cristallisation en masse, par une maîtrise de la structure et de la morphologie cristalline. Cette voie de recherche correspond à une très forte demande industrielle et s'appuie sur notre maîtrise dans le domaine des *agents de germination*. L'efficacité des agents dépend à la fois des interactions polymère-substrat et de la dispersion des agents. Après avoir

analysé les interactions, nos prochains travaux porteront sur les facteurs moléculaires et de mise en oeuvre qui permettent d'améliorer la dispersion.

L'étude et la mise en oeuvre d'orientations moléculaires et macromoléculaires par interaction avec des substrats de petite et de grande taille pour obtenir des films minces orientés et structurés.

Ces travaux comprennent trois volets :

- compréhension des mécanismes d'orientation, notamment sur substrats polymères: épitaxie, épipolymérisation, "rubbing" de films tels que polyimides
- recherche de nouveaux substrats et élargissement de la gamme des polymères et des matériaux à orienter: polyesters, polyimides de haute performance, systèmes autoassemblés, matériaux organiques à propriétés spécifiques (e.g. sexithiophène, etc...)
- par le biais de collaborations, étude de propriétés physiques variées liées, révélées ou améliorées par l'orientation.

B. Lotz, A. Thierry, 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 monodomaines 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 polybutadiène, comparable à celui de réseaux de polymères sous contrainte [462]. Par ailleurs, le comportement des

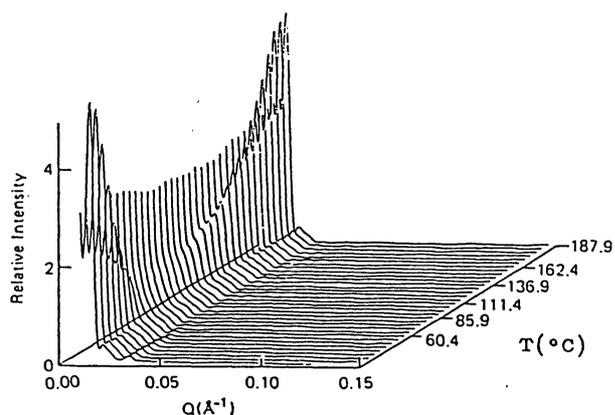


Figure 59: *Courbes de diffusion (DXPA) d'un copolymère dibloc symétrique PSD-PBMA de masse moléculaire 99 000 aux températures indiquées: disparition, puis réapparition de la période lamellaire.*

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). L'étude porte sur le système polystyrène/ polydiméthylsiloxane - copolymère dibloc poly(styrène-b-diméthylsiloxane). La présence à l'interface d'une très faible quantité de copolymère (de 0,1 à 0,2%) conduit à une très forte diminution de la tension interfaciale γ (de l'ordre de 80%) entre le polystyrène et le polydiméthylsiloxane [518]. Cette décroissance de γ est également fonction de la masse moléculaire des homopolymères. Les résultats sont en bon accord avec le modèle de la "brosse sèche" de Leibler. La présence de copolymère permet de surcroît le renforcement de l'interface. 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. et rhéologie [526]. 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. Russell, IBM San Jose; A.M. Mayes, MIT, USA) [444] (cf. figure 59).

Par analogie avec les mélanges de polymères, la première transition ordre-désordre devient donc une "Upper Critical Ordering Transition", la nou-

velle 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) [537].

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 60). 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 [471].

*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

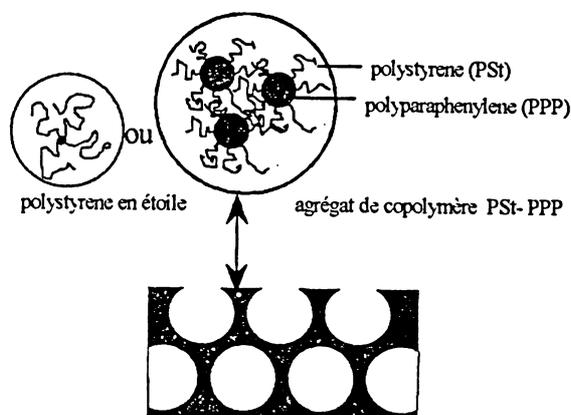
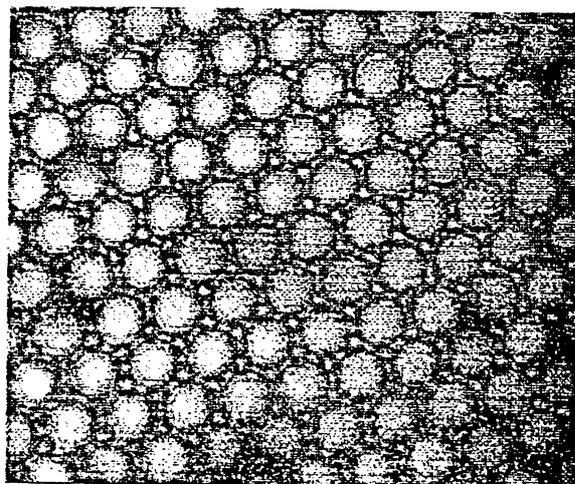


Figure 60: Photomicrographie d'un film de copolymère PS-PPP possédant une morphologie poreuse en nid d'abeille et coupe schématique de la structure (diamètre des pores : $\sim 5\mu\text{m}$)

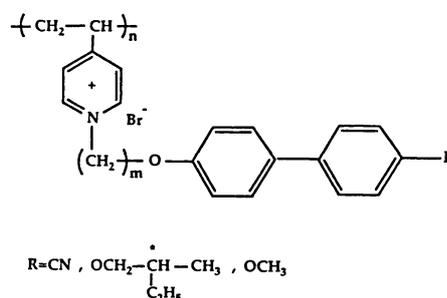


Figure 61:

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*).

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 :

- 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 61)
- les groupes pyridium-mésogènes greffés sur un squelette polysiloxane (contrat CEE) conduisent aussi à des organisations liquide-cristallines smectiques [382].
- un squelette poly(éthylèneimine) greffé de groupes mésogènes conduit à des polyamines tertiaires cristallines.

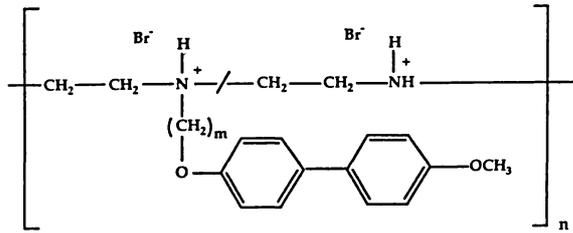


Figure 62:

La quaternisation de ces polymères par un acide ou un groupe méthyle engendre des structures liquide-cristallines smectiques [426](cf. figure 62) 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

Polymérisation anionique de monomères thermotropes L'étude de la polymérisation anionique de monomères thermotropes [156] 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 63).

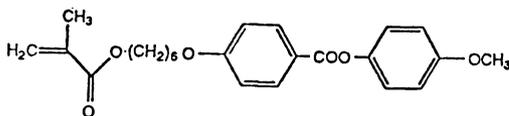


Figure 63:

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.

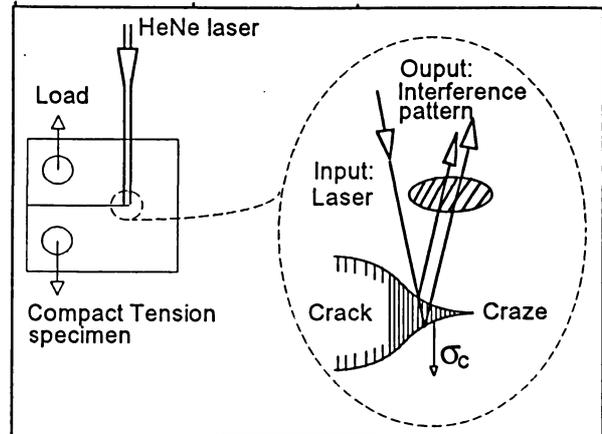


Figure 64: Interférogramme d'une craquelure

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 croissance du défaut sous contrainte (cf. figure 64). 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 [523], 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.

mie pour le matériau modèle, la physique pour la mesure et la modélisation moléculaire, la mécanique pour la modélisation micro et macro structurale). Pour cela l'effort sera porté sur l'utilisation conjointe (et de préférence in-situ) des techniques d'analyse des physiciens disponibles à l'ICS (microscope à force atomique, diffusion du rayonnement...) dans une situation d'endommagement mécanique elle-même qualifiée de modèle par le mécanicien. Notre apport portera sur le développement dans l'ICS de cette méthodologie concernant les propriétés mécaniques.

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. Pixa

9.4.4 Orientations à moyen terme

Le thème qui sera le plus développé dans un avenir de 2 à 3 ans sera celui du passage "micro-macro" de la modélisation de l'endommagement mécanique de la microstructure d'un polymère, aux diverses échelles impliquées : moléculaire, morphologie du multiphasé, et global du matériau. Hormis les demandes contractuelles spécifiques, le polymère utilisé restera le PMMA choc parce que sa structure en fait un "beau" modèle. On sait que les développements scientifiques prometteurs de ces aspects "mécanique-matériaux" se situent le plus souvent aux frontières des diverses disciplines (la chi-

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.

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

L'activité concernant la synthèse de polyacétylène "haute conductivité", son dopage et l'étude de ses propriétés, s'est poursuivie en collaboration avec des équipes de physiciens dans le cadre d'un contrat européen Brite-Euram (Hicopol 1/91-6/95) [233, 242, 407, 419, 494].

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],[263],[195].

Deux systèmes complémentaires ont été synthétisés par voie anionique et développés: des copolymères polystyrène - polyparaphénylène (PS-PPP) [7] et polystyrène - polyacétylène (PS-PA) [107],[108],[268],[208],[441, 563] (cf. figure 66).

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

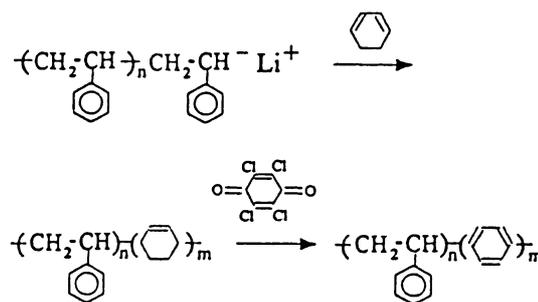


Figure 65:

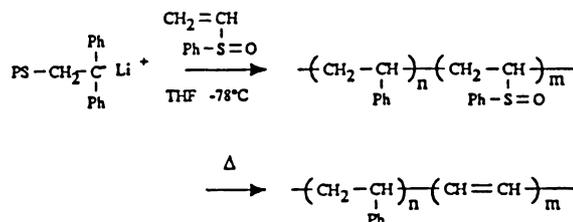


Figure 66:

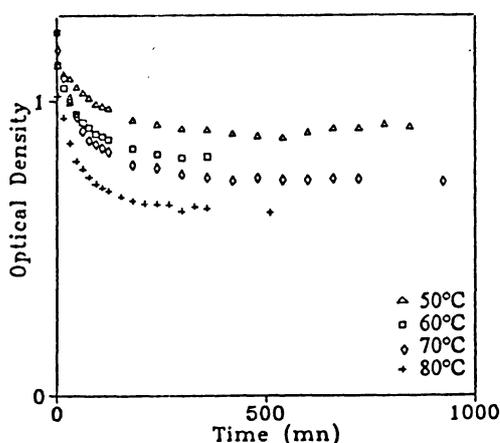


Figure 67: Un phénomène de démixtion a été mis en évidence: une fraction du copolymère PS-PA migre vers l'interface liquide/gaz lorsque l'on chauffe la solution. Ceci se traduit par une diminution de la densité optique en solution comme illustré dans la figure ci-contre. Ce phénomène parfaitement réversible, observé dans différents solvants a été attribué à un processus de type tensioactif.

comprise entre 60 et 150 Å. Cette taille augmente après dopage n ou p comme cela a été montré par diffusion de neutrons [506]. 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 67).

L'étude des propriétés de photo- et d'électroluminescence des polymères conjugués est soutenue par les applications potentielles dans les diodes luminescentes et les écrans plats. En collaboration avec L. Zuppirolli, Ecole Polytechnique Fédérale de 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],[196], [505]. 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 solution et à l'état solide en collaboration avec J. Sedlacek, de l'Université de Prague et M. Zigon de l'Institut de Chimie de Ljubljana [281],[315],[580]. Pour les polymères saturés on observe soit une dégradation (poly- α -méthylstyrène ou polyméthacrylate de méthyle) soit une réticulation (PS) [295].

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 Fullérènes

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 magnétiques sont remarquables: supraconductivité, transitions magnétiques, équilibre bas spin - haut spin, basse dimensionalité. Nos recherches sur la nature des

interactions magnétiques dans les systèmes organiques π se sont naturellement orientées d'une part vers l'étude de ces systèmes 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.

10.2.1 Composés supraconducteurs

L'étude magnétique des composés supraconducteurs a porté sur deux types de matériaux :

- les composés binaires K_3C_{60} et Rb_3C_{60} qui sont les seuls présentant une phase supraconductrice
- des composés ternaires $Na_2Cs_xC_{60}$, avec $x = 1.0, 0.875, 0.75, 0.5, 0.25$ sont en cours d'étude.

Dans l'état normal, les composés binaires sont caractérisés par des susceptibilités de spin de type Pauli, permettant de déterminer leur densité d'états au niveau de Fermi [132]. Cependant, en raison de la contraction thermique du réseau, les susceptibilités de ces composés diminuent avec la température, et donc les densités d'états correspondantes. Il apparaît que le rôle du dopant ne peut pas être négligé. L'étude des composés ternaires, bien qu'appartenant à un autre groupe de symétrie, devrait permettre de préciser ce point.

10.2.2 Composés métalliques ne présentant pas de phase supraconductrice

Ces composés sont en fait les phases K_1C_{60} et Rb_1C_{60} , qu'il est extrêmement difficile d'obtenir à l'état pur, en raison de leur instabilité. Ces matériaux, préparés avec une stoechiométrie A_1C_{60} , ne sont thermodynamiquement stables qu'à haute température ($T > 450K$), et présentent une structure fcc. En refroidissant lentement ces systèmes, leur structure devient orthorhombique et les molécules de C_{60} polymérisent. Cependant, cette structure évolue et une séparation de phase vers un mélange $K_3C_{60} + C_{60}$ apparaît [560]. La cinétique de transformation étant extrêmement lente à température ambiante, l'étude du magnétisme de ces systèmes reste possible.

Les deux systèmes étudiés font partie de la famille des métaux unidimensionnels. L'étude par RPE pulsée des temps de relaxation des spins des électrons de conduction de RbC_{60} a permis de mettre en évidence une transition métal-isolant à 50K, et de montrer que le mécanisme à l'origine de la conductivité dans tous les composés d'intercalation métalliques du C_{60} est le

même, bien qu'il ne soit pas encore réellement compris [571]. Cette transition métal-isolant n'est pas présente dans KC_{60} , montrant également que l'alcalin joue un rôle dans les propriétés physiques de ces matériaux.

En trempant ces systèmes de 500K à $T < 280K$, une phase diamagnétique isolante apparaît. Dans cette phase, les molécules de C_{60} dimérisent. Nous avons pu caractériser cette transition de phase par RPE et montrer que les dimères de C_{60} sont liés par une seule liaison σ . L'étude RPE de cet échantillon nous a permis de mettre en évidence la séquence de transformation suivante :

dimère \rightarrow fcc \rightarrow polymère $\rightarrow K_3 + C_{60} \rightarrow$ fcc

et de déterminer les températures de transition. Cette étude nous a également montré que les phases fcc basse température et polymérique sont instables [560]. Nous avons étudié la cinétique de ces instabilités et déterminé les énergies d'activation des transformations fcc \rightarrow polymère et polymère $\rightarrow K_3C_{60} + C_{60}$. Ces énergies sont respectivement de 0.12 eV et 1.1 eV. La première énergie représente essentiellement celle d'une transition martensitique, alors que la deuxième contient en plus l'énergie de diffusion des alcalins et celle de la ségrégation de phase K_3C_{60} et C_{60} . Bien que nous n'ayons pas la possibilité d'extraire les énergies de diffusion et de ségrégation de phase, en première approximation, les résultats quantitatifs que nous avons obtenus permettent d'estimer une différence d'énergie entre les ions alcalins dans les sites octaédriques et tétraédriques voisine de 1.23 eV. Ces résultats sont en très bon accord avec ceux donnés par les calculs numériques dans l'approximation LDA et obtenus expérimentalement par XPS.

10.2.3 Composés isolants

Les isolants obtenus à partir de C_{60} sont de natures très diverses. Une de ces catégories d'isolants est présente dans tous les échantillons. Il s'agit du C_{60} pur. Ce matériau, toujours présent en quantité non négligeable dans les composés d'intercalation présente des impuretés magnétiques dont la contribution aux spectres RPE peut se révéler importante, surtout à basse température. Ces impuretés paramagnétiques sont d'origines diverses, boules ouvertes, micro-particules de graphite, agrégats d'atomes de carbone..., et leur spectre RPE est caractérisé par des temps de relaxation dépendant du conditionnement de l'échantillon (traitement thermique). La décroissance de l'induction libre est caractérisée par une exponentielle étirée, dont les composantes en temps s'échelonnent entre quelques cen-

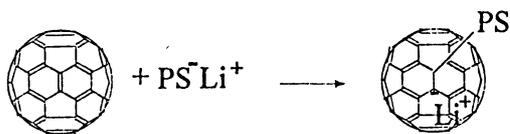


Figure 68:

taines de nanosecondes et la seconde.

Parmi les composés isolants dérivés du C_{60} nous avons étudié en détail Na_2C_{60} et K_4C_{60} [433]. Ces deux systèmes présentent à haute température, $T=350K$, un équilibre singulet-triplet. Les caractéristiques magnétiques de ces équilibres sont identiques pour les deux matériaux, suggérant que cet équilibre est intrinsèque au dianon C_{60}^{2-} , et font apparaître que l'énergie d'activation de l'équilibre singulet-triplet est thermiquement activée. Nous interprétons ces observations par un singulet fondamental excité par le peuplement des modes de phonons intramoléculaires. L'énergie caractéristique de ces phonons est de 50 meV. Ces résultats ont été confirmés ultérieurement par des expériences de RAMAN résonant.

L'étude de Rb_4C_{60} doit nous permettre de généraliser ces résultats.

10.2.4 Réduction du C_{60}

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. 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) [234].

Lorsque le réducteur utilisé est un composé carbanionique, il y a addition du carbanion sur une des doubles liaisons du fullérène (cf. figure 68). Des greffons, moléculaires ou macromoléculaires, ont été ainsi fixés au C_{60} .

Le nombre de branches de l'étoile à coeur C_{60} obtenu ne peut excéder 6 dans le cas où le nucléophile chargé utilisé est le polystyrène "vivant"; ce nombre est inférieur dans le cas de carbanions moins réactifs. Un contrôle du nombre de branches est donc possible par le choix du carbanion porté par la chaîne que l'on veut greffer au fullérène.

Des chaînes conjuguées (polyacétylène) ont été ainsi fixées au C_{60} [564].

Chaque addition d'un composé carbanionique sur le fullérène introduit sur ce dernier un carbanion. Nous avons pu montrer que les carbanions portés par le C_{60} pouvaient, sous certaines conditions (nombre de charges > 3), amorcer la polymérisation de monomères vinyliques. Il devient donc possible de préparer des étoiles à coeur C_{60} portant deux types de chaînes différents par la méthode de synthèse dite "in-out".

J.-J. André, Y. Ederlé, C. Mathis, R. Nuffer,
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 solvantant 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 [269]. 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 polyoxyéthylèneglycol et de polyTGF et hydrolysée en groupements $-CF_2 - SO_3^- Li^+$. L'étude conductimétrique de ces systèmes est actuellement en cours.

S. Bayouhdh, E. Caselles, L. Reibel

10.4 Semiconducteurs moléculaires

Mots-clé: *semi-conducteur moléculaire - ozymétrie - couches épitaxiées - couche orientée - interface polymère - basse dimensionnalité*

La phtalocyanine 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 cristallisés, orientés ou amorphes: mica clivé, quartz, polytétrafluoroéthylène (PTFE) orienté ou étiré, verre. Les couches minces obtenues sont stables sur plusieurs mois. Des études conjuguées de RX, de microscopie électronique, absorption optique, 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 (température du substrat) et surtout de la nature du substrat (mica ou téflon) (cf. figure 69). Dans les deux cas la structure

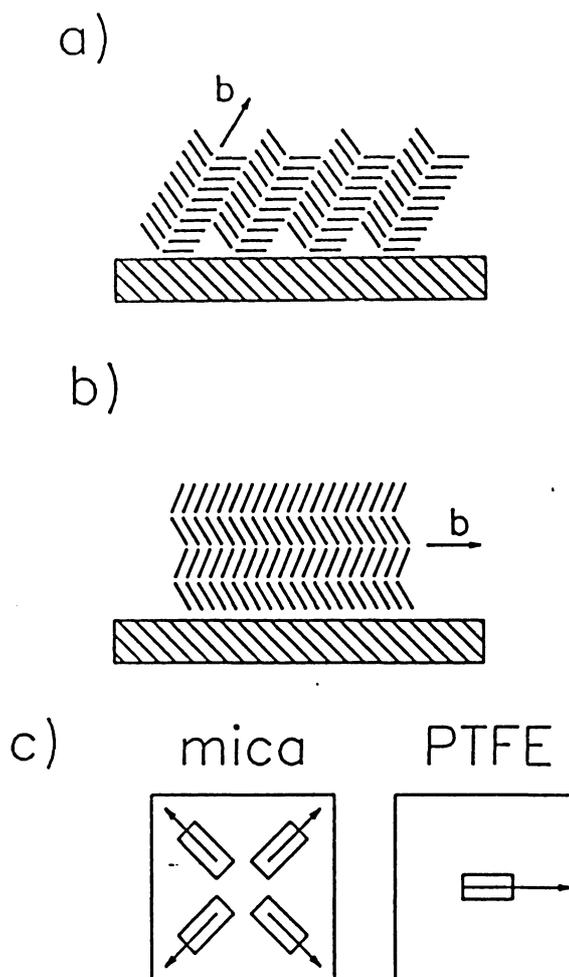


Figure 69: Empilements de PcLi sur différents substrats: a) mica pour une température de substrat T_s supérieure à 420K; b) PTFE; l'orientation des empilements sur les films est montrée sur c) avec indication de l'axe b (sur mica) ou sa projection (sous mica)

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 [301],[466], [599].

Sur le verre, on a obtenu 3 phases cristallines différentes selon la température du substrat : forme X à basse température (300-470K), forme α à température plus élevée (470-520) et à plus haute température (> 520) une forme encore mal caractérisée peut-être β (molécules plus inclinées sur l'axe d'empilement). L'ensemble des propriétés de toutes ces structures (RX, DE, optique, magnétisme, stabilité) est en cours d'étude. En particulier les effets sur les temps de relaxation des spins électroniques de ces radicaux, de l'adsorption et absorption d'oxygène. En effet les couplages magnétiques du radical PcLi avec le spin de l'oxygène fournit un processus de relaxation supplémentaire aux chaînes de PcLi mais cet effet dépend fortement de la compacité des empilements (forme X favorable).

Le premier objectif de cette étude est la maîtrise des différentes phases présentées par le PcLi. Les applications en magnétométrie et oxymétrie (voir §10.5) et comme semi-conducteur nécessitent la réalisation de couches minces dont l'orientation des chaînes sur un domaine de l'ordre du micron est unique et connue.

Un autre objectif est de suivre le passage des propriétés localisées 3D de quelques molécules aux propriétés délocalisées 1D du produit massif. Sur des films de 50 Å, 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'Å) mais le désordre est toujours trop important pour que la phase résistive des chaînes parafiniques ne soit plus l'étape limitante de la conduction [373] [374].

J.-J. André, M. Bernard, A. Bieber,
M. Brinkmann, 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 [292],[478],[467]

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) et du Ministère des Affaires Etrangères (Programme Franco-Espagnol Picasso). 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 $p-R$ - phenylnitronyl nitroxyde ($R-PNN$: $R = NO_2, CN, CF_3, Cl, I$) [605] et ii) de sa position dans les dérivés hydroxylés $OH-PNN$ (OH situé en positions 2, 3, 4, 3-5 sur le noyau phényl) [342, 496]. [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 70).

L'étude physico-chimique complète des phénomènes d'association moléculaire par liaison hydrogène dans le composé 3-OH-PPN a été effectuée. Un état triplet de spin est observé lors de la formation d'un dimère par liaison hydrogène. L'équilibre monomère-dimère est étudié en solution. Le projet d'études par RPE à haut champ du radical 4-OH-PNN a été accepté par le SNCI de Grenoble (campagne juin 1995). La détermination de la multiplicité de spin des agrégats formés par liaison hydrogène est envisagée.

Dans le domaine des polyradicaux, nous étudions des oligomères dont le lien entre monomères radicalaires est établi par des groupements phényl diéthynyl [collaboration avec J. LeMoigne de l'IPCMS de Strasbourg dans une action Chimie COST-D4 de la CEE]. Après avoir trouvé l'existence d'un couplage d'échange entre deux spins

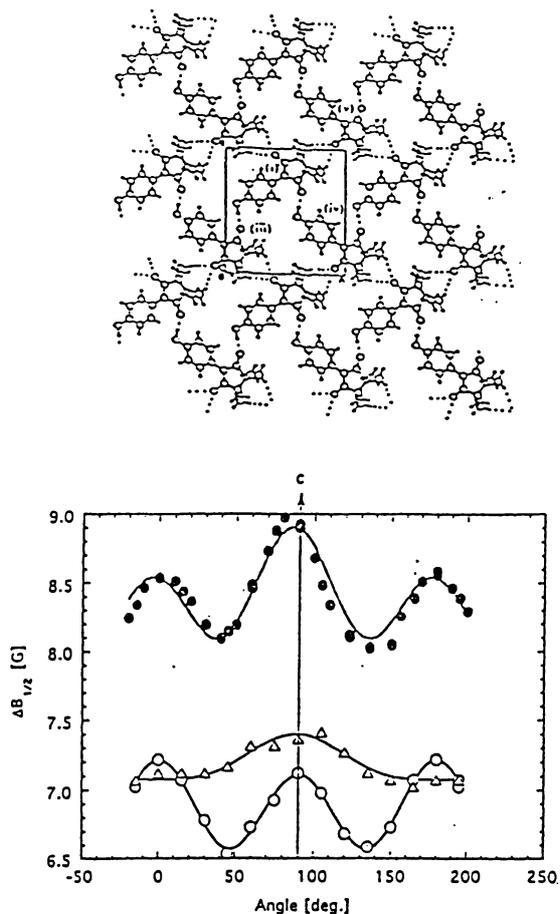


Figure 70: 4-OH-PNN: réseau 2D de liaisons hydrogène dans le plan (a,b) (haut); comportement de l'anisotropie de la largeur de raie à mi-hauteur du spectre d'absorption RPE dans un plan orthogonal (a-b,c) (bas)

situés à plus de 20 l'un de l'autre dans un de ces biradicaux [594] (cf. figure 71), nous avons montré que l'état fondamental magnétique observé était en désaccord avec les prédictions basées sur les règles topologiques d'alternance des signes des densités de spin.

L'ensemble des recherches expérimentales décrites ci-dessus est étroitement lié aux résultats des calculs semi-empiriques présentés ci-dessous. En particulier, la liaison hydrogène intramoléculaire est établie dans le composé 2-OH-PNN et son influence sur la distribution de la densité de spin est à l'étude. Les résultats obtenus pour la densité de spin des systèmes biradicaux suggèrent une compétition subtile entre les mécanismes de conjugaison et de polarisation de spin. La quasi-dégénérescence des états singulet et triplet de spin est obtenue par le calcul, en accord avec les résultats expérimentaux.

La dernière classe de matériaux étudiée, amas organo-métalliques Cu(II)-iminonitroxyde [collaboration P. Rey, du DRF/CEN Grenoble]. Les composés à l'étude présentent des transitions de spin analogues aux transitions haut spin - bas spin observées dans les systèmes à base de Fe ou de Co. Notre travail sur un de ces complexes a confirmé dans un premier temps le changement de la géométrie locale autour du spin porté par Cu(II) dans la phase "bas spin" à basse température. Les travaux en cours portent sur deux autres complexes de Cu(II) présentant des transitions de spin: un système à deux transitions et un système avec large hystérèse. L'apport de la RPE est essentiel dans la mesure où des informations structurales n'ont pu être obtenues en-dessous des transitions pour ces derniers composés. La comparaison avec les composés à transition de spin "traditionnels" pourra ainsi être complétée, et les mécanismes dégagés.

Toutes ces études ont été faites sur des monocristaux. Même dans le cas de poudre polycristalline des informations structurales locales peuvent être obtenues par le RPE. De telles études ont été faites sur des complexes (Co, Ni, Cu, V, ...) générés par électrochimie ou des catalyseurs [535, 479].

Le développement de la technique de résonance ferromagnétique est en cours au sein du pôle RPE-Matériaux. La détermination de l'anisotropie magnétique de composés "entrelacés" à base de Cu(II), Mn(II) et ions radicaux est en cours dans l'état ordonné ferromagnétique en dessous de $T_c = 21K$ (collaboration avec O. Kahn de l'ICMCB, Bordeaux). L'étude de la dynamique de spin au dessus de T_c est également effectuée, avec un intérêt particulier pour le voisinage de la transi-

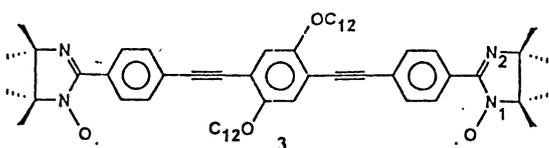


Figure 71:

tion. Le second domaine abordé pour l'application de la résonance ferromagnétique concerne les matériaux magnétiques multicouches (collaboration avec A. Dinia de l'IPCMS, Strasbourg). Après avoir montré la faisabilité de ce type d'expériences pour le système Co/Ru avec le matériel existant, nous avons entrepris la détermination des couplages d'échange et des énergies d'anisotropie magnétique dans les couches minces Co/Cu. L'utilisation d'une cavité bimodale pour le pompage parallèle est projetée afin d'observer les modes optiques de résonance avec une meilleure résolution.

L'acquisition récente de la technique de double résonance (ENDOR) nous permet d'envisager le couplage direct avec les résultats des calculs semi-empiriques, par la détermination expérimentale des densités de spin. Les expériences programmées pour l'été et l'automne 1995 concernent i) des radicaux phosphorés (contrat LETI/DRET) du CEA de Grenoble, ii) des radicaux hydroxylés (collaboration J. Veciana, et iii) un radical dithiadiazolyl $p-CN-C_6F_4$ (collaboration avec J.M. Rawson, Durham University, Angleterre).

Le domaine des applications bio-médicales est abordé avec l'étude des poudres lyophilisées de phtalocyanine de lithium (PcLi) (collaboration D. Grucker, IPB, CHU Strasbourg). L'objectif est l'utilisation d'agents de contrastes fonctionnalisés pour l'imagerie médicale. La fonctionnalité recherchée est ici la sensibilité à l'oxygène moléculaire ou un autre radical. Les premiers résultats montrent qu'il est possible de préparer des particules sub-microniques par lyophilisation. Ces particules conservent la propriété intéressante de forte sensibilité à O_2 (forme X). Cependant il est observé une instabilité dans le temps vis-à-vis de cette propriété. Les études structurales et par RPE sont en cours en vue de caractériser les matériaux obtenus. Ce travail est effectué en liaison avec la préparation et la caractérisation de couches minces de PcLi. Fondamentalement, le problème de l'influence de la taille des particules sur les propriétés physiques est abordé (cf §10.4)

J.-J. André, M. Bernard, A. Bieber,
C. Hauptmann, J.-L. Stanger, Ph. Turek

10.6 Calcul des propriétés électroniques de molécules et d'amas

Mots-clé: *semiconducteurs moléculaires*
- *polyradicaux* - *couplages magnétiques*
- *calculs semiempiriques* - *structure électronique*

Dans le but de comprendre l'origine des comportements observés, tant en ce qui concerne les structures moléculaires qu'en ce qui concerne les propriétés optiques et magnétiques, dans certains des systèmes étudiés expérimentalement (essentiellement les semiconducteurs moléculaires et les polyradicaux), nous avons entrepris le calcul d'un ensemble de propriétés électroniques de familles de molécules représentatives. Parmi les problèmes étudiés fondamentaux citons le rôle de la géométrie sur les propriétés électroniques, la détermination des distributions de charge et de spin des espèces radicalaires, l'origine des transitions optiques, l'évolution des propriétés électriques avec la taille et la nature des empilements (amas), la nature des interactions mises en jeu et la compétition entre ces interactions qui serait responsable de certains des phénomènes observés. Par exemple il semble qu'il existe d'une part une compétition entre le couplage dipolaire et le couplage d'échange dans certains systèmes moléculaires magnétiques, d'autre part dans certains cas d'isomorphisme à l'état solide, un lien entre les propriétés de la molécule isolée et la nature des couplages intermoléculaires soit ferromagnétique soit antiferromagnétique (exemple PNN-Cl et PNN-I).

Nous nous sommes intéressés plus précisément, aux questions suivantes:

i) Mise en évidence du rôle du transfert de charge intramoléculaire dans les non-linéarités optiques observées expérimentalement dans certains dérivés du nitrotryptïcène (Coll. J. Simon, ESPCI [550]).

ii) Interprétation du spectre optique dans certains dérivés de la phtalocyanine (Pc) (par exemple l'origine de certaines bandes d'absorption dans PcSi n'est pas encore comprise, leur étude est en cours).

iii) Rôle des substituants dans PcLi et certaines naphthocyanines sur les distributions de charge et de spin, sur les potentiels d'ionisation et les affinités électroniques et sur les propriétés optiques (thèse L. Hajji, Strasbourg, 1992).

iv) Stabilité relative et structure moléculaire de polyradicaux dans différents états magnétiques. A titre d'exemple dans les triphenylméthylène perfluorés (TPM), nous avons montré qu'il existe 2 isomères de symétrie différente (" D_{3h} " et " C_{2v} ") compatibles avec les résultats expérimentaux (rappelez que, d'une manière très générale, les géométries de molécules isolées, en particulier si elles sont magnétiques, n'est pas connue expérimentalement). Nous avons calculé le chemin de réaction, permettant de passer via l'état de transition, de l'isomère D_{3h} vers l'isomère C_{2v} et obtenu la barrière de rotation correspondante. Dans les 2 isomères, l'état de haut spin est toujours plus stable dans l'état neutre et dans l'état ionisé ($S = \frac{3}{2}$ et $S = 1$ respectivement). En outre la géométrie correspondant aux deux états de spin est différente (par exemple D_{3h} pour $S = \frac{3}{2}$ et C_{2v} pour $S = \frac{1}{2}$ (coll. J. Veciana, cf 2 publications en cours de rédaction).

v) Rôle réciproque de la délocalisation électronique et de la polarisation de spin : les premiers résultats calculés suggèrent une compétition entre les deux effets responsable du comportement des couplages magnétiques dans les molécules diiminonitroxyde (cf paragraphe 10.5 et [594]).

vi) Rôle des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires sur les comportements de dérivés nitroxyde en phase solide. Ces interactions spécifiques sont particulièrement pertinentes sur la série des phényl-nitronylnitroxydes (PNN) substitués par OH en position 2 (liaison H intramoléculaire), 3 (" dimère " intermoléculaire) ou 4 (liaisons H à travers tout le cristal). Nous avons pu rendre compte de leur influence sur la stabilité de ces deux premiers systèmes.

vii) Evaluation des interactions d'échange et dipolaire dans des cas précis pour rendre compte des comportements magnétiques originaux : dans le cas d'un biradical équilibre $S = 0 \longleftrightarrow S = 1$ et évaluation de la constante de couplage J que l'on compare à des J_{eff} obtenus expérimentalement ($\chi(T)$); dans le cas des couplages anisotropes (1D et 2D) évaluation des couplages dipolaires, les axes principaux permettent de préciser les axes magnétiques. Dans le cas des nitronylnitroxyde, M. Kinoshita a abordé ce problème dans le cas simple ferromagnétique et nous sommes amenés à l'aborder dans le cas antiferromagnétique beaucoup plus complexe.

viii) L'étude expérimentale des semiconducteurs (PcLi voir paragraphe 10.4) a montré que les propriétés sont très anisotropes aussi bien pour le matériau massif que pour les couches

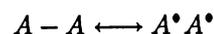
minces évaporées sur différents substrats et qu'il est légitime de considérer les propriétés comme déterminées essentiellement par les empilements colonnaires de PcLi. Nous avons commencé une étude de la structure moléculaire et électronique des associations de PcLi (association bimoléculaire ou " dimère ", trimère, ... pentamère) afin de comprendre d'une part la stabilité des empilements observés (structure α , X, ...) et d'autre part l'évolution des propriétés de la molécule isolée aux empilements macroscopiques. Cette compréhension des propriétés dans les échelles mésoscopiques, 20 Å à 1000 Å dans notre cas, de couches minces en interface avec un substrat est essentielle pour l'élaboration de composants.

ix) Le deuxième semiconducteur moléculaire étudié est basé sur une bisphthalocyanine radicalaire Pc_2Lu . Ce semiconducteur présente, à l'état solide, des propriétés de transport et magnétiques liées à la forme globulaire de la molécule Pc_2Lu et aux propriétés d'oxydo-réduction de la molécule isolée. Une des questions essentielles concerne la localisation de l'électron non apparié à $T = 0K$ et l'évaluation de la barrière d'énergie correspondante à



Jusqu'à présent aucune étude expérimentale n'a permis de résoudre, de manière non ambiguë, ce problème. Une étude théorique semiempirique semble possible maintenant.

x) Rendre compte du lien entre structure chimique et moléculaire et la réactivité chimique de certains radicaux impliqués dans la promotion de réactions radicalaires (formation de " macroinitiateurs " pour les hémipinacولات). Dans un premier temps nous avons calculé les propriétés de l'état fondamental d'une famille de pinacولات [515]. Nous avons rendu compte en particulier à partir des densités de spin calculées des couplages hyperfins obtenus en RPE. Dans un deuxième temps nous venons d'entreprendre la détermination des états de transition et du chemin de réaction des différentes étapes chimiques dont la dissociation des pinacولات en hémipinacولات:



Le calcul des propriétés mentionnées ci-dessus est délicat dans beaucoup de cas pour les raisons suivantes: a) pour la plupart des molécules considérées il faut tenir compte soit d'états radicalaires soit d'états à transfert de charge; b) un certain nombre de molécules présentent une symétrie élevée (groupe ponctuel: D_{3h} , D_{4h} , ...) et possèdent

ainsi des orbitales moléculaires dégénérées ou quasi dégénérées; elles sont donc susceptibles de présenter des effets Jahn-Teller dynamiques,... ou d'autres effets liés à la brisure de symétrie (instabilité type Hartree Fock). Ainsi même pour les phtalocyanine non radicalaires (PcH_2 , $PcZn$), un calcul simple de type RHF (Restricted Hartree Fock) n'est pas "possible" (dans le cas le plus simple la symétrie de la géométrie est différente de la symétrie des propriétés électroniques; pour une discussion voir thèse L. Hajji (Strasbourg, 1992); c) il est bien connu que certaines propriétés, telles que les densités de spin, sont très difficiles à calculer même avec les méthodes les plus sophistiquées; d) une grande partie des molécules et des amas ont une taille qui exclut l'utilisation de méthodes dites "ab initio", de méthodes dites "pseudospectrales" ou même de méthodes dites de la "fonctionnelle de la densité" (ainsi $PcLi$: 57 atomes; TPM : 81 atomes; Pc_2Lu : 113 atomes; naphthocyanines: 121 - 141 atomes); e) en outre dans les méthodes semiempiriques, certains atomes ne sont pas encore paramétrés (Sn, Lu, ...): ainsi nous n'avons pas encore pu étudier de manière raisonnable un système tel que Pc_2Lu .

Au vu de l'ensemble des problèmes et contraintes ci-dessus, nous avons, après une série d'essais, utilisé essentiellement des méthodes semiempiriques basées sur l'approximation dite NDDO (voir thèse L. Hajji, Strasbourg, 1992) pour déterminer la plupart des propriétés de l'état fondamental et sur l'approximation dite INDO pour calculer les densités de spin à l'état fondamental et les propriétés des états excités (optiques, ...). A l'aide de ces méthodes nous avons essayé de rendre compte de manière cohérente non pas quantitativement des propriétés, mais de l'évolution semiquantitative des propriétés à travers une famille donnée (telle que les $PcLi$ substituées).

J.-J. André, A. Bieber, L. Hajji

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

11.1.1 Cas du sulfure de polyphénylène (PPS)

Mots clés: extrusion réactive, mélange de polymères, greffage radicalaire, réactivité interfaciale, propriétés mécaniques.

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 transforma-

tion du PPS (plus de 300°C). Très vite, il est apparu 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 élongation 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 greff-

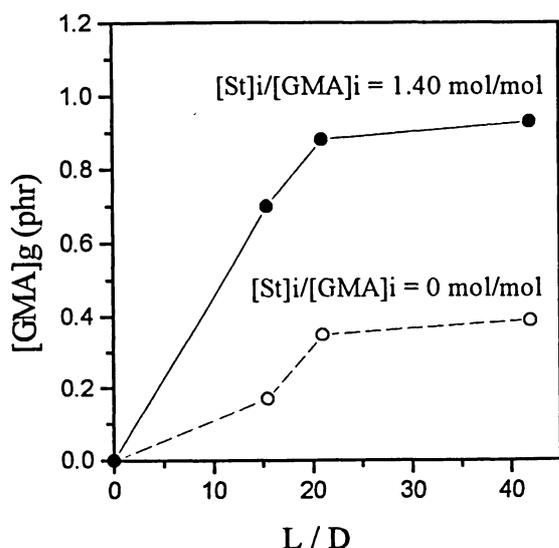


Figure 72: Evolution du taux de greffage du GMA sur le PP le long des vis de l'extrudeuse. Sans styrène (o) et avec le styrène (•). $[GMA]_i = 3.0$ pcr.

fage 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

11.1.2 Cas du mélange polypropylène/poly(butylène téréphthalate) (PP/PBT)

De par sa nature de polycondensat, le PBT présente deux fonctionnalités terminales : carboxylique et hydroxyle. Le PP est une polyoléfine réputée pour son inertie chimique. Par conséquent, la première phase de notre étude a porté sur le greffage radicalaire à l'état fondu de monomères porteurs de fonctionnalités susceptibles de réagir avec l'une des extrémités du PBT. Parmi les monomères retenus : anhydride maléique, acide acrylique et méthacrylate de glycidyle (GMA), le GMA s'est avéré le plus efficace pour la compatibilisation. Nous avons réussi à améliorer nettement le taux de greffage du GMA (40%) par copolymérisation avec le styrène, tout en minimisant la dégradation moléculaire du PP. Ces résultats se vérifient aussi bien dans un malaxeur discontinu qu'en extrudeuse bi-vis co-rotative (cf. figure 72).

La maîtrise du processus rapide de greffage radicalaire permet d'obtenir la compatibilisation recherchée au cours d'une seule étape d'extrusion, caractérisée par un enchaînement séquentiel des deux réactions chimiques radicalaire et interfaciale. L'efficacité du procédé dépend essentiellement de la chimie et des paramètres de mise en oeuvre (température, profils de vis, vitesse d'alimentation,...). Il s'est avéré absolument nécessaire d'éliminer le monomère GMA résiduel avant l'introduction du PBT, afin de privilégier la réactivité réciproque entre le PP-g-GMA et le PBT.

En définitive, les propriétés finales des mélanges présentent une augmentation remarquable et reproductible de la résistance à l'impact (facteur 15 à 30, selon la composition) et de l'élongation à la rupture.

J.Y. Sun, G.H. Hu, 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

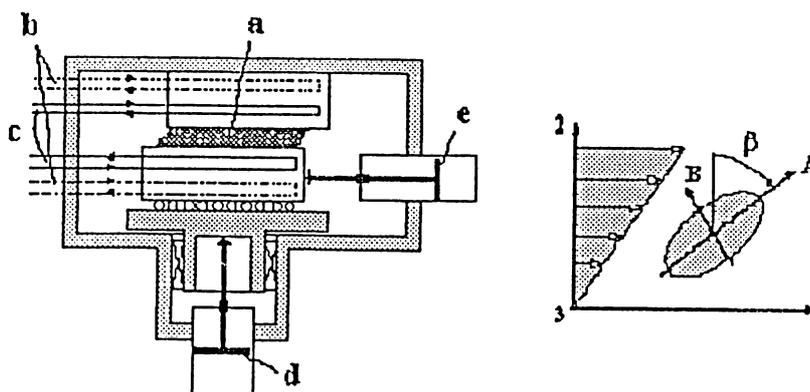


Figure 73: Schéma de principe de l'appareil et directions principales de l'orientation. (a) échantillon, (b) circulation d'huile (chaud), (c) circulation d'eau (froid), (d) vérin pour la force normale, (e) vérin pour la force de cisaillement. 1, 2 et 3 sont les directions principales du cisaillement; A, B, C celles de l'orientation moléculaire.

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 [206].

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-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'acquiescer 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

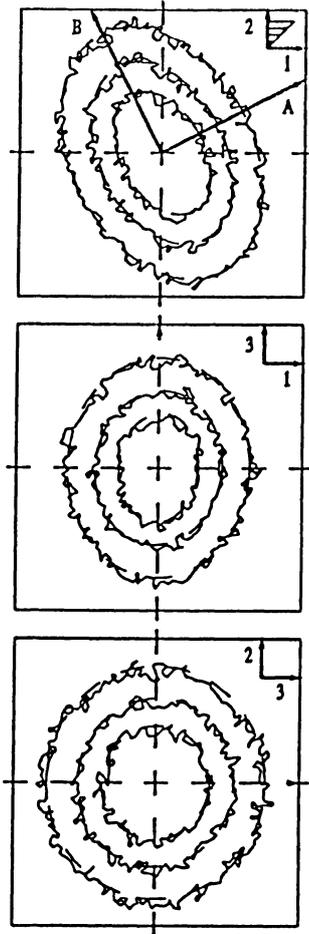


Figure 74: Courbes isointensités de l'échantillon I dans les trois plans principaux du cisaillement

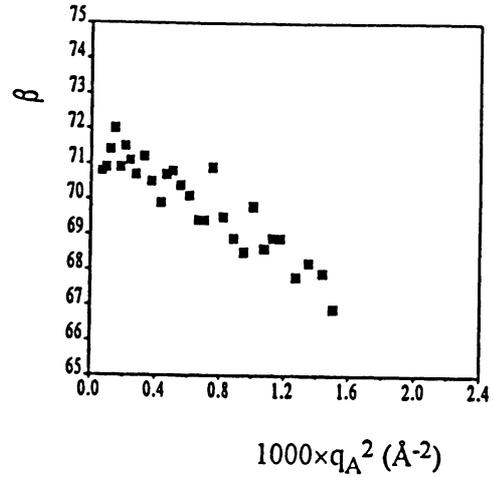


Figure 75: Variation de l'angle β en fonction du carré du vecteur de diffusion dans la direction A

conformation des macromolécules dans un polymère en masse soumis des contraintes externes. Pour l'étude des polymères fondus en écoulement, la 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 73) 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 74 présente un

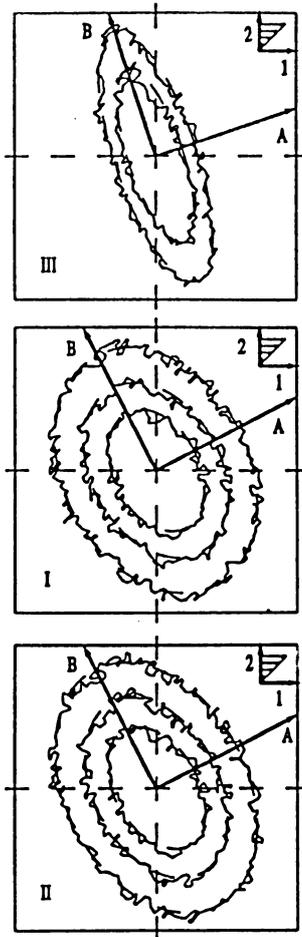


Figure 76: Courbes isointensités dans le plan de cisaillement 1-2 des échantillons I, II et III

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 75 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 ($R_g = 82 \text{Å}$). 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 $R_{g1}^2 = R_g^2 \sin^2 \beta_0 +$

$R_g^2 B \cos^2 \beta_0$. 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 76 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 déformation donnée ($\gamma = 2,8$) est mise en évidence en comparant les échantillons I ($\tau = 5 \times 10^4 \text{Pa}$) et III ($\tau = 2 \times 10^5 \text{Pa}$). 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

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 77). 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

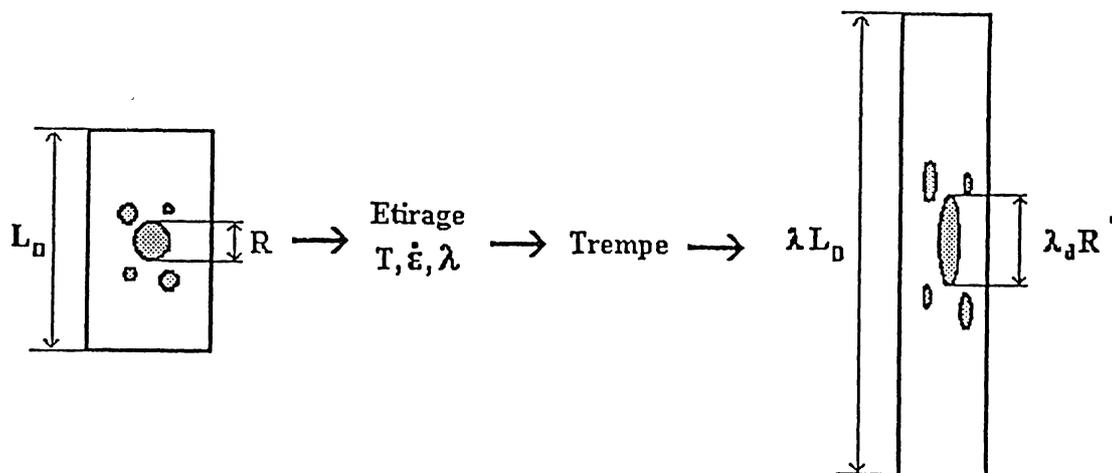


Figure 77: Détermination de l'allongement λ_d des gouttes en fonction de leur rayon initial R après étirage à l'état fondu et trempe

viscoélastiques des phases, d'autre part, en faisant appel pour interpréter les résultats à un modèle d'émulsions viscoélastiques développé par Palierne. 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[206]. 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 78 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 les-

quels le rapport de viscosité p varie entre 0,005 et 13. Pour l'ensemble des résultats de la figure 78, 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 78 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 78 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

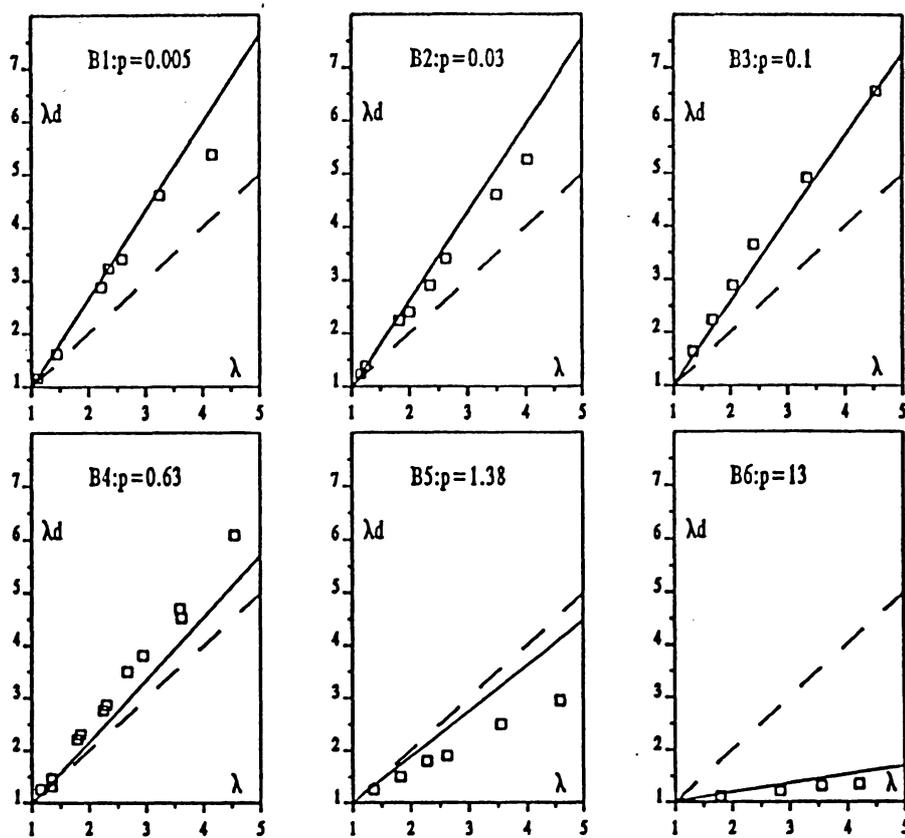


Figure 78: Déformation λ_d des gouttes dispersées en fonction de la déformation λ de l'échantillon pour différents couples matrice/inclusions rapport de viscosité p variable. (\square): valeurs expérimentales. Trait pointillé: déformation affine ($\lambda_d = \lambda$). Trait plein: modèle d'émulsion

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 [429] 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 79), observées pour plusieurs polymères amorphes (PS, PC...), mettent en évidence l'apparition, dans ce domaine

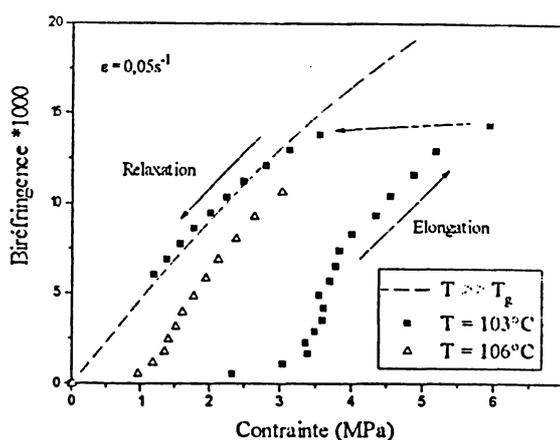


Figure 79: Biréfringence en fonction de la contrainte à différentes températures pour le PS ($T_g = 95^\circ C$)

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 .

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 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 la viscosité de la matière sont difficilement mesurables 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.

J. Terrisse

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

A Annexe : Réflexions sur la recherche future de l'ICS

A.1 Advisory Committee Meeting, Paris

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 to a new laboratory 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.

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 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.

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 just became 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.

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 built at the ICS and another one at one of the ESRF

beamlines at Grenoble combining measurements of forces and molecular structure 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 such as colloidal suspension or semicrystalline polymers. Optical imaging is cheaper than NMR imaging and potentially well suited to study the properties of tissues or to locate tumors. It can also be used to localize crazes in polymeric materials and to visualize flow.

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.

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 and X-ray diffraction.

- The arrival of G. Decher 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 (J.M. Dimeglio).

- 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.

Topics existing at ICS, to be developed

Chemistry

- New methods in polymer synthesis (e.g. living radical polymerization), addition/fragmentation
- Novel organic chemistry of monomers, molecular materials
- Synthesis of polymers with controlled architecture (stars, rings, dendrimers....)
- Functionalized polymers (macro-monomers, iniferters, zwitterionic, mesogenic)
- Functional supermolecular systems, ultrathin films
- Conducting polymers, metal catalysis
- Biodegradable polymers

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

Colloids and interfaces

- Micelles and microemulsions
- Polymerization in microemulsions
- Polymer surfactant interactions
- Adsorption of polymers at interfaces
- Artificial (layered) structures, membranes
- Aggregation, fragmentation and film formation of colloidal latex
- Biomaterials, biocompatibility
- Protein adsorption at surfaces
- Optical transport in random media (colloids, emulsions, foams)

Solid polymers

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

Elaboration and processing of materials

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

Essentially new topics, to be considered

for biological sciences

- Synthetic proteins, synthetic "bio"structures
- Enzymatic polymerization
- Self-replication, artificial molecular motors
- Protein separation by self assembly of proteins and polymers
- Photomolecular devices
- Molecular recognition and self-organization

for medical sciences

- Encapsulation
- Micellar drug delivery systems, nano-particles

for surface sciences

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

for material sciences

- Non-carbon-containing polymers
- Organic - inorganic layer structures
- Structurally complex novel polymers (*ladder poly-*

mers, C₆₀ polymers...)

- Nano-blocks as building units for polymers, nanocomposites
- Composite rubbers, artificial bones
- Smart materials
- Photonics, optical band gaps and localization

for solid state physics

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

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
- Tip-modified Atomic Force Microscopy
- Surface plasmon optics
- Nonlinear and short time optics
- Optical near field microscopy

Computer simulations

A.2 Réunion de réflexion : "Ouverture de l'ICS aux thématiques de la Biologie", Le Kleebach

L'objectif principal de ces 2èmes Journées scientifiques de l'ICS, qui réunissaient l'ensemble des chercheurs du laboratoire et huit personnalités extérieures, au Kleebach les 9 et 10 Mai 1995, était de trouver des éléments de réponse aux questions suivantes :

1. Dans quels domaines d'intérêt biologique des polyméristes (physiciens - physicochimistes - chimistes) peuvent-ils apporter des compétences intéressantes et originales?
2. Dans cette optique, des thèmes à développer se dégagent-ils pour les années à venir?

La réflexion déclenchée par 8 exposés et deux tables-rondes a révélé un certain nombre de facettes sans réelle cohérence et, évidemment, elle n'a pas pu arriver à terme. Les lignes suivantes ne sont donc ni conclusion, ni compte-rendu, mais rappellent quelques points forts de la discussion.

Les exposés de David Bensimon (ENS Paris) sur le peignage moléculaire de l'ADN et de Hermann Gaub (Technische Universität München) sur la reconnaissance moléculaire avec des molécules isolées, ont bien illustré le développement de nouvelles méthodes physiques fines de manipulation et d'observation moléculaire combinées à une chimie fine et sélective d'adhésion aux surfaces, développées actuellement par les biophysiciens et biologistes. Finies, d'une certaine manière, les observations dans l'espace réciproque moyennant sur des valeurs macroscopiques. Rien de ce qui se fait déjà sur des macromolécules biologiques ne pourra se faire sur des macromolécules synthétiques, vu la robustesse et la variabilité de ces dernières. L'exposé de M. Maaloum a montré qu'il est tout-à-fait possible de tirer sur quelques chaînes de polymères greffées à une surface, de les arracher en mesurant la force nécessaire, en utilisant une bille colloïdale collée sur la pointe d'un AFM. Alternativement, les forces en gradient optique ou magnétique peuvent être exploitées. J. Prost (Institut Curie, Paris) a insisté, entre autres, sur la possibilité d'utiliser ce genre de forces appliquées astucieusement en modulation spatio-temporelle au fonctionnement de nano-moteurs, même en présence du fort mouvement Brownien existant à l'échelle moléculaire. Peut-on imaginer ainsi un muscle synthétique qui "fonctionne"? L'illustration peut-être la plus extrême et la plus différente méthodologiquement de l'art des biophysiciens et biologistes pour manipuler et transformer quasiment sur mesure et sélectivement des objets complexes tels que des cellules, a été donnée par Jean-Paul Behr (Laboratoire de Chimie Bioorganique, Strasbourg) dans son exposé sur la thérapie génique et le transfert des gènes *in vitro*.

Jean Sturm (ICS), que nous remercions pour

l'organisation et l'accueil au Centre d'Art Polyphonique d'Alsace du Kleebach, a résumé les progrès récents en électrophorèse sur gel et en capillaire, étude déjà bien développée à l'ICS au niveau des processus d'orientation et de transport des chaînes grâce aux expériences de biréfringence et de photoblanchiment de fluorescence.

Les exposés de Pierre Schaaf (ICS) (Adsorption de protéines globulaires) et de Pierre Bongrand (INSERM, Marseille, Adhésion de cellules ou organismes vivants sur des surfaces) ont clairement montré la complexité, la sélectivité et la richesse des phénomènes dynamiques rencontrés lorsque différentes espèces macromoléculaires entrent en contact (concurrentiel) avec une surface. L'intérêt de ces études pour rendre des matériaux polymériques biocompatibles est évident, et de plus, suivant ces concepts, la réalisation de surfaces se reconnaissant est possible, notamment grâce aux techniques de dépôt de couches macromoléculaires ultrafines et hautement spécifiques sur mesure (G. Decher).

Un dernier grand thème, très peu traité à l'heure actuelle au laboratoire, concerne l'environnement. Après un bref exposé de J. Marchal (ICS), P. Bischoff et D. Weltin (Laboratoire d'Immunologie Cellulaire, Strasbourg) sur la mort cellulaire provoquée par radiations ionisantes, les synthèses et modifications de polymères par catalyse enzymatique (Mme Brigodiot, Université Paris VI) et, un peu corollairement, les possibilités actuelles et futures de synthèse de polymères biodégradables ont été largement discutées. Compte tenu de l'importance de l'enjeu écologique et économique et du développement rapide de la recherche en la matière à l'étranger (USA,

Japon...), cette thématique devrait se développer naturellement au laboratoire, même si les issues restent assez incertaines.

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. SADOUD: 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 latices 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. *Analysis, 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. *Analysis, 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-phtalocyanine 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. Meh-ring & 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. KRUGER, 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. MAALOU, 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. RAHARIMIHAMINA & 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.-J. ANDRÉ: Physique élémentaire du transport dans les milieux organiques. Applications aux polymères conducteurs. dans G.F.P. 9 "Propriétés Electriques des Polymères et Applications", 63-86 (1993)
- [146] 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)
- [147] J.L. BARRAT & J.F. JOANNY: Persistence length of polyelectrolyte chains. *Europhys. Lett.* 24, 333-338 (1993)
- [148] 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)
- [149] 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)
- [150] A. BENKHIRA: "Etude des Propriétés Thermodynamiques du Poly(1-3-Dioxolane) en Solution Aqueuse". Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, Juin 1993.
- [151] M. BENMOUNA, R. BORSALI & H. BENOIT: Static scattering from cyclic copolymers in solution. *J. Phys. II France* 3, 1041-1047 (1993)
- [152] H. BENOIT: On the scattering by polymers and copolymers at high angles. *Makromol. Chem. - Macromol. Symp.* 76, 155-161 (1993)

- [153] 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)
- [154] 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)
- [155] W. BINANA-LIMBÉLÉ, F. CLOUET, J. FRANÇOIS Hydrophobically end-capped polyoxyethyleneoxide. 3. Interactions with sodium dodecylsulphate. *Colloid Polym. Sci.* 271, 748, 1993.
- [156] 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)
- [157] 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)
- [158] 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)
- [159] U. BUCHHOLZ, P. LUTZ, M. KUNZ & W. BURCHARD : Electron microscopy on highly branched polystyrene star-shaped polymers. *Makromol. Chem.* 194, 1371-1376 (1993)
- [160] S.J. CANDAU, P. HEBRAUD, V. SCHMITT, F. LEQUEUX, F. KERN & R. ZANA : Rheological behavior of worm-like micelles: effect of electrostatic interactions. *Il Nuovo Cimento* 16 D, 1401-1410 (1994)
- [161] J.M. CATALA & J. BROSSAS : Synthesis and fire retardant properties of vinylic polymers bearing phosphonated groups. *Makromol. Chem.- Macromol. Symp.* 74, 147-153 (1993)
- [162] J.M. CATALA & J. BROSSAS : Synthesis of fire retardant polymers without halogens. *Progr. Org. Coatings* 22, 69-82 (1993)
- [163] 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)
- [164] L. CHEN & G.H. HU : Application of a statistical theory to residence time distribution. *AIChE. J.* 39, 1558-1562 (1993)
- [165] L. CHEN, G.H. HU & J.T. LINDT : Chemical reaction acceleration in boiling polymer solutions. *AIChE. J.* 39, 653- 662 (1993)
- [166] L. CHEN, Z. PAN & G.H. HU : Residence time distribution in screw extruders. *AIChE J.* 39, 1455-1464 (1993)
- [167] 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)
- [168] 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)
- [169] 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)
- [170] D. COCHIN, R. ZANA & F. CANDAU : Photopolymerization of micelle-forming monomers. 2. Kinetic study and mechanism. *Macromolecules* 26, 5765-5771 (1993)
- [171] J.M. CORPART & F. CANDAU : Aqueous solution properties of ampholytic copolymers prepared in microemulsions. *Macromolecules* 26, 1333-1343 (1993)
- [172] J.M. CORPART & F. CANDAU : Formulation and polymerization of microemulsions containing a mixture of cationic and anionic monomers. *Colloid Polym. Sci.* 271, 1055, 1993.
- [173] J.M. CORPART, J. SELB & F. CANDAU : Characterization of high charge density ampholytic copolymers prepared by microemulsion polymerization. *Polymer* 34, 3873-3886 (1993)

- [174] 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)
- [175] 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)
- [176] L. DANICHER & Ph. GRAMAIN: Preparation of polystyrene-co-divinylbenzene microspheres with controlled sizes by polymerization of stabilized microdispersions. *React. Polym.* 20, 111-121 (1993)
- [177] J. DAYANTIS: Marian Smoluchowski - Fin de la traversée du désert pour un grand thermodynamicien? *L'Actualité Chimique* 1, 85-87 (1993)
- [178] 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)
- [179] J. DAYANTIS: Quelques arguments en faveur de l'approche Boltzmannienne classique du problème de l'irréversibilité en physique. dans "Courants, Amers, Ecueils en Microphysique", Recueil du centenaire de Louis de Broglie, Fondation Louis de Broglie, Paris, 119-130 (1993)
- [180] J. DAYANTIS: Carnot, Clapeyron, et la théorie du calorique au dix-neuvième siècle. *Revue des Questions Scientifiques* 164, 105-130 (1993)
- [181] J. DAYANTIS: Marian Smoluchowski, rappels sur la vie et l'oeuvre d'un grand physicien. *Annales de la Fondation Louis de Broglie* 18, 313-325 (1993)
- [182] G. DECHER, M. HONIG, J. REIBEL, I. VOIGT-MARTIN, A. DITRICH, H. POTHES, H. RINGSDORF & R. ZENTEL: Freely-suspended and transferred freely-suspended films of polymeric liquid crystals. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 97, 1386-1394 (1993)
- [183] 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)
- [184] F. DOBLER, M. LAMBLA & Y. HOLL: Coalescence mechanisms of polymer colloids. *Prog. Colloid Polym. Sci.* 93, 51-52 (1993)
- [185] 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)
- [186] F. ERBACHER, R. LENKE & G. MARET: Multiple light scattering in magneto-optically active media. *Europhys. Lett.* 21, 551 (1993)
- [187] 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
- [188] 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)
- [189] 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)
- [190] 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)
- [191] 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)
- [192] 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)

- [193] 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)
- [194] 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)
- [195] B. FRANÇOIS: Les polymères conducteurs. Synthèse et dopage par voie chimique. dans G.F.P. 9 "Propriétés Electriques des Polymères et Applications", 87-112 (1993)
- [196] B. FRANÇOIS & T. OLINGA: Polystyrene-polythiophene block copolymers (PS-PT) synthesis, characterization and doping. *Synth. Met.* 55-57, 3489-3494 (1993)
- [197] H. FREY, G.J.J. OUT, M. MOLLER, D. GRESZTA & K. MATYJASZEWSKI: Synthesis and properties of poly[bis(γ -ethoxypropyl)silylene]. *Macromolecules* 26, 6231-6236 (1993)
- [198] 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)
- [199] G. FRIEDMANN & J. BROSSAS: Synthèse de membranes perméables à l'oxygène: influence de la teneur en silicium. *Eur. Polym. J.* 29, 1463-1465 (1993)
- [200] G. FRIEDMANN, P. SPERRY & J. BROSSAS: Matrices rigides perméables à l'oxygène: application aux lentilles de contact. *Eur. Polym. J.* 29, 1197-1203 (1993)
- [201] M. GALIN, A. CHAPOTON & J.C. GALIN: Dielectric increments, intercharge distances and conformation of quaternary ammonioalkylsulfonates and alkoxydicyanoethenolates in aqueous and trifluoroethanol solutions. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 545-553 (1993)
- [202] M. GALIN & J.C. GALIN: Hydration of poly(pyridiniumsulfonatopropyl betaines). *Makromol. Chem.* 194, 3479-3491 (1993)
- [203] M. GALIN, A. MATHIS & J.C. GALIN: Statistical n-butyl acrylate-(sulfopropyl) ammonium betaine copolymers. 5. Plasticization studies. *Macromolecules* 26, 4919-4927 (1993)
- [204] 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)
- [205] 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.
- [206] 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)
- [207] 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
- [208] W. GRAUPNER, G. LEISING, W. FISCHER, F. STELZER, D. REIBEL & C. MATHIS: Photoinduced absorption in polyacetylene-polynabernene and polyacetylene-polystyrene block copolymers. *Synth. Met.* 55-57, 43-49 (1993)
- [209] 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)
- [210] 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)
- [211] 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)

- [212] 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)
- [213] 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)
- [214] A. HILL, F. CANDAU & J. SELB: Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: influence of the method of synthesis. *Macromolecules* 26, 4521-4532 (1993)
- [215] 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)
- [216] 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)
- [217] 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)
- [218] 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)
- [219] D. IZZO & C. MARQUES: Formation of micelles of diblock and triblock copolymers in a selective solvent. *Macromolecules*, 26, 7189-7194 (1993)
- [220] A. JOHNER & J.F. JOANNY: Dynamics of polymeric brushes: End exchange and bridging kinetics. *J. Chem. Phys.* 98, 1647-1658 (1993)
- [221] A. JOHNER, J.F. JOANNY & M. RUBINSTEIN: Chain statistics in adsorbed polymer solutions. *Europhys. Lett.* 22, 591-596 (1993)
- [222] 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)
- [223] E. KIENZT, L. DANICHER, M. LAMBLA & Y. HOLL: Distribution of surfactants in poly(2-ethyl hexyl methacrylate) latexes. *Polym. Int.* 31, 297-304 (1993)
- [224] E. KIENZT & Y. HOLL: Distribution of surfactants in latex films. *Colloids and Surfaces A78*, 255-270 (1993)
- [225] 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)
- [226] G.J.M. KOPER & P. SCHAAF: A scanning-angle reflectometry study of surfaces covered with latex particles. *Europhys. Lett.* 22, 543-548 (1993)
- [227] 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
- [228] J.K. KRUGER, 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)
- [229] 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)
- [230] 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)

- [231] 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)
- [232] M. LAMBLA & M. SEADAN: Reactive blending of polymers by interfacial free-radical grafting. *Makromol. Chem. - Macromol. Symp.* 69, 99-123 (1993)
- [233] S. LEFRANT, E. MULAZZI & C. MATHIS: Alkali-doped $(CH)_x$ and derivate systems: resonant Raman scattering experimental spectra and theoretical analysis. *Synth. Met.* 55-57, 570-575 (1993)
- [234] S. LEFRANT, J. P. BUISSON, P. BERNIER, J.M. LAMBERT, A. ZAHAB & C. MATHIS: Raman spectra of 13C-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
- [235] N. LEHSAINI, J. FRANÇOIS & G. WEILL: Anisotropic light scattering study of the physical gelation of atactic polystyrene in carbon disulfid. *Macromolecules* 26, 7333 (1993)
- [236] R.LENKE & G.MARET: Affecting weak light localization by strong magnetic fields. *Physica Scripta*, T49, 605 (1993)
- [237] 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)
- [238] B. LOTZ: Asymmetries and chirality in polyolefin crystal structure and morphology. In "Crystallization of Polymers", Ed M. Dosière (1993), vol. 405, pp. 17-23
- [239] B. LOTZ & J.C. WITTMANN: Orientation of crystalline polymers by non-classical means. *Makromol. Chem. - Macromol. Symp.* 69, 165-175 (1993)
- [240] 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
- [241] A.J. LOVINGER, B. LOTZ, D.D. DAVIS & F.J. PADDEN, Jr.: Structure and defects in fully syndiotactic polypropylene. *Macromolecules* 26, 3494-3503 (1993)
- [242] J. MA, V.B. CAJIPE, Q. ZHU, J.E. FISCHER, C. MATHIS & B.M. POWELL: Broken symmetry interchain packing in lithium-doped polyacetylene: a combined X-ray/neutron diffraction study. *Solid State Communications* 85, 779-781 (1993)
- [243] M. MAALOU, D. AUSSERRE, D. CHATENAY & Y. GALLOT: Spinodal-decomposition-like patterns via metastable state relaxation. *Phys. Rev. Lett.* 70, 2577-2580 (1993)
- [244] 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)
- [245] J.F. MARKO, A. JOHNER & C. MARQUES: Grafted polymers under the influence of external fields. *J. Chem. Phys.* 99, 8142- 8153 (1993)
- [246] C. MARQUES: Fluctuation effects in the ordering of thin diblock copolymer films. *Phys. Rev. Lett.* 70, 1351-1351 (1993)
- [247] C. MARQUES, M.S. TURNER & M.E. CATES: End-evaporation kinetics in living-polymer systems. *J. Chem. Phys.* 99, 7260-7266 (1993)
- [248] 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)
- [249] K. MATYJASZEWSKI: Criteria for living systems with a special emphasis on living cationic polymerization of alkenes. *J. Polym. Sci.: Part A - Polym. Chem.* 31, 995-999 (1993)

- [250] 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)
- [251] 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
- [252] 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)
- [253] 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)
- [254] 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)
- [255] 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)
- [256] 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)
- [257] R. MULLER, J.J. PESCE & C. PICOT : Chain conformation in sheared polymer melts as revealed by SANS. *Macromolecules* 26, 320-329 (1993)
- [258] 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)
- [259] L. OUALI & E. PEFFERKORN : Polymer induced stabilization of colloids mechanism and kinetics. *J. Colloid Interface Sci.* 161, 237-246 (1993)
- [260] N. PARIZEL, G. MEYER & G. WEILL : Nuclear magnetic resonance lineshape studies of interpenetrating polymer networks. *Polymer* 34, 2495-2502 (1993)
- [261] 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)
- [262] 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)
- [263] 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)
- [264] R. POPIELARZ & G. CLOUET : Synthesis and initiation/transfer properties of carbamoyl disulfides. *Makromol. Chem.* 194, 2897-2906 (1993)
- [265] T. RADEVA, I. PETKANCHIN & R. VAROQUI : Electrical and hydrodynamic properties of colloid-polymer surface layers investigated by electro-optics. *Langmuir* 9, 170-176 (1993)
- [266] 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, 91-93 (1993)
- [267] E. RAPHAEL & J.F. JOANNY : Contact line elasticity of a completely wetting liquid rising on a wall. *Europhys. Lett.* 21, 483-488 (1993)

- [268] D. REIBEL, R. NUFFER & C. MATHIS: Doped and undoped soluble block copolymers polystyrene-polyacetylene. *Synth. Met.* 55-57, 791-796 (1993)
- [269] 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)
- [270] 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)
- [271] D. REIN, P. REMPP & P. LUTZ: Recent developments in the field of star-shaped polymers. *Makromol. Chem. - Macromol. Symp.* 67, 237-249 (1993)
- [272] 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)
- [273] 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)
- [274] 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)
- [275] 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)
- [276] 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)
- [277] D. SARAZIN, J. FRANÇOIS, C. ROQUETA & G. FLECHE: Aqueous size exclusion chromatography of hydroxyethyl-amylopectin. *Carbohydrate Polymers* 21, 29-38 (1993)
- [278] V. SCHMITT, F. LEQUEUX & C. MARQUES: Confinement of dilute solutions of living polymers. *J. Phys. II France* 3, 891-902 (1993)
- [279] V. SCHMITT, F. LEQUEUX & C. MARQUES: Critère de stabilité pour les fluides à paramètre d'ordre couplé avec l'écoulement. *Les Cahiers de Rhéologie* 11, 343- (1993)
- [280] M. SEADAN, D. GRAEBLING & M. LAMBLA: Polyolefin-polyamide blends by reactive extrusion. *Polym. Networks Blends* 3, 115-124 (1993)
- [281] 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)
- [282] 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)
- [283] 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)
- [284] P. SENS, C. MARQUES & J.F. JOANNY: Hydrodynamic modes of viscoelastic soap films. *Langmuir* 9, 3212-3218 (1993)
- [285] 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)
- [286] 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)

- [287] 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)
- [288] S. STOLL & E. PEFFERKORN: Kinetics of heterocoagulation. *J. Colloid Interface Sci.* 160, 149-157 (1993)
- [289] 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)
- [290] 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)
- [291] 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)
- [292] Ph. TUREK: Spin correlations in organic radical magnets. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 233, 191-207 (1993)
- [293] M.S. TURNER & J.F. JOANNY: Static properties of polysoaps in dilute solution. *J. Phys. Chem.* 97, 4825-4831 (1993)
- [294] M.S. TURNER, C. MARQUES & M.E. CATES: Dynamics of wormlike micelles: The "bond-interchange" reaction scheme. *Langmuir* 9, 695-701 (1993)
- [295] S. VALIC, B. RAKVIN, F. RANOGAJEC, Z. VEKSLI & Z. GRUBISIC-GALLOT: Study of irradiated polymers using double-modulation electron spin resonance and size exclusion chromatography. *Polymer* 34, 2929-2933 (1993)
- [296] R. VAROQUI: Structure of weakly charged polyelectrolytes at a solid-liquid interface. *J. Phys. II France* 3, 1097-1108 (1993)
- [297] R. VAROQUI: Conformation and stability of weakly charged polyelectrolytes at a solid liquid interface. *Polym. Prepr.* 34, 1022-1023 (1993)
- [298] 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)
- [299] 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)
- [300] 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)
- [301] H. WACHTEL, J.C. WITTMANN, B. LOTZ & J.J. ANDRÉ: Polymorphism of lithium phthalocyanine thin films. *Synth. Metals* 61, 139-142 (1993)
- [302] 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)
- [303] 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, D,cembre 1993 (soutenance à huis clos)
- [304] 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)
- [305] J. WITTMER & J.F. JOANNY: Charged diblock copolymers at interfaces. *Macromolecules* 26, 2691-2697 (1993)

- [306] J. WITTMER, A. JOHNER & J.F. JOANNY: Random and alternating polyampholytes. *Europhys. Lett.* 24, 263-268 (1993)
- [307] 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)
- [308] F. YAN, Ph. DÉJARDIN, A. SCHMITT & Ch. PUSINERI: Electrochemical characterization of a hemodialysis membrane. *J. Phys. Chem.* 97, 3824-3828 (1993)
- [309] 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
- [310] R. ZANA: Dynamics of amphiphile organized assemblies in solution. *Polym. Mat. Sci. Eng.* 69, 124-125 (1993)
- [311] R. ZANA & M. ELJEBARI: Fluorescence probing investigation of the self-association of alcohols in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* 97, 11134-11136 (1993)
- [312] R. ZANA, A. KAPLUN & Y. TALMON: Microstructural aspects of polysoap/sodium dodecylsulfate interactions. *Langmuir* 9, 1948-1950 (1993)
- [313] R. ZANA & Y. TALMON: Dependence of aggregate morphology on structure of dimeric surfactants. *Nature* 362, 228-230 (1993)
- [314] 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)
- [315] 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)
- [316] 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 —
- [317] O. ANTHONY & R. ZANA: Fluorescence investigation of the binding of pyrene to hydrophobic microdomains in aqueous solutions of polysoaps. *Macromolecules* 27, 3885-3891 (1994)
- [318] O. ANTHONY & R. ZANA: Effect of temperature on the interactions between neutral polymers and ionic and nonionic surfactants in aqueous solutions. *Langmuir* 10, 4048-4052 (1994)
- [319] M. AXELOS, M. DEBATTY & J. FRANÇOIS: Phase diagrams of the aqueous solutions of polycarboxylates in the presence of multivalent cations. *Macromolecules* 27, 6594-6602 (1994)
- [320] V. BALL, P. HUETZ, A. ELAISSARI, J.-P. CAZENAVE, J.-C. VOEGEL & P. SCHAAF: Kinetics of exchange processes in the adsorption of proteins on solid surfaces. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 91, 7330-7334 (1994)
- [321] J.-M. BARBE, Ph. RICHARD, M.A. ANKAULOO, C. LECOMTE, P. PETIT & R. GUILARD: Electrocrystallization and X-ray structure of a new porphycene-based material, $[Ni(OMPc)]_{2.5}(BF_4)_2 \cdot C_{10}H_7Cl$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 24, 2757-2758 (1994)
- [322] J.L. BARRAT & J.F. JOANNY: Interacting rigid polyelectrolytes. *J. Phys. II France* 4, 1089-1102 (1994)
- [323] J. BASTIDE, F. BOUÉ, E. MENDES, A. HAKIKI, A. RAMZI & J. HERZ: Swelling and uniaxial extension of polymer gels as seen by small angle neutron scattering, in "Soft Order in Physical Systems", Y. Rabin & R. Bruinsma, eds., Plenum Press, New York, 99-102 (1994)
- [324] 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)

- [325] A. BENKHIRA, E. FRANTA & J. FRANÇOIS: Conformation of the poly(1-3-dioxolane) in dilute and semi-dilute solutions. *Macromolecules* 27, 3963-3972 (1994)
- [326] A. BENKHIRA, E. FRANTA & J. FRANÇOIS: Interactions of Poly(1-3-Dioxolane) with sodium dodecylsulphate. *J. Colloid Interface Sci.* 164, 428 (1994)
- [327] H. BENOIT, J.-F. JOANNY, B. HAMMOUDA & M. KOSMAS: Large angle neutron scattering by networks. *Proceedings of the ACS, Division of Polymeric Materials: Science and Engineering, Fall Meeting Washington, 71, 690-691 (1994)*
- [328] H. BENOIT, M. BENMOUNA, R. BORSALI & M. RINAUDO: Dynamic scattering properties of branched polymers in the high-wave vector region. *J. Polym. Sci. : Part B - Polym. Phys.* 32, 1745-1748 (1994)
- [329] H. BENOIT, M. KOSMAS & G. HADZIIOANNOU: Scattering by branched polymers and networks at high scattering vectors. *Polymer Preprints* 35, 175 (1994)
- [330] D. BICOUT & G. MARET: Multiple light scattering in Taylor-Couette flow. *Physica A* 210, 87-112 (1994)
- [331] 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.
- [332] T. BOHOSSIAN, G. DELMAS & H. BENOIT: Characterization of the molecular weight distribution of polypropylene and polyethylene by turbidity at the lower critical solution temperature. *Canadian J. of Chemistry* 72, 390-397 (1994)
- [333] J. BONET-AVALOS, A. JOHNER & J.-F. JOANNY: Bridging by adsorbed polymer between two surfaces. *J. Chem. Phys.* 101, 9181-9194 (1994)
- [334] N. BOUDENNE, J. FRANÇOIS & M. BENMOUNA: Conformation of weakly charged polyelectrolytes. *C.R. Acad. Sci. Paris* 319, série II, 507-511 (1994)
- [335] A. BRULET, F. BOUÉ, P. KELLER, P. DAVIDSON, C. STRAZIELLE & J.P. COTTON: SANS study of deformation and relaxation of a comb-like liquid crystal polymer in the nematic phase. *J. Phys. II France*, 4, 1033-1048 (1994)
- [336] V. CABUIL, N. HOCHART, R. PERZYNSKI & P.J. LUTZ: Synthesis of cyclohexane magnetic fluids through adsorption of end-functionalized polymers on magnetic particles. *Progr. Colloid Polym. Sci.* 97, 71-74 (1994)
- [337] V. CABUIL, R. PERZYNSKI & J. BASTIDE: Phase separation induced in cyclohexane magnetic fluids by addition of polymers. *Progr. Colloid Polym. Sci.* 97, 75-79 (1994)
- [338] F. CANDAU: Formulation de microémulsions polymérisables à base d'acrylamide. *Cahiers "Formulation et Formation" Sté Française de Chimie* 4, 91-112 (1994)
- [339] F. CANDAU, S. BIGGS, A. HILL & J. SELB: Synthesis, structure and properties of hydrophobically associating polymers. *Prog. Org. Coat.* 24, 1-4, 11 (1994)
- [340] Y. CHARLIER, P. GODARD, D. DAOUST & C. STRAZIELLE: Molecular mass determination and dilute solution properties of polyether from bisphenols and 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone. *Macromolecules* 27, 3604-3610 (1994)
- [341] L. CHEN, G.H. HU & J.T. LINDT: Devolatilization of polymer solutions. *International Polymer Processing*, 9, 26 (1994)
- [342] J. CIRUJEDA, E. HERNANDEZ, C. ROVIRA, Ph. TUREK & J. VECIANA: New organic magnetic materials. The use of hydrogen bonds as a crystalline design element of organic molecular solids with intermolecular ferromagnetic interactions. in "New Organic Materials" G. Seoane & N. Martin, eds., Universidad Complutense, (Madrid, 1994), 262-272.

- [343] 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, 329-361 (1994) et in "Plasma Surface Modification of Polymers : Relevance to Adhesion", M. Strobel, C.S. Lyons & K.L. Mittal, eds., VSP, Zeist, The Netherlands, 65-97 (1994)
- [344] 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.: Part A - Polym. Chem.* 32, 2687-2697 (1994)
- [345] 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* 27, 5972-5978 (1994)
- [346] D. DANINO, A. KAPLUN, Y. TALMON & R. ZANA : Cryo-TEM investigations of unusual amphiphilic systems in relation to their rheological properties. n to their rheological properties. in "Structure and Flow in Surfactant Solutions" - ACS Symposium Series 578, Washington, DC, 105-119 (1994)
- [347] 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 dérivation chimique. Caractérisation moléculaire du (HTX) en solution dans l'acide sulfurique concentré. *Macromol. Chem. Phys.* 195, 329 (1994)
- [348] D. DAOUST, P. GODARD, J. DEVAUX, R. LEGRAS & C. STRAZIELLE : Chemical modification of poly(ether ether ketone) for size exclusion chromatography at room temperature: 1. Absolute molecular-mass determination for sulfonated PEEK. *Polymer* 35, 5491-5497 (1994)
- [349] D. DAOUST, P. GODARD, J. DEVAUX, R. LEGRAS & C. STRAZIELLE : Chemical modification of poly(ether ether ketone) for size exclusion chromatography at room temperature: 2. On the reliability of the derivatization procedure for PEEK molecular-mass determination Ñ application to PEEKÑcarbon fibre composite. *Polymer* 35, 5498-5503 (1994)
- [350] J. DAYANTIS et J.-F. PALIERNE : Scaling exponents of the self-avoiding-walk-problem in three dimensions. *Phys. Rev. B* 49, 3217-3225 (1994)
- [351] G. DECHER, B. LEHR, K. LOWACK, Y. LVOV & J. SCHMITT : New nanocomposite films for biosensors : layer-by-layer adsorbed films of polyelectrolytes, proteins or DNA. *Biosensors and Bioelectronics* 9, 677-684 (1994)
- [352] Ph. DÉJARDIN, M.T. LE, J. WITTMER & A. JOHNER : Adsorption rate in the convectionÑdiffusion model. *Langmuir* 10, 3898-3901 (1994)
- [353] 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.* 38, 1705-1720 (1994)
- [354] S.N. DERROUGH, J.-M. WIDMAIER & G.C. MEYER : Kinetics of styrene uptake by a polyurethane network during the formation of interpenetrating polymer networks. *Macromol. Symp.* 84, 333-340 (1994)
- [355] F. DOBLER, S. AFFROSSMAN & Y. HOLL : Surface analysis of model latex particles. *Colloids & Surfaces A* 89, 23-25 (1994)
- [356] 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. B* 50, 201-208 (1994)
- [357] J. FRANÇOIS : Association in water of model hydrophobically end-capped polyethyleneoxide. *Prog. Org. Coat. Elsevier*, 24, 67 (1994)
- [358] A.É. FEIGENBAUM, J. BOUQUANT, V.J. DUCRUET, J. EHRET-HENRY, D.L. MARQUÉ, A.M. RIQUET, D. SCHOLLER & J.C. WITTMANN : Guidelines of the Commission of the European Communities: a challenge for the control of packaging. *Food Additives and Contaminants* 11, 141-154 (1994)

- [359] B. FILLON, A. THIERRY, B. LOTZ & J.C. WITTMANN: Efficiency scale for polymer nucleating agents. *J. Therm. Anal.* 42, 721-731 (1994)
- [360] B. FRANÇOIS, M. RAWISO & G. WIDAWSKI: Honeycomblike polymeric membranes designed. *Condensed Matter News* 3, 3-4 (1994)
- [361] J. FRANÇOIS: Association in water of model hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide). *Progress in Organic Coatings* 24, 67-79 (1994)
- [362] E. FRANTA, P. LUTZ, L. REIBEL, N. SAHLI, S. OULD KADA & M. BELBACHIR: Functionalization of poly(1,3-dioxolane). *Macromol. Symp.* 85, 167-174 (1994)
- [363] M. FRINDI, B. MICHELS & R. ZANA: Ultrasonic absorption studies of surfactant exchange between micelles and the bulk phase in aqueous micellar solutions of amphoteric surfactants. *J. Phys. Chem.* 98, 6607-6611 (1994)
- [364] 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)
- [365] 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)
- [366] C. GINGREAU & J.C. GALIN: N-butyl acrylate zwitterionomers of the ammonio-ethoxydicyanoethenolate Type. 1-Synthesis. *Polymer* 35 4669-4677 (1994)
- [367] D. GRAEBLING & P. BATAILLE: Polypropylene/polyhydroxybutyrate blends: preparation of a grafted copolymer and its use as surface-active agent. *Polym.- Plastic Technol. Eng.* 33, 341-356 (1994)
- [368] 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)
- [369] 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)
- [370] J.-M. GUENET, A. MENELLE, V. SCHAFFHAUSER, P. TERECH & A. THIERRY: Isotactic polystyrene/cis-decaline mixtures: phase diagram and molecular structures. *Colloid Polym. Sci.* 272, 36-47 (1994)
- [371] R. GUERRERO SANTOS, Ph.R. CHAUMONT, J.E. HERZ & G.J. BEINERT: Radical polymerization of styrene initiated by benzopinacolates: kinetics and comments concerning the reaction mechanism. *Eur. Polym. J.* 30, 851-861 (1994)
- [372] 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, 1105-1113 (1994)
- [373] C. HAUBTMANN, D. LELIÈVRE & J.J. ANDRÉ: Etude par RPE des couplages inter- et intramoléculaires dans des complexes métallo-organiques mésogènes. *J. Chimie Phys.* 91, 741-747 (1994)
- [374] C. HAUBTMANN: "Magnétisme de complexes métalliques en phases désordonnées." Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1994)
- [375] X.W. HE, J.-M. WIDMAIER, J.E. HERZ & G.C. MEYER: Progress in in-situ sequential polydimethylsiloxane/poly(methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks. in "Advances in Interpenetrating Polymer Networks - vol. IV", D. Klemperer & K.C. Frisch, eds., Technomic Publishing Co., Lancaster PA, 321-356 (1994)
- [376] J.S. HIGGINS & H. BENOIT: Polymers and neutron scattering. (Oxford Series on Neutron Scattering in Condensed Matter) Oxford University Press, 436 p. (1994)

- [377] G.-H. HU & M. LAMBLA : Catalysis and reactivity of the transesterification of ethylene and alkyl acrylate copolymers in solution and in the melt. *Polymer* 35, 3082-3090 (1994)
- [378] C. HUGUENARD, A.ELAISSARI & E.PEFFERKORN : Surface area exclusion chromatography of diblock copolymers. *Polym. Preprint* 35 (1), 643-644 (1994)
- [379] C. HUGUENARD, A.ELAISSARI & E.PEFFERKORN : Surface exclusion chromatography of diblock copolymers from micellar solutions. *Macromolecules* 27, 5277-5284 (1994)
- [380] C. HUGUENARD & E.PEFFERKORN : Rate of adsorption of diblock copolymers on solid-liquid interfaces from micellar solutions. *Macromolecules* 27, 5271-5276 (1994)
- [381] D. HUNKELER, F. CANDAU, C. PICHOT, A.E. HAMIELEC, T.Y. XIE, J. BARTON, V. VASKOVA, J. GUILLOT, M.V. DIMONIE, K.H. REICHERT : Heterophase polymerizations: a physical and kinetic comparison and categorization. *Adv. Polym. Sci.* 112, 115-133 (1994)
- [382] A. IKKER, Y. FRÈRE, P. MASSON & Ph.GRAMAIN : Synthesis of side-chain liquid-crystalline polysalts with poly(methyl siloxane)backbone. *Macromol. Chem. Phys.* 195, 3799-3811 (1994)
- [383] 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.* 100, 2170-2181 (1994)
- [384] A. JAECKEL & J. DAYANTIS : Statistics of confined self-avoiding walks. Part I: chain dimensions and concentration profiles. *J. Phys. A: Math. Gen.* 27, 2653-2667 (1994)
- [385] A. JAECKEL & J. DAYANTIS : Statistics of confined self-avoiding walks. Part II. Entropy and pressure of confinement. *J. Phys. A: Math. Gen.* 27, 7719-7731 (1994)
- [386] J.F. JOANNY : Adsorption of a polyampholyte chain. *J. Phys. II France* 4, 1281-1288 (1994)
- [387] J.F. JOANNY, A. JOHNER & M.RUBINSTEIN : Loop statistics in adsorbed polymer solutions. *Colloid & Surfaces A* 86, 133-136 (1994)
- [388] A. JOHNER, H. BENOIT & J.-F. JOANNY : Structure factor of a self-avoiding polymer chain at high momentum transfer. *Macromol. Theory and Simulations* 4, 45-51 (1994)
- [389] 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 A* 87, 177-185 (1994)
- [390] D. JUHUÉ : "Etude de l'Interdiffusion des Chaines de PolymSres dans les Films de Latex Acryliques par Transfert d'Energie de Fluorescence et de la Topographie des Films par Microscopie à Force Atomique". Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, Février 1994
- [391] D. JUHUÉ & J. LANG : Latex film formation in the presence of organic solvents. *Macromolecules* 27, 695-701 (1994)
- [392] D. JUHUÉ & J. LANG : Formation de films de latex: Peut-on éviter les agents filmifiants en utilisant des latex coeur-écorce? *Double Liaison-Physique et Chimie des Peintures et Adhésifs*, 464-465, 9-17 (1994)
- [393] 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.* 98, 6785-6789 (1994)
- [394] N. KAMENKA, A. KAPLUN, Y. TALMON & R. ZANA : Interactions between polysoaps and surfactants in aqueous solutions. *Langmuir* 10, 2960-2964 (1994)
- [395] N. KAMENKA, I. BURGAUD, C. TREINER & R. ZANA : Interaction of copper(II) dodecylsulfate with polyethyleneoxide and polyvinylpyrrolidone : self-diffusion, fluorescence probing and conductivity study. *Langmuir* 10, 3455-3460 (1994)
- [396] S. KARABORNI, K. ESSELINK, P.A.J. HILBERS, B. SMIT, J. KARTHÇUSER, N.M. VAN OS & R. ZANA : Simulating the self-assembly of gemini (dimeric) surfactants. *Science* 266, 254-256 (1994)

- [397] F. KERN, F. LEQUEUX, R. ZANA & S.J. CANDAU: Dynamical properties of salt-free viscoelastic micellar solutions. *Langmuir* 10, 1714-1723 (1994)
- [398] E. KIENZT & Y. HOLL: Interactions in solution between hydrophobic polymers and various kinds of surfactants. *Colloid & Polymer Science* 272, 141 (1994)
- [399] E. KIENZT, F. DOBLER & Y. HOLL: Desorption of the surfactant from the particle surface during latex film formation. *Polymer International* 34, 125-134 (1994)
- [400] S. KOPP, J.C. WITTMANN & B. LOTZ: Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of poly(1-butene): Forms III & II. *Polymer* 35, 908-915 (1994)
- [401] S. KOPP, J.C. WITTMANN & B. LOTZ: Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of poly(1-butene): Form I. *Polymer* 35, 916-924 (1994)
- [402] S. KOPP, J.C. WITTMANN & B. LOTZ: Isotactic poly(1-butene) epitaxy and crystalline polymorphism-epitaxy of helices as studied by electron microscopy and diffraction. *MSA Bulletin*, 24, 557-571 (1994)
- [403] S. KOPP, J.C. WITTMANN & B. LOTZ: Phase II to phase I crystal transformation in polybutene-1 single crystals: A reinvestigation. *J. Mat. Sci.* 29, 6159-6166 (1994)
- [404] M. KOSMAS, H. BENOIT & G. HADZIIIOANNOU: Scattering by cyclic polymers and copolymers at large scattering vectors. *Colloid & Polym. Sci.* 272, 1466-1473 (1994)
- [405] J. LAL, J. BASTIDE, R. BANSIL & F. BOUÉ: The revealing of heterogeneities by free linear chains in a network. in "Soft Order in Physical Systems" Y. Rabin & R. Bruinsma, eds., Plenum Press, New York, 113-116 (1994)
- [406] J. LAL, J.M. WIDMAIER, J. BASTIDE & F. BOUÉ: Determination of an interpenetrating network structure by small angle neutron scattering. *Macromolecules* 27, 6443-6451 (1994)
- [407] S. LEFRANT, E. MULAZZI & C. MATHIS: Raman spectra of n-doped trans-polyacetylene systems: experiments and theory. *Phys. Rev. B* 49, 13400-13407 (1994)
- [408] N. LEHSAINI, N. BOUDENNE, J.-G. ZILLIOX & D. SARAZIN: Branching effects in physical gelation of atactic polystyrene. *Macromolecules* 27, 4353-4358 (1994)
- [409] N. LEHSAINI, R. MULLER, G. WEILL & J. FRANÇOIS: Viscoelastic properties of thermoreversible gelation of atactic polystyrene. *Polymer* 35, 2180-2185 (1994)
- [410] N. LEHSAINI, N. BOUDENNE, J.G. ZILLIOX & D. SARAZIN: Branching effects in physical gelation of atactic polystyrene. *Macromolecules* 27, 4353-4358 (1994)
- [411] R. LENKE & G. MARET: Destruction of optical coherent backscattering by magnetic Faraday rotation. in "OSA Proceedings on Advances in Optical Imaging and Photon Migration", R.R. Alfano, ed., 21, 16-19 (1994)
- [412] M.H. LI, A. BRÛLET, J.P. COTTON, P. DAVIDSON, C. STRAZIELLE & P. KELLER: Study of the chain conformation of thermotropic nematic main chain polyesters. *J. Phys. II France*, 4, 1843-1863 (1994)
- [413] B. LOTZ: Crystallographic and structural roots of variation in polymer morphology. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 348, 19-28 (1994)
- [414] B. LOTZ, S.KOPP & D. DORSET: Sur une structure cristalline originale de polymères en hélice 3₁ ou 3₂. *C.R. Ac. Sci. Paris* 319, série II, 187-192 (1994)
- [415] A.J. LOVINGER, B. LOTZ, Don D. DAVIS & M. SCHUMACHER: Morphology and thermal properties of fully syndiotactic polypropylene. *Macromolecules* 27, 6603-6611 (1994)
- [416] B. LÖWENHAUPT, A. STEURER, G.P. HELLMANN & Y. GALLOT: Microphases and macrophases in polymer blends with a diblock copolymer. *Macromolecules* 27, 908-916 (1994)
- [417] P. LUTZ & P. REMPP: Macromonomers. in "The Encyclopedia of Advanced Materials", D. Bloor, R.J. Brook, M.C. Flemings & S. Mahajan, eds., Pergamon, London, 1393-1400 (1994)

- [418] M. MAALOU, D. CHRÉTIEN, E. KARSENTI & J.K.H. HERBER : Approaching microtubule structure with the scanning tunneling microscope (STM). *J. Cell. Sci.* 107, 3127-3131 (1994)
- [419] P.M. McNEILLIS, C. MATHIS, B. FRANÇOIS, S. MEYER, J.C. WITTMANN, C. GODON & S. LEFRANT : Synthesis of polyacetylene on an oriented poly(tetrafluoroethylene) support. *Synth. Met.* 66, 185-191 (1994)
- [420] B. MAGNY, I. ILIOPOULOS, R. ZANA & R. AUDEBERT : Mixed micelles formed by cationic surfactants and anionic hydrophobically modified polyelectrolytes. *Langmuir* 10, 3180-3187 (1994)
- [421] R.D. MAKSIMOV & T. STERZYNSKI : Mechanical properties of blends of liquid crystalline copolyesters with polypropylene. *Mechanics of Composite Materials* 30, 442-450 (1994)
- [422] E. MARCHAL : A new way of interpreting thermally stimulated depolarization currents using the coupling model in a broad temperature range *J. Non-Crystalline Solids* 172-174, 902-906 (1994)
- [423] E. MARCHAL : Interpretation of thermally stimulated depolarization currents using a modification of the coupling model. in "Proceedings of 8th International Symposium on Electrets", L. Lewiner, D. Morisseau, C. Alquié, eds., Paris, 369-373 (1994)
- [424] C. MARQUES, M.S. TURNER & M. CATES : Relaxation mechanisms in worm-like micelles. *J. Non-Crystalline Solids* 172-174, 1168-1172 (1994)
- [425] C.M. MARQUES, A. JOHNER & J.F. JOANNY : Les tensioactifs macromoléculaires. *Images de la Recherche* 2, 67-70, (1994)
- [426] 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)
- [427] A. MOLITON, B. LUCAS, C. MOREAU, R.H. FRIEND & B. FRANÇOIS : Ion implantation in conjugated polymers: mechanisms for generation of charge carriers. *Philosophical Magazine B* 69, 1155-1171 (1994)
- [428] 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)
- [429] R. MULLER & J.J. PESCE : Stress-optical behaviour near T_g & melt-flow induced anisotropy in amorphous polymers. *Polymer* 35, 734-739 (1994)
- [430] C.P.R. NAIR, Ph. CHAUMONT & G. CLOUET : Application of thermal iniferters in free radical polymerization: a new trend in macromolecular engineering. in "Macromolecular Design, Concept and Practice, Part III", M. K. Mishra ed., Polymer Frontiers International, Inc., New York, 431-470 (1994)
- [431] L. OUALI & E. PEFFERKORN : Fragmentation of colloidal aggregates induced by polymer adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 168, 315-322 (1994)
- [432] E. PEFFERKORN & L. OUALI : Polymer induced fragmentation of colloids. Mechanism and kinetics. *Prog. Colloid Polym. Sci.* 97, 65-70 (1994)
- [433] P. PETIT, J. ROBERT, J.-J. ANDRÉ, T. YILDIRIM & J.E. FISCHER : Magnetic properties of $N_{a_2}C_{60}$ and K_4C_{60} . in "Progress in Fullerene Research", H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring & S. Roth, eds., World Scientific, Singapore, 478-481 (1994)
- [434] P. PETIT : Electron spin dynamics in p-organic materials. *J. Chim. Phys.* 91, 710-724 (1994)
- [435] M.L. PUJOL-FORTIN & J.C. GALIN : Poly(ammonio alkoxydicyanoethenolate)s as new hydrophobic and highly dipolar polyzwitterions. 3. Solubility properties. *Polymer* 35, 1462-1472 (1994)
- [436] 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. Chapitre 11, pp. 431-470 (1994)

- [437] P. REMPP & P. LUTZ: Graft copolymers. in "The Encyclopedia of Advanced Materials", D. Bloor, R.J. Brook, M.C. Flemings & S. Mahajan, eds., Pergamon, London, 934-943 (1994)
- [438] P. REMPP, P. LUTZ & E. FRANTA: Applications of anionic polymerization to macromolecular engineering. *J. Macromol. Sci. - Pure Appl. Chem.* A31, 891-909 (1994)
- [439] 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.* 97, 213-217 (1994)
- [440] S.M. RICCI, J. TALBOT, P. SCHAAF, B. SENGER, J.-C. VOEGEL: A lattice model for the adsorption kinetics of proteins on solid surfaces. *J. Phys. Chem.* 98, 4906-4912 (1994)
- [441] J. ROBERT, P. PETIT, D. REIBEL & C. MATHIS: ESR of unusually long life time electronic spins. *J. Chim. Phys.* 91, 735-740 (1994)
- [442] 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.* 73, 830-833 (1994)
- [443] C. ROUF, S. DERROUGH, J.-J. ANDRÉ, J.-M. WIDMAIER, G.C. MEYER: Methacrylic/allylic interpenetrating polymer networks. in "Interpenetrating Polymer Networks" D. Klemperer, L.H. Sperling, L.A. Utracki, eds., *Advances in Chemistry* 239, American Chemical Society, Washington DC, 143-156 (1994)
- [444] 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)
- [445] 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)
- [446] 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)
- [447] M. SCHMUTZ, J. LANG, S. GRAFF & A. BRISSON: Defects of planarity of carbon films supported on electron microscope grids revealed by reflected light microscopy. *J. Structural Biology* 112, 252-258 (1994)
- [448] B. SCHMITT, E.W. MERRILL, 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)
- [449] M. SCHUMACHER, A.J. LOVINGER, P. AGARWAL, J.C. WITTMANN & B. LOTZ: Heteroepitaxy of syndiotactic polypropylene with polyethylene and homoepitaxy. *Macromolecules* 27, 6956-6962 (1994)
- [450] B. SENGER, P. SCHAAF, F.J. BAFALUY, F.J.G. CUISINIER, J. TALBOT & J.-C. VOEGEL: Adhesion of hard spheres under the influence of double-layer, Van der Waals, and gravitational potentials at a solid/liquid interface. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 91, 3004-3008 (1994)
- [451] B. SENGER, P. SCHAAF, J.-C. VOEGEL, P. WOJTASZCZYK, H. REISS: Fluctuation of the number of particles deposited on a flat surface by a random sequential adsorption mechanism. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 91, 10029-10033 (1994)
- [452] P. SENS, C. MARQUES & J.F. JOANNY: Viscoelasticity of adsorbed polymer layers. *Macromolecules* 27, 3812-3820 (1994)
- [453] M. SKOURI, J.P. MUNCH, S.J. CANDAU, S. NEYRET & F. CANDAU: Polyampholyte chains in salt solution: A light scattering study. *Macromolecules* 27, 69-76 (1994)
- [454] 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)
- [455] 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)

- [456] W. STOCKER, S.N. MAGONOV, H.-J. CANTOW, J.C. WITTMANN & B. LOTZ: Contact faces of epitaxially crystallized α and β phase isotactic polypropylene observed by atomic force microscopy. *Macromolecules* 26, 5915-5923 (1993); Corrections: *Macromolecules* 27, 6690-6694 (1994)
- [457] 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* 27, 6677-6678 (1994)
- [458] 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* 27, 6948-6955 (1994)
- [459] C. STRAZIELLE, M. DUVAL & M. BENMOUNA: Static and dynamic light scattering from polystyrene/poly(dimethylsiloxane)/poly(methyl methacrylate)/toluene solutions. *Macromolecules* 27, 4960-4967 (1994)
- [460] 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)
- [461] M.S. TURNER, M. RUBINSTEIN & C.M. MARQUES: Surface-induced lamellar ordering in a hexagonal phase of diblock copolymers. *Macromolecules* 27, 4986-4992 (1994)
- [462] 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)
- [463] N. VAN OS, G.J. DAANE, G. HAANDRIKMAN & R. ZANA: Micelle formation of sodium alkylarenesulphonates according to the equilibrium model. *Physical Chem. - Tenside Surf. Det.* 31, 171-177 (1994)
- [464] R. VAROQUI: Structure and stability of polyelectrolytes at a solid liquid interface. In "Macroion Characterization", Ed K.S. Schmitz, ACS serie 548 p. 421 (1994)
- [465] 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)
- [466] 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* 250, 219-231 (1994)
- [467] 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)
- [468] G. WEILL: DNA pulsed-field gel electrophoresis. *Trends Polym. Sci.* 2, 132-136 (1994)
- [469] G. WEILL: Mouvements anisotropes et mouvements lents dans la matière molle. *J. Chim. Phys.* 91, 841-847 (1994)
- [470] D. WELTIN, J. MARCHAL, P. DUFOUR, E. POTWOROWSKI, D. OTH, & P. BISCHOFF: Effect of 6(5H)-phenanthridinone, an inhibitor of poly(ADP-ribose) polymerase, on cultured tumor cells. *Oncology Research* 6, 399-403 (1994)
- [471] G. WIDAWSKI, M. RAWISO & B. FRANÇOIS: Self-organized honeycomb morphology of star-like polystyrene cast films. *Nature* 369, 387-389 (1994)
- [472] J. WITTMER, A. JOHNER, J.F. JOANNY & K. BINDER: Chain desorption from a semi-dilute polymer brush: A Monte Carlo simulation. *J. Chem. Phys.* 101, 4379-4390 (1994)
- [473] J. WITTMER, A. JOHNER & J.F. JOANNY: Some dynamic properties of adsorbed polymer layers. *Colloid & Surfaces A* 86, 85-89 (1994)
- [474] R. ZANA: Microemulsions. *Heterogeneous Chem. Rev.* 1, 145-157 (1994)

- [475] 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)
- [476] S. ZEHNACKER & 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. *Polym. Degradation & Stability* 45, 435-439 (1994)
- [477] M. ZEMBALA & Ph. DÉJARDIN: Fibrinogen adsorption on silica capillaries studied by streaming potential measurements. *Colloids & Surfaces B: Biointerfaces* 3, 119-129 (1994)
- [478] 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)

— 1995 —

- [479] A. ABOUKAIS, C. HAUBTMANN, J.-J. ANDRÉ, C. DESQUILLES, M. DOURDAIN, I. MATHES-JUVENTIN-ANDRIEU, F.C. AISSI & M. GUELTON: EPR of Vanadium in $Ce_{0.25}H_3PVM_{0.11}O_{4.0}$ catalyst: formation of vanadyl dimers during the oxidative dehydrogenation of isobutyric acid. *J. Chem. Soc. Far. Trans.*, 91, 1025-1029 (1995)
- [480] 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)
- [481] P. BARDOLLET, M. BOUSMINA & R. MULLER: Relationship between structure and rheological properties in the melt of polymers containing spherical inclusions. *Polym. Advanced Technol.* (sous presse)
- [482] J.L BARRAT & J.-F. JOANNY: Theory of polyelectrolyte solutions. *Adv. Chem. Phys.* (sous presse)
- [483] M. BENMOUNA, M. DUVAL, C. STRAZIELLE, F.-I. HAKEM & E.W. FISCHER: Theory of static scattering from polymer mixtures. The case of polystyrene/polydimethylsiloxane/poly(methyl methacrylate)/toluene. *Macromol. Theory Simul.* 4, 53-65 (1995)
- [484] H. BENOIT & C. STRAZIELLE: On the interpretation of preferential adsorption using the Random Phase Approximation theory. *Coll. of Czech Chemical Comm.* (accepté Mai 1995)
- [485] W. BINANA-LIMBÉLÉ, F. CLOUET & J. FRANÇOIS: Hydrophobically end-capped polyethyleneoxide. 4. Interactions with cationic and non ionic surfactants. *Colloid Polym. Sci.* (sous presse)
- [486] P. CALO, F. GEORGI, M. LAMBLA, T. STERZYNSKI & M. THOMAS: Structure-impact resistance relationship in polypropylene and related copolymers with specific crystalline morphology. in "Bayreuth Polymer & Materials Research" Symposium 1995, Abstract Book, Univ. Bayreuth ed. pp.175-178 (1995)
- [487] F. CANDAU: Polymères formés à partir de structures auto-assemblées. dans "La Juste Argile", M. Daoud & C. Williams, eds. Editions Physique (parution sept. 1995)
- [488] F. CANDAU: Recent developments in microemulsion copolymerization. *Macromol. Symp.* 92, 169-178 (1995)
- [489] F. CANDAU & R. ZANA: Photopolymerization of micelle-forming monomers. in "The Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties and Applications". J.C. Salamone, ed., CRC Press Boca Raton" (sous presse)
- [490] F. CANDAU & J.-F. JOANNY: Synthetic polyampholytes in aqueous solution. in "The Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties and Applications". J.C. Salamone, ed., CRC Press, Boca Raton" (accepté mars 1995)
- [491] A. CASOLI, J.Y. CHARMEAU, J.F. d'ALLEST & Y. HOLL: Adhesion of pure and $CaCO_3$ filled latex films on poly(ethylene terephthalate) *J. of Adhesion* (sous presse)

- [492] Ph. CHAUMONT & D. COLOMBANI: Chain transfer by addition-substitution mechanism, 4. Alkyl permethacrylates - a new class of polymerization regulators. *Macromol. Chem. Phys.* 196, 947-955 (1995)
- [493] 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)
- [494] S. CHIALI, P. BERNIER, S. LEFRANT & R. NUFFER: Comparative spectroscopic studies of Cs- and K- doped polyacetylene. *Phys. Rev. B* 51 (sous presse)
- [495] J. CHRISTMENT, M. GALIN & J.-C. GALIN: Aggregation of zwitterionic amphiphiles in dimethylsulfoxide: long alkyl chain dimethylammonioalkoxydicyanoethenolates. *New J. Chem.* 19, 303-311 (1995)
- [496] J. CIRUJEDA, E. HERNANDEZ-GASIO, C. ROVIRA, J.-L. STANGER, Ph. TUREK & J. VECIANA: Role of hydrogen bonds in the propagation of ferromagnetic interactions in organic molecular solids. Part 1.- The p-hydroxyphenyl a-nitronyl aminoxyl radical case. *J. Mater. Chem.* 5, 243-252 (1995)
- [497] D. COLOMBANI & P. CHAUMONT: Chain transfer by addition-substitution-fragmentation mechanism. 3. Access to low-molecular-weight telechelic polymers using ethyl 2-[1-(1-methoxy-1-cyclohexylperoxy)-ethyl] propenoate. *Polymer* 36,129-136 (1995)
- [498] D. COLOMBANI & Ph. CHAUMONT: Chain transfer by addition-fragmentation mechanism, 5. Investigation of the chain transfer activity of several ethyl 2-(substituted)cinnamates. *Macromol. Chem. Phys.* (accepté le 07/02/1995)
- [499] D. COLOMBANI, M.O. ZINK & Ph. CHAUMONT: Chain transfer by addition-substitution-fragmentation mechanism. 6. Transacetalization of cumyl hydroperoxyde on vinylic-type ketals as an easy route to useful transfer agents. *Macromolecules* (accepté le 26/04/95)
- [500] P. DAMMAN, M. DOSIERE, P. SMITH & J.C. WITTMANN: Orientation of p-nitrophenol molecules induced by epitaxial crystallization on friction-transferred poly(tetrafluoroethylene) substrates. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 1117-1120 (1995)
- [501] D. DANINO, Y. TALMON & R. ZANA: Alkanediyl-a,w-bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants (dimeric surfactants). 5. Aggregation and microstructure in aqueous solutions. *Langmuir* (accepté février 1995)
- [502] G. DECHER: Polyelectrolyte multilayer films in "The Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties and Applications". J.C. Salamone, ed., CRC Press Boca Raton" (sous presse)
- [503] Ph. DÉJARDIN & I. COTTIN: Simulations of adsorption from flowing solutions in a slit or capillary with a finite adsorption constant at the walls. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 4, 111-120 (1995)
- [504] E. ELAISSARI, G. CHAUVETEAU, C. HUGUENARD & E. PEFFERKORN: Surface area exclusion chromatography: influence of localized and mobile adsorption processes. *J. of Colloid and Interface Sci.* 172 (sous presse)
- [505] B. FRANÇOIS, G. WIDAWSKI, M. RAWISO, B. CÉSAR: Block-copolymers with conjugated segments: Synthesis and structural characterization *Synt. Met.* 69, 463-466 (1995)
- [506] B. FRANÇOIS, G. WIDAWSKI, M. RAWISO: Aggregation of n doped Polystyrene-polyparaphenylene block copolymers *Synt. Met.* 69, 491-492 (1995)
- [507] J.C. GALIN: Poly(zwitterions) dans "The Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties and Applications". J.C. Salamone, ed., CRC Press, Boca Raton (accepté).
- [508] M. GALIN: Thermodynamic studies on poly(ether)-solvent systems by gas-liquid chromatography. *Polymer* (accepté le 17/03/1995)
- [509] J.C. GALIN & M. GALIN: Water sorption in poly(zwitterions) of the ammonioalkoxydicyano-ethenolate type. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. ed.* (accepté le 28/04/1995)
- [510] 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)

- [511] 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)
- [512] 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)
- [513] 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* 36, 1915-1918 (1995)
- [514] Z. GRUBISIC-GALLOT & Y. GALLOT: Study of polystyrene-block-poly(methyl methacrylate) micelles by size exclusion chromatography/low angle laser light scattering, 2. Influence of copolymer composition and molecular-weight. *J. of Liquid Chromatography*, (accepté le 03/03/1995)
- [515] L. HAJJI, R. GUERRERO SANTOS, G. BEINERT, J.-E. HERZ, A. BIEBER & J.-J. ANDRÉ *Makromolekulare Chemie - Theory and Simulations* (sous presse)
- [516] G. HILD & J.Ph. LAMPS: Anionic functional polymers, triblock copolymers and model networks derived from 2,3-Epoxypropyl methacrylate. *Polymer* (accepté le 08/03/1995)
- [517] 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.: Part A: Polym. Chem.* 33, 97-107 (1995)
- [518] W. HU, J.T. KOBERSTEIN, J.P. LINGELSER & Y. GALLOT: Interfacial tension reduction in polystyrene/poly(dimethylsiloxane) blends by the addition of poly(styrene-b-dimethylsiloxane). *Macromolecules* (accepté mai 1995)
- [519] 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)
- [520] G-H. HU, Y.-J. SUN & M. LAMBLA: Devolatilization: a critical sequential operation for in situ compatibilization of immiscible polymer blends by one-step reactive extrusion. *Polymer Engineering & Science* (accepté)
- [521] A. JOHNER, H. BENOIT, J.-F. JOANNY: Structure factor of a self-avoiding polymer chain at high momentum transfer. *Macromol. Theory Simul.* 4, 45-51 (1995)
- [522] J. JONES, C.M. MARQUES & J.-F. JOANNY: Shear-induced micellization of diblock copolymers. *Macromolecules* 28, 136-142 (1995)
- [523] L. JOSSERAND, R. SCHIRRER & P. DAVIES: Influence of water on crack propagation in poly methyl methacrylate: craze stress and craze fibril lifetime. *J. Mater. Sci.* 30, 1772-1780 (1995)
- [524] D. JUHUÉ & J. LANG: Film formation from dispersion of core-shell latex particles. *Macromolecules* 28, 1306-1308 (1995)
- [525] D. JUHUÉ, Y. WANG, J. LANG, O.-M. LEUNG, M.C. GOH & M.A. WINNIK: Surfactant exudation in the presence of a coalescing aid in latex films studied by atomic force microscopy. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 33, 1123-1133 (1995)
- [526] T.E. KARIS, T.P. RUSSELL, Y. GALLOT & A.M. MAYES: Rheology of the lower critical ordering transition. *Macromolecules* 28, 1129-1134 (1995)
- [527] R. KLUCKER, F. CANDAU & F. SCHOSSELER: Transient behaviour of associating copolymers in a shear flow. *Macromolecules* (accepté mars 1995)
- [528] I. LACIK, J. SELB & F. CANDAU: Compositional heterogeneity effects in hydrophobically associating water-soluble polymers prepared by micellar copolymerization. *Polymer* (accepté mai 1995)
- [529] P. LANG, P. VALAT, G. HOROWITZ, F. GARNIER, A. YASSAR, J.C. WITTMANN, B. LOTZ & S. MEYER: Orientation et structure de films de sexithiophène (6T) déposés sur couches de PTFE orientées par friction. *J. Chim. Phys.* 92, 963-966 (1995)

- [530] M.T. LE, J.N. MULVIHILL, J.P. CAZENAVE & Ph. DÉJARDIN: Transient adsorption of fibrinogen from plasma solutions flowing in silica capillaries. in "Proteins at interfaces", J.L. Brasch, ed. ACS Book (sous presse)
- [531] 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)
- [532] W. LEUTZ & G. MARET: Ultrasonic modulation of multiply scattered light. *Physica B* 204, 14-19 (1995)
- [533] B. LOTZ: Crystallographic and structural roots of variation in polymer morphology. in "Self-Order and Form in Polymeric Materials", A. Keller, M. Warner, A.H. Windle eds., Chapman & Hall, London (1995)
- [534] B. LOTZ, M. SCHUMACHER, S. GRAFF, J. LANG, W. STOCKER, S. KOPP, D. DORSET & J.C. WITTMANN: Crystal polymorphism, transformations and growth transitions in isotactic polypropylene and poly(1-butene). *Polymer Preprints* 36, 310-311 (1995)
- [535] A. LOUATI, A. KUNCAKA, M. GROSS, C. HAUBTMANN, M. BERNARD, J.-J. ANDRÉ & J.P. BRUNETTE: Electrochemical reduction of 1,10-bis(1-phenyl-3-methyl-5-hydroxy-4-pyrazolyl)-1,10-decanedione. Characterization of its electrogenerated mononuclear Co^{II} , Ni^{II} and Cu^{II} complexes. ESR properties of Co^{II} and Cu^{II} complexes. *Journal of Organometallic Chemistry* 486, 95-104 (1995)
- [536] A.J. LOVINGER, B. LOTZ, M. SCHUMACHER, D.D. DAVIS, W. STOCKER, S. GRAFF, J. LANG & J.C. WITTMANN: Role of conformational chirality on structure, crystallization, and properties of syndiotactic polypropylene. *Polymer Preprints* 36, 287-288 (1995)
- [537] 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.* vol. 31; 1; 91-98 (1995)
- [538] E.K. MANN, E.A. van der ZEEUW, G.J.M. KOPER, P. SCHAAF & D. BEDEAUX: Optical properties of surfaces covered with latex particles: comparison with theory. *J. Phys. Chem.* 99, 790-797 (1995)
- [539] G. MARET: Recent experiments on multiple scattering and localization of light. *Les Houches. Lecture Notes in Theoretical Physics, Elsevier Sci. Publ.* (1995) (sous presse)
- [540] A. MAYER, T. PITH, G.H. HU & M. LAMBLA: Effect of the structure of latex particles on adhesion. Part 1. Synthesis and characterization of structured latex particles of acrylics copolymers and their peel adhesion behavior. *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*(sous presse)
- [541] A. MAYER, T. PITH, G.-H. HU & M. LAMBLA: Effect of the structure of latex particles on adhesion. Part II: Analogy between peel adhesion and rheological properties of acrylic copolymers. *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*(sous presse)
- [542] E. MENDES, P. LUTZ, J. BASTIDE & F. BOUÉ: Soft order in high-functionality star polymer solutions and gels: a small angle neutron scattering study. *Macromolecules* 28, 174-179 (1995)
- [543] S. MEYER, P. SMITH & J.C. WITTMANN: Epitaxial growth and photopolymerization of diacetylene films on oriented layers of poly(tetrafluoroethylene). *J. Appl. Phys.* 77 (accepté le 20/02/1995)
- [544] C.P.R. NAIR, Ph. CHAUMONT & D. COLOMBANI: Kinetic model for free-radical addition-fragmentation associated with initiation and primary radical termination. *Macromolecules* 28, 3192-3196 (1995)
- [545] C.P.R. NAIR & Ph. CHAUMONT: New efficient method for macromonomer synthesis through free radical addition-fragmentation-functionalization. *J. Macromol. Sci., Pure & Applied Chem., Macromolecular Reports* (accepté le 15/02/1995)
- [546] C.P.R. NAIR, Ph. CHAUMONT & D. CHARMOT: Diene-functional macromonomers by single step addition-fragmentation reaction. *Syntheses and kinetics. J. Polym. Sci., Chem. ed.* (accepté le 22/02/1995)
- [547] S. NEYRET, L. OUALI, F. CANDAU & E. PEFFERKORN: Adsorption of polyampholytes on polystyrene latex. Effect on the colloid stability. *J. Colloid Interface Sci.* (accepté le 02/05/1995)

- [548] S. NEYRET, A. BAUDOUIN, J.M. CORPART & F. CANDAU: Influence of charge distribution on the conformation of neutral polyampholytes. *Il Nuovo Cimento* (sous presse)
- [549] L. NOIREZ, H. POTHS, R. ZENTEL & C. STRAZIELLE: Direct observation of the main-chain conformation of a combined liquid-crystal polymer. *Liquid Crystals* 18, 123-127 (1995)
- [550] S. NORVEZ, J. SIMON, J.-J. ANDRÉ & A. BIEBER: Molecular orbital calculations on 2-Nitrotritycene: a new molecular unit for nonlinear optics *J. Phys. Chem.* (sous presse).
- [551] T. OLINGA, B. FRANÇOIS: Kinetics of polymerization of Polythiophene by $FeCl_3$ in chloroform and acetonitrile *Synth. Met.* 69, 297-298 (1995)
- [552] L. OUALI, S. STOLL & E. PEFFERKORN: The mechanisms and kinetics of the fragmentation of colloidal aggregates induced by electrostatic and electrosteric repulsion. In "Fragmentation Phenomena" D. Beysens, X. Campi & E. Pefferkorn, eds., World Scientific, Singapore (sous presse)
- [553] L. OUALI & E. PEFFERKORN: Hydrodynamic thickness of interfacial layers obtained by adsorption of a charged diblock copolymer on a selective surface from aqueous solution. *Macromolecules* (accepté)
- [554] 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.* 171, 276-282 (1995)
- [555] L. OUALI, S. STOLL, E. PEFFERKORN, A. ELAISSARI, V. LANET, C. PICHOT & B. MANDRAND: Coagulation of antibody sensitized latices in the presence of antigen. *Polymer for Advanced Technologies, Surface Functionalization of Latexes and Application*, Wiley, (accepté avril 1995)
- [556] 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* 36, 421-426 (1995)
- [557] N. PARIZEL, G. MEYER & G. WEILL: Morphologies of semi and full interpenetrating polymer networks by nuclear magnetic resonance relaxation times. *Polymer* 36 (accepté mars 1995)
- [558] E. PEFFERKORN: The role of polyelectrolytes in the stabilisation and destabilisation of colloids. *Adv. Colloid Interface Sci.* 56, 33-104 (1995)
- [559] E. PEFFERKORN, A. ELAISSARI & C. HUGUENARD: Surface exclusion chromatography: application to organized polymeric systems. in "Recent Research Development in Macromolecular Research", Ed. S.G. Pandalay, Signpost, Trivandrum (accepté le 03/05/95)
- [560] P. PETIT, J. ROBERT & J.E. FISCHER: Electron- spin -resonance study of the dimer state of KC_{60} and its transformations. *Phys. Rev. B* 51, 11924-11927 (1995)
- [561] P. PETIT, J. ROBERT, J.-J. ANDRÉ & J.E. FISCHER: Confirmation of the metallic nature of the polymeric Rb_{60} by pulsed and CW ESR A.P.S. March Meeting San José, 1995
- [562] A. RAMZI, F. ZIELINSKI, J. BASTIDE & F. BOUÉ: Butterfly patterns: small angle neutron scattering from deuterated mobile chains in a randomly cross-linked polystyrene network. *Macromolecules* 28, 3570-3587 (1995)
- [563] D. REIBEL, R. NUFFER & C. MATHIS: Potentially water soluble block copolymers containing polyacetylene sequences. *Synth. Met.* 69, 17-18 (1995)
- [564] D. REIBEL & C. MATHIS: Block copolymers polystyrene-polyacetylene grafted on C_{60} . *Synth. Met.* 70, 1449-1450 (1995)
- [565] J. REIBEL, M. BREHMER, R. ZENTEL & G. DECHER: Photocrosslinking in freely-suspended films of ferroelectric LC-polymers. *Advanced Materials* (sous presse)
- [566] E. RINGENBACH, G. CHAUVETEAU & E. PEFFERKORN: Aggregation/fragmentation of colloidal alumina. I. Role of the adsorbed polyelectrolyte *J. Colloid Interface Sci.* 172, 203-207 (1995)

- [567] E. RINGENBACH, G. CHAUVETEAU & E. PEFFERKORN: Aggregation/fragmentation of colloidal alumina. II. Scaling laws of fragmentation. *J. Colloid Interface Sci.* 172, 208-213 (1995)
- [568] E. RINGENBACH, G. CHAUVETEAU & E. PEFFERKORN: Role of the adsorbed polyelectrolyte in the aggregation-fragmentation of colloidal alumina. in *Terra Abstracts* 7, 251 (1995)
- [569] E. RINGENBACH, G. CHAUVETEAU & E. PEFFERKORN: Effect of soluble aluminum ions on polyelectrolyte/alumina interaction. Kinetics of polymer adsorption and colloid stabilization. *Colloids & Surfaces* (accepté mars 1995)
- [570] E. RINGENBACH, G. CHAUVETEAU & E. PEFFERKORN: Polyelectrolyte deposition induced by ion complexation: Structural and electrochemical characteristics of the polymeric interface. *J. Colloid Interface Sci.* 171, 218-223 (1995)
- [571] J. ROBERT, P. PETIT, J.-J. ANDRÉ & J.E. FISCHER: Evidence of a metal-insulator transition in orthorhombic RbC_{60} : a pulsed ESR study. *Solid State Communication* (accepté juin 1995)
- [572] Y. ROUAULT & C.M. MARQUES: Do polysoaps behave as living polymers? *J. Phys. Chem.* (accepté mai 1995)
- [573] P. SCHAAF, P. WOJTASZCZYK, E.K. MANN, B. SENGER, J.-C. VOEGEL & D. BEDEAUX: Fluctuation of the number of adsorbed particles analyzed by a virial expansion: comparison between experiment and theory. *J. Chem. Phys.* 102, 5077-5081 (1995)
- [574] V. SCHMITT, F. LEQUEUX & C. MARQUES: Instability of complex fluids in a shear flow: the role of flow-concentration coupling. *Phys. Rev. E* (accepté avril 1995)
- [575] B. SCHMITT, E. ALEXANDRE, K. BOUDJEMA & P.J. LUTZ: Synthesis and study of poly(ethylene oxide) membranes obtained from homopolymerization of PEO macromonomers. *Macromol. Symp.* 93, 117-124 (1995)
- [576] M. SCHNEIDER, M. LAMBLA & T. PITH: Impact modification of thermoplastics by methylmethacrylate and styrene grafted natural rubber latexes. *Advanced Materials* (sous presse)
- [577] F. SCHOSSELER, O. ANTHONY, G. BEINERT & R. ZANA: Mixed micelles of the dimeric surfactant ethanediyl-a,w-bis(dodecyldimethylammonium bromide) and its corresponding monomer the dodecyltrimethylammonium bromide: a neutron scattering study. *Langmuir* (accepté le 20/05/1995)
- [578] G. SCHREYECK & P. MARIE: Renforcement d'un interface polymère-polymère par un copolymère. Etude de la tension interfaciale. *C.R.Acad.Sci.* (sous presse)
- [579] G. SCHREYECK & P. MARIE: Effect of a low molecular weight graft copolymer on the interfacial tension between two incompatible polymers. in "Short and long chains at interfaces" XXXth Rencontres de Moriond, Condensed Matter Physics Meeting. Editions Frontières, France (1995)
- [580] J. SEDLACEK, M. PACOVSKA, J. VOHLIDAL, Z. GRUBISIC-GALLOT & M. ZIGON: Polymerization of phenylacetylene with WCl_4/Ph_4Sn catalyst in benzene/1,4-dioxane. Synthesis of high-molecular-weight poly(phenylacetylene). *Macromol. Chem. Phys.* 196, 1705-1712 (1995)
- [581] 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 (accepté août 1994)
- [582] A.N. SEMENOV & J.-F. JOANNY: Structure of adsorbed polymer layers: loops and tails. *Europhys. Lett.* 29, 279-284 (1995)
- [583] A. SEMENOV, J.-F. JOANNY: Kinetics of adsorption of polymers onto flat surfaces: Rouse dynamics. *J. de Physique* (sous presse)
- [584] A.N. SEMENOV, J.-F. JOANNY & A.R. KHOKHLOV: Associating Polymers: Equilibrium and linear viscoelasticity. *Macromolecules* 28, 1066-1075 (1995)

- [585] T. STERZINSKI & M. THOMAS: Gamma radiation induced changes in the structure and properties of copolymers of propylene. *J. Macromol. Sci. - Phys.*, B 34, 125-141 (1995)
- [586] S. STOLL, E. PEFFERKORN: Kinetics of bidimensional heterocoagulation. *J. Colloid Interface Sci.* (sous presse)
- [587] C. STRAZIELLE, M. DUVAL & M. BENMOUNA: Elastic and quasielastic light scattering from mixtures of three polymers and a solvent: the effects of polymethylmethacrylate concentration and molecular weight on the properties of polystyrene/polydimethylsiloxane/toluene solutions. *J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics* 33, 823-832 (1995)
- [588] S.P. STOYLOV, E. STOYLOVA, J. STURM & G. WEILL: Electric birefringence of polytetrafluorethylene particles in agarose gels. *Biophysical Chemistry* (accepté juin 1995)
- [589] C. STRAZIELLE & H. BENOIT: Diffusion de la lumière par les polymères. *Cours du Groupe Français des Polymères*, vol. 2, 88-129 (1995)
- [590] M.-J. SUAREZ & J. LANG: Effect of addition of water-soluble polymers in water-in-oil microemulsions made with anionic and cationic surfactants. *J. Phys. Chem.* 99, 4626-4631 (1995)
- [591] Y.-J. SUN, G.-H. HU & M. LAMBLA: Melt free-radical grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene. *Die Angewandte Makromol. Chem.* (sous presse)
- [592] Y.-J. SUN, G.-H. HU, M. LAMBLA & H.K. KOTLAR: In situ compatibilisation of polypropylene and poly(butylene terephthalate) polymer blends by one-step reactive extrusion. *Polymer* (accepté)
- [593] Y.-J. SUN, G.-H. HU & M. LAMBLA: Free radical grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene in a co-rotating twin screw extruder. *J. Appl. Polym. Sci.* (sous presse)
- [594] Ph. TUREK, P. WAUTELET, J. LE MOIGNE, J.-L. STANGER, J.-J. ANDRÉ, A. BIEBER, P. REY, A. de CIAN & J. FISCHER: Intramolecular long range electronic spin exchange coupling in diradicals: a new magnetic coupling unit. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (accepté novembre 1994)
- [595] M. TURNER, A. JOHNER, J.-F. JOANNY: Wetting behavior of thin diblock films. *J. de Physique* (sous presse)
- [596] S. VALIC, B. RAKVIN, Z. VEKSLI & Z. GRUBISIC-GALLOT: Slow molecular motion in uniaxially stretched poly(ethyl methacrylate) as observed by double modulation electron spin resonance. *Polymer Bulletin* 34, 235-242 (1995)
- [597] V. VASKOVA, D. RENOUX, M. BERNARD J. SELB, F. CANDAU: Mechanism of copolymerization of acrylamide with a polymerizable surfactant. *Polym. Adv. Technol.* (accepté mai 1995)
- [598] F. VASQUEZ, H. CARTIER, K. LANDFESTER, G.H. HU, T. PITH & M. LAMBLA: Reactive blends of thermoplastics and latex particules. *Polym. Adv. Technol.* (sous presse)
- [599] H. WACHTEL, J.-J. ANDRÉ, W. BIETSCH & J.U. VON SCHÜTZ: Spin dynamics in oriented lithium phthalocyanine thin films investigated by pulsed electron spin resonance. *J. Chem. Phys.* 102, 5088-5093 (1995)
- [600] D. WELTIN, V. PICARD, K. AUPEIX, M. VARIN, D. OTH, J. MARCHAL, P. DUFOUR & P. BISCHOFF: Immunosuppressive activities of 6(5H)-phenanthridinone, a new poly(ADP-ribose) polymerase inhibitor. *Int. J. Immunopharmac.* 17, 265-271 (1995)
- [601] J.C. WITTMANN, V. GRAYER, B. LOTZ, P. SMITH & B.J. LOMMERTS: Solid-solid phase transition in a perfectly alternating ethylene-carbon monoxide copolymer. *Polymer Preprints* 36, 257-258 (1995)
- [602] J. WITTMER, A. JOHNER & J.F. JOANNY: Precipitation of polyelectrolytes in the presence of multivalent salts. *J. Phys. II France* 5, 635-654 (1995)
- [603] R. ZANA: Aqueous surfactant-alcohol systems: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 57 (accepté février 1995)

- [604] R. ZANA & H. LEVY: Micellar properties of w-hydroxyalkyldodecyldimethylammonium bromides in aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 170, 128-133 (1995)
- [605] A. ZHELUDEV, E. RESSOUCHE, J. SCHWEIZER, P. TUREK, M. WAN & H. WANG: Neutron diffraction studies of the first organic ferromagnetic crystal. *J. Mag. Mag. Mat.* (accepté juin 1994)

Thèses soutenues à l'Institut Charles Sadron de juin 1992 à juin 1995

1. Nouredine LALEM (4 juin 1992): "Etude de la structure et de la dynamique de microémulsions inverses" (Dir. J. Lang et R. Zana).
2. Lahoucine HAJJI (14 septembre 1992): "Propriétés électroniques des semi-conducteurs moléculaires dérivés radicalaires des phtalocyanines" (Dir. J.J. André)
3. Gilbert LUTRINGER (26 septembre 1992): "Caractérisation moléculaire et étude par résonance magnétique nucléaire de la microstructure de polymères et de copolymères fluorés" (Dir. G. Weill)
4. André GODART (1er octobre 1992): "Approche de la caractérisation de la morphologie des mélanges de polymères incompatibles par analyse d'image" (EAHP)
5. Serge STOLL (5 octobre 1992): "Etude dynamique et structurale de systèmes colloïdaux en évolution" (Dir. E. Pefferkorn)
6. Thomas OLINGA (13 novembre 1992): "Synthèse et étude de copolymères comportant des séquences de polythiophène" (Dir. B. François)
7. Dominique KAYSER (23 novembre 1992): "Synthèses radicalaires de copolymères séquencés poly(diméthylsiloxane)poly(vinyls) par la technique des iniferters. Préparation de nouveaux groupes fonctionnels actifs. Etudes cinétiques et caractéristiques" (Dir. G. Clouet)
8. Manus SEADAN (3 décembre 1992): "Réactivité radicalaire à l'interface de polymères immiscibles fondus" (EAHP)
9. Thibaut MONTANARI (9 décembre 1992): "Elastomères thermoplastiques élaborés par vulcanisation dynamique" (EAHP)
10. Elouafi ALAMI (8 décembre 1992): "Tensioactifs cationiques particuliers: structure mésomorphe et propriétés tensioactives" (Dir. R. Zana)
11. François ROBY (18 décembre 1992): "Thermodynamique et lois d'échelle appliquées aux polymères" (Dir. J.F. Joanny)
12. Samir DERROUGH (18 janvier 1993): "Réseaux polymères interpénétrés à gradient d'indice de réfraction" (EAHP)
13. Christian MAIER (19 janvier 1993): "Etude des réactions de condensation interpolymère sur extrudeuse double-vis". (Dir. M. Lambla)
14. Emmanuel SALMON (22 janvier 1993): "Etude de matériaux thermoplastiques à base d'amidon". (Dir. M. Lambla)
15. Houcine HAIDA (10 février 1993): "Comportement statique et dynamique de copolymères biséquencés en solvants non sélectifs en solutions semi-diluées" (Dir. C. Picot)
16. Mlle Sophie KOPP (5 mars 1993): "Polymorphisme cristallin et épitaxie des polyoléfines: cas du polybutène-1-isotactique" (Dir. B. Lotz, J.C. Wittmann)
17. Thierry RIMLINGER (17 mars 1993): "Fibre optique polymère. Modélisation du filage anisotherme d'un matériau viscoélastique" (Dir J. Terrisse)
18. Saïd OULAD HAMMOUCHE (5 mai 1993): "Défauts de structure dans des réseaux de polydiméthylsiloxane liés à une réaction de réticulation incomplète: étude de molécules en étoiles représentatives des ramifications" (Dir. J.E. Herz)

19. Ahmed BENKHIRA (30 juin 1993): "Etude des propriétés thermodynamiques du poly(1,3-dioxolane) en solution aqueuse" (Dir. E. Franta - J. François)
20. Jean-Jacques PESCE (1er octobre 1993): "Incidence de l'orientation moléculaire d'un polymère fondu en écoulement sur l'anisotropie induite des propriétés à l'état solide" (EAHP)
21. Raphaël MESTANZA (21 octobre 1993): "Etude des mélanges de polysulfure de phénylène stabilisés par un procédé d'extrusion réactive" (EAHP)
22. Noureddine LEHSAINI (26 octobre 1993): "Etude de la gélification physique du polystyrène atactique dans le disulfure de carbone"
23. Mlle Clarisse HUGUENARD (7 décembre 1993): "Cinétique d'adsorption de copolymères biséquenceés polystyrène-polyvinyl-2-pyridine à une interface solide-liquide" (Dir. E. Pefferkorn)
24. Gilles WIDAWSKI (8 décembre 1993): "Etude de l'agrégation des copolymères séquenceés polystyrène-polyparaphénylène" (Dir. B. François)
25. Mme Fatima WENDLING née BOUMAZA (17 décembre 1993): "Synthèse de terpolymères à composantes ionique, hydrophobe et hydrophile. Application au traitement superficiel d'une membrane de dialyse rénale" (Dir. Ph. Déjardin)
26. Mlle Catherine GINGREAU (22 décembre 1993): "Copolymérisation en solution et en émulsion de l'acrylate de butyle avec un monomère zwitterionique à caractère hydrophobe. Structure et propriétés mécaniques des polymères et des films de latex coalescés" (Dir. J.C. Galin)
27. Jean-Yves CHARMEAU (24 janvier 1994): "Adhésion de films latex sur supports verre et polyéthylène téréphtalate" (EAHP)
28. Eric RINGENBACH (1er février 1994): "Stabilisation d'un oxyde soluble par un polyélectrolyte complexant les produits de dissolution" (Dir. E. Pefferkorn)
29. Alain BIEGLÉ (23 février 1994): "Matériaux macromoléculaires zwitterioniques: a) nouveaux poly(zwitterions) à haute fonctionnalité; b) zwitterionomères à contraste de polarité contrôlé" (Dir. J.C. Galin)
30. Didier JUHUÉ (24 février 1994): "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" (Dir. J. Lang)
31. Michel PROBST (7 juillet 1994): "Synthèse, caractérisation et étude mécanique de nouveaux polymères amortissants pour multimatériaux acier-polymère" (Dir. L. Reibel)
32. Abdelkader DJEBAR (8 juillet 1994): "Synthèse et caractérisation de nouveaux tensioactifs perfluorés non ioniques" (Dir. E. Franta)
33. Mlle Catherine HAUBTMANN (12 septembre 1994): "Magnétisme de complexes métalliques et radicalaires en phases désordonnées" (Dir. J.J. André)
34. Vincent DUFLOS (21 septembre 1994): "Dopage de matrices polymères par des transmetteurs saturables à base de nouvelles métallonaphthalocyanines et de fullerène C₆₀. Synthèse et caractérisation des colorants et méthodologie d'étude de leurs propriétés optiques non-linéaires" (Dir. G. Weill)
35. Christian CHOVINO (27 septembre 1994): "Synthèse et étude des propriétés liquides cristallines thermotropes et structurales de polymères à squelette polyméthacrylate syndiotactique et poly(vinyl-4-pyridium)" (Dir. Ph. Gramain)
36. Denis REIBEL (20 octobre 1994): "Synthèse de polyacétyle via un précurseur soluble. Préparation et étude de copolymères comportant une séquence polyacétyle". (Dir. Cl. Mathis)
37. Joachim WITTMER (25 octobre 1994): "Polymères en solution: effets électrostatiques et greffage" (Dir. J.F. Joanny)
38. Melle Nawel BOUDENNE (7 décembre 1994): "Contribution à l'étude de polyélectrolytes faiblement chargés en milieu aqueux et en solvant organique" (Dir. J. François)

39. Yi-Jun SUN (8 décembre 1994): "Etude de la comptabilisation des mélanges polyoléfines/polyesters (PP/PBT) dans une seule étape d'extrusion réactive" (EAHP)
40. Philippe SCHAAD (11 janvier 1995): "Contribution à l'étude du mécanisme de la dissolution de l'hydroxyapatite de Calcium. Effet de polymères adsorbés et du chlorure de lanthane en solution" (Dir. Ph. Gramain)
41. Mme Laurence ROGER-DUGAVE (24 janvier 1995): "Synthèse par voie radicalaire et caractérisation de copolymères fonctionnels statistiques, à blocs et greffés" (Dir. Ph. Chaumont)
42. Sébastien MEYER (25 janvier 1995): "Etude de l'orientation de cristaux ou cristaux-liquides de polymères et de molécules organiques sur couches minces orientées de poly(tétrafluoroéthylène) déposées par friction" (Dir. J.C. Wittmann)
43. Delphine RENOUX (13 février 1995): "Copolymères d'acrylamide et d'un tensioactif polymérisable: synthèse et études de propriétés associatives" (Dir. F. Candau)
44. Sylvie NEYRET (17 février 1995): "Synthèse en microémulsion de terpolymères à faible densité de charge et étude de leurs propriétés en solution" (Dir. F. Candau)
45. Pascal WOJTASZCZYK (20 février 1995): Propriétés statistiques d'ensembles de particules adsorbées sur une surface solide (Dir. P. Schaaf)
46. Olivier ANTHONY (30 mars 1995): Interactions polymère hydrosoluble - tensioactif: contribution à l'étude de l'effet de l'hydrophobie du polymère (Dir. R. Zana)
47. Laurent LOOS (31 mars 1995): Etudes structurales de polyéthylènes basse densité linéaires et de leurs systèmes modèles (Dir. B. Lotz, A. Thierry)
48. Daniel MARING (17 mai 1995): Etude de la dynamique du polybutène 1 isotactique par RMN du solide (Dir. B. Meurer, G. Weill)
49. Lahoussine OUALI (18 mai 1995): Stabilisation de colloïdes par adsorption de polymères (Dir. E. Pefferkorn)
50. Flore KEMPKE (20 juin 1995): Mélanges de polymères finement hétérophasés. Relations structures/propriétés mécaniques (Dir. C. Picot)

Liste des brevets déposés de juin 1992 à juin 1995

1. Composés organophorés, un procédé pour leur préparation et compositions polymères ignifugées au moyen desdits composés. G. CLOUET, J. BROSSAS, M. KNIPPER (E.P. 0 214.351.B1, 8.7.1992)
2. Polymères à groupements disulfure et leurs procédés de préparation. D. CHARMOT, G. CLOUET, P. CORPART (FR/23.10.1991/FR 9113092, puis AT DE ES FR GB IE IT NL SE, 6.10.1992)
3. Oxygen permeable transparent polymer compositions for contact lenses of the rigid type. G. FRIEDMANN, P. SPERRY, J. BROSSAS (ESSILOR INTERNATIONAL (Brevet U.S. 5,166,298, 24.11.1992)
4. Procédé d'amélioration de la polarisation rémanente d'une couche en matériau polymère et applications à des transducteurs pyroélectriques et piézoélectriques. B. SERVET, S. RIES, P. ALNOT, H. FACOETI, P. ROBIN (Thomson), J.C. WITTMANN (Brevet 92 1240, France, 1992)
5. Polymeric blend based on polypropylene and polybutylene terephthalate resins. G.H. HU, Y.J. SUN, M. LAMBLA (PCT/N094/00139)
6. Free radical grafting of monomers onto polypropylene resins. H.K. KOTLAR, G.H. HU, Y.J. SUN, M. LAMBLA (PCT/N094/00140)
7. Nontissés à base de polypropylène ou de mélanges polypropylène- polyéthylène, stabilisés vis-à-vis de la stérilisation par rayonnements ionisants. J. MARCHAL (demande n° 9310667 déposée le 8.9.93 par FIBERWEB SODOCA, Biesheim, France)
8. Amorceur multifonctionnel pour l'obtention de polymères en étoiles par voie anionique, son procédé de fabrication et polymères en étoiles correspondants, leurs procédés de fabrication et leurs applications. P. LUTZ (demande déposée au nom de ELF ATOCHEM en juillet 1994)
9. Polymères téléchéliques hydroxydés. Leurs procédés de fabrication et leurs utilisations. J.M. CATALA (brevet 92 11485 1992, ATOCHEM)

Contrats gérés par l'ICS

Remarque : ne figurent pas sur cette liste les contrats de l'EAHP non gérés par l'ICS.

1. 1.1.91-31.12.94 - CEE (B. FRANÇOIS, C. MATHIS, R. NUFFER) - Highly oriented conducting polymers-A new class of electroactive materials (HIPOCOL).
2. 1.3.91-28.2.94 - RPC (Y. HOLL) - Etude de l'adhésion des films PET enduits : comportement des latex déposés à la surface du film.
3. 1.4.91-31.3.94 - GRL (H. BENOIT) - Conseil Physicochimie des polymères.
4. 1.10.91-30.9.94 - ATOCHEM (F. CANDAU) - Synthèse en microémulsion de terpolymères poly-ampholytes et étude de leurs propriétés.
5. 10.10.91-9.10.94 - PPG (F. CANDAU) - Préparation et étude des propriétés des polymères associatifs obtenus par copolymérisation radicalaire.
6. 1.11.91-31.12.94 - CEE (P. SCHAAF) - Optical and statistical properties of colloidal systems in particular lattices, or near surfaces.
7. 1.2.92-31.1.94 - SNEA (J. LANG) - Etude de la coalescence de latex acryliques déposés sur des surfaces. Caractérisation de l'influence des agents de coalescence.
8. 1.2.92-31.1.95 - ELF ATOCHEM (Ph. CHAUMONT) - Synthèse de PMMA choc en masse en utilisant des copolymères à blocs P et PMMA.
9. 1.9.92-30.8.95 - RPC- (J. BASTIDE) - Relation entre structure mésoscopique des réseaux de polydiméthylsiloxane et propriétés macroscopiques.
10. 1.10.92-30.9.94 - ELF ATOCHEM (J. FRANÇOIS) - Etude de la complexation des métaux lourds par des polymères hydrosolubles en vue d'une application en traitement des eaux.
11. 1.10.92-30.9.95 - ELF ATOCHEM (D. FROELICH, R. MULLER) - Etude des phénomènes de réorganisation des morphologies au cours de la mise en oeuvre des alliages.
12. 1.11.92-31.10.95 - CISI INGENIERIE (P. BOURGIN) - Lois de comportement des matériaux PE, PS, PMMA/ABS dans les conditions représentatives du procédé de thermoformage.
13. 5.11.92-4.11.94 - MRE (J.J. ANDRÉ, P. PETIT) - Composés de la famille du C_{60} .
14. 1.1.93-31.10.95 - L'OREAL (M. LAMBLA) - Synthèse de dispersions acryliques filmifiables. Etude de la filmification et des caractéristiques des films de latex insaturés.
15. 1.1.93-31.12.95 - ELF ATOCHEM (M. LAMBLA) - Réalisation de matériaux polymères par chimie réactive.
16. 1.1.93-31.12.95 - BOLLORE TECHNOLOGIES (P. GRAMAIN, L. REIBEL) - Etude de nouveaux électrolytes à base de polyéthers pour accumulateurs au Lithium.
17. 1.1.93-30.11.96 - NEDO - Japon (J.J. ANDRÉ) - Fundamental research for realizing N-organic materials yielding the inter- and or intra-molecular magnetic coupling.
18. 2.2.93-1.2.95 - SOLLAC (G. MEYER) - Tôles sandwich à base d'IPN.
19. 22.2.93-20.2.96 - ESSILOR OPTIQUE (Ph. CHAUMONT) - Mise en oeuvre de polymères perméables à l'oxygène pour application de l'ophtalmologie.
20. 1.3.93-28.2.94 - GRL SNEA (F. CANDAU) - Polymères associatifs : couples hydrophyles-hydrophobes à partir de monomères classiques.

21. 19.3.93-18.3.94 - CEE (G. WEILL) - Pulsed electric birefringence and electrophoreses of colloid suspensions in gels
22. 1.4.93-31.3.95 - GORSE GRL, MRT (J.M. CATALA) - Ignifugation non halogénée du PMMA.
23. 3.6.93-2.6.94 - GORSE, MRT (J.M. CATALA) - Synthèse en phase hétérogène de polystyrènes contenant des groupes phosphores pour améliorer la résistance au feu.
24. 1.9.93-31.5.94 - GR. RECH. LACQ (J.M. CATALA) - Synthèse de polyméthacrylate de méthyle contenant des groupements phosphores à partir de polymorceurs.
25. 1.9.93-31.8.94 - ELF ATOCHEM (J. BASTIDE) - Propriétés mécaniques et dégonflement des gels sous contraintes.
26. 1.9.93-31.8.94 - C. EUR. ET DIABETE (HOPITAL) (T. PITH) - Membranes à usage médical : mise au point et caractérisation.
27. 1.9.93-31.8.96 - ELF ATOCHEM: STE ALS. ALUMINIUM (G. FRIEDMANN, M. LAMBLA) - Modification chimique des copolymères d'éthylène et alcool vinylique à l'état fondu et en solution réductrice de l'hydrophilie des EVOH et amélioration des performances d'imperméabilité en milieu humide.
28. 1.10.93-30.9.93 - IFP/SCHLUMBERGER (F. CANDAU) - Hydrophilic/hydrophobic relations between structure and properties.
29. 1.10.93-30.9.94 - FOND. UNIV. NEW YORK (J. STURM, G. WEILL) - A faster high resolution gel electrophoresis scheme for DNA sequencing.
30. 15.11.93-14.11.94 - GROUP. RECH. LACQ (P. LUTZ) - Amorçeurs difonctionnels en milieu non polaire pour la synthèse de polydiènes.
31. 18.11.93-17.5.94 - MARION MERREL DOW (J.J. ANDRÉ) - Measurement by electron spin resonance spectroscopy of effects of antioxidants on free radical concentrations in brain tissue subject to Ischaemia reperfusion.
32. 1.1.94-30.6.96 - CEE (J. STURM) - Amélioration des techniques de séquençage de l'ADN en simple brin par électrophorèse sur gel en champ pulsé. Compréhension de mécanismes moléculaires impliqués.
33. 1.1.94-30.6.94 - ROQUETTE FRERES (J. FRANÇOIS) - Détermination des masses moléculaires de différentes féculs cationiques.
34. 1.1.94-31.12.94 - I.F.P. (E. PEFFERKORN) - Etude de l'agrégation de colloïdes induite par l'écoulement.
35. 1.1.94-31.12.96 - CEE (G. MARET) - Transport of light in strongly scattering media.
36. 1.2.94-30.6.94 - ELF ATOCHEM (E. PEFFERKORN) - Caractérisation de l'agrégation colloïdale par les W.A.C. par technique du comptage des particules.
37. 15.3.94-14.3.96 - EDF/BOLLORE/ADEME (L. REIBEL) - Etude de polymères à anion greffé et nouveaux sels pour électrolytes polymères d'accumulateurs au Lithium.
38. 21.3.94-20.6.94 - ROQUETTE FRERES (J. FRANÇOIS, D. SARAZIN) - Détermination des masses moléculaires de différents amidons faiblement hydrolysés.
39. 1.4.94-28.2.96 - CEE (G. WEILL, B. FRANÇOIS) - Consiglio Nazionale delle Ricerche.
40. 1.5.94-30.4.95 - CEE (J.F. JOANNY) - Polymer adsorption : loop statistics and kinetics.
41. 1.5.94-31.12.94 - DRET (B. FRANÇOIS, R. NUFFER) - Colloque JPC 1994
42. 1.9.94-31.8.97 - ELF ATOCHEM (F. CANDAU) - Synthèse de polymères associatifs en émulsion ou suspension inverse.

43. 1.9.94-31.8.97 - RHONE POULENC CHIMIE (Ph. CHAUMONT) - Synthèse de macromonomères par voie radicalaire.
44. 1.12.94-30.11.97 - CEE (J.J. ANDRÉ) - Intrinsic molecular semi-conductors on metallophthalocyanines.
45. 1.11.94-31.10.95 - MESR (C. MATHIS) - GDR Composés de la famille du C_{60} , étude fondamentale des caractéristiques chimiques et physiques des molécules.
46. 23.12.94-22.12.96 - LEYBOLD DURFERRIT (J. FRANÇOIS) - Formulation et caractérisation de polymères utilisés dans les solutions de trempe.
47. 1.3.95-29.2.96 - DGA ETCA/CREA/LA (Ph. CHAUMONT) - Apport des métallo-organiques à la protection de la vue contre les effets lumino-thermiques.
48. 1.1.95-31.12.95 - CEE (R. ZANA) - Transfert crédit DR Aquitaine
49. 1.5.95-31.7.95 - FLAMEL TECHNOLOGIES (P. MARIE) - Caractérisation du comportement de polyaminoacides à une interface eau/huile.

Relations internationales et collaborations scientifiques

Liste des chercheurs post-doctoraux de juin 1992 à juin 1995

1. ABETZ Volker, Univ. Freiburg, Allemagne, 1.10.93-30.30.94, Bourse CEE
2. ABRAHMSEN Suzanna, Royal Institute of Technology Stockholm, Suède, 1.4-30.9.93, Bourse Suédoise
3. ALAMI Elouafi, Université de Fès, Maroc, 1.12.92-30.4.94 Bourse FONGECIF
4. AOUDIA M., Université de Blida, Algérie, 1.4-30.9.94, Poste rouge CNRS
5. BACHA Abdelkader, Université d'Oran, Algérie, 1.3-15.6.94, CIES
6. BALAGANGADHARAN V.P., Vikram Sarabhai Space Centre, Trivandum, Inde, 15.9-15.12.1994, Poste rouge CNRS
7. BENKHIRA Ahmed, Faculté des Sciences II, Casablanca, Maroc, 1.9.93-30.6.95, Bourse MRT/ELF-ATOCHEM
8. BEYOU E., Université Bordeaux I, 1.6.95-1.6.96, Contrat DGA-ETCA
9. BOKARIS Efthymios, Université Ionina, Grèce, 13.3.95-31.8.95, Détachement
10. BONET AVALOS Josep, Univ. Barcelona, Espagne, 1.10.93-30.4.95, Chercheur Associé CNRS + Gvt Espagnol
11. BRAND Fabien, Max Planck Institut f. Kolloid u. Grenzflächenforschung, Teltow, Allemagne, 1.5.95-1.5.96, Bourse CNRS-MPG
12. CABANAS Leonora, University of Surrey, Angleterre, 15.2-30.6.93, Bourse Erasmus
13. CHAUVETEAU Guy, Institut Français du Pétrole, 1991-1994, Directeur de Recherche Associé (CNRS)
14. DAMMAN Pascal, Université de Mons, Hainaut, Belgique, 21.2-15.5.94, Bourse FNRS Gvt. Belge
15. DAN Nily, Weizmann Institute, Israel, 1.4-30.6.94, Poste rouge CNRS
16. DECHER Gero, Johannes Gutenberg Universität Mainz, Allemagne, 1.9.94-1.9.95, Professeur Associé (ULP)
17. ELBLE Egbert, Univ. Freiburg, Allemagne, 1.5.93 - 30.4.94, CIES Bourse/contrat
18. FRINDI Mohamed, Fac. Sciences Sembalia, Marrakech, Maroc, 1.10.92 -31.3.93, CIES + ICS
19. GHOSH Snehasish, Tulane Univ. New Orleans, USA, 15.3.94-31.12.95, ELF/ATOCHEM
20. GRAEBLING D., 1.9.93-1.9.94, Maître de Conférences Associé (ULP)
21. GRUTKE Stefan, Univ. Marburg, Allemagne, 15.11.93-15.11.94, Bourse Humboldt - ELF
22. HÄRTL Wolfram, Phys. Chem., RWTH Aachen, Allemagne, 1.9.94-1.9.95, CIES - CEE
23. HERVÉ Muriel, Université L. Pasteur, Strasbourg, 1.12.93-1.12.94, Bourse L'Oréal
24. HUGUENARD Clarisse, Thèse ICS, 1.1.94-31.12.94, ATER ULP

25. IKKER Andreas, Univ. Freiburg, Allemagne, 1.9.92 -30.3.94, Bourse CEE
26. JONES Janette, University of Sheffield, Angleterre, 1.9.93-1.3.94, Bourse ELF - British Council
27. LACIK Igor, Polymer Institute Bratislava, Slovaquie, 1.3.93-1.3.94, CIES
28. LEHSAINI Noureddine, Université de Tlemcen, Algérie, 1.7.93-30.8.93, Contrat industrie
29. MANN Elisabeth, ENS Paris, Labo Physique Statistique, 1.9.93-1.9.94, Bourse DRET, 1.9.94-1.9.95, Maître de Conférences Associé (ULP)
30. McNEILLIS Paul, Imperial College London, Angleterre, 18.2.91-31.12.94, Contrat EURAM
31. MEGHABAR Rachid, Algérie, 26.5-16.6.93, Coopération Algérie-ULP
32. MESTDAGH Michèle (ép. DEBATTY), Université Catholique de Louvain, Belgique, 1.9-30.11.94, Poste rouge CNRS
33. NAIR Raghunadan, Vikram Sarabani Space Center, Inde, 1.2-10.12.93, CIES
34. NYRKOVA Irina, Moscow State University, CEI, 1.4-30.6.94, 1.2-30.4.95, Poste rouge CNRS
35. OHLEMACHER Angela, Max Planck Institut f. Polymerforschung Mainz, Allemagne, 15.8.94-15.8.95, Bourse CNRS-MPG
36. OLINGA Université Bertoua, Cameroun, 1.10.93-28.2.94, Bourse BGE
37. OULAD HAMMOUCH S., Université des Sciences Tetouan, Maroc, 1.7.93-31.3.96, Contrat industrie
38. OULD-KADA Seghier, Université d'Oran, Algérie, 1.7-30.8.93, Coopération Algérie (ULP)
39. PASCAL Philippe, Sydney University Polymer Group, Australie, 15.2.92-28.2.93, CIES - Rhône Poulenc
40. PAPOUTSI Despina, School of Engineering, Patras, Grèce, 16.1-16.3.95, Contrat CEE
41. PAZUR Richard, Univ. Western Ontario, London, Canada, 10.4.95-9.4.96, Bourse ELF-ATOCHEM
42. POPIELARZ Roman, Polytechnika Krakowie, Pologne, 1.1-30.9.93, Chercheur Associé, CNRS + CIES
43. RADEVA Tsetska, Académie des Sciences Sofia, Bulgarie, 14.11-12.12.94, Coopération, Bourse Gvt français
44. RUDATSIKIRA Alphonse, Rwanda, 1.1-30.6.1995, CIES
45. SCHMELZER Michael, MPI-FKF, Stuttgart, Allemagne, 1.9.94-31.7.95, Bourse CNRS-MPG
46. SCHMIDT Hans Werner, Universität Bayreuth, Allemagne, 1.1-1.3.93, Professeur Associé (ULP)
47. SCHUMACHER Martina Univ. Mainz, Allemagne, 1.1.93-31.12.94, Contrat industrie
48. SEMENOV Alexandre, Moscow State University, CEI, 1.4-31.7.94, 1.1-30.4.95, Professeur Associé (ULP)
49. STARTCHEV Konstantin, Bulgarian Acad. Sci., Sofia, Bulgarie, 1.7.94-1.7.95, CIES
50. STEINER Ullrich, Weizmann Institute of Sciences, Rehovot, Israel, 1.1-31.12.95, Bourse Fondation Kastler, CNOUS
51. STERZYNSKI Tomasz, Pologne, 1.9.94-1.9.95, Maître de Conférences Associé (ULP)
52. STOCKER Wolfgang, Johannes Gutenberg Universität Mainz, Allemagne, 6.5-3.9.93, Maître de Conférences associé (ULP)
53. STOYLOV Stoil, Académie Bulgare des Sciences, Bulgarie, 28.2-28.5.93, Contrat CEE/CIES
54. TUIN Gert, Univ. Eindhoven, Pays Bas, 1.5.95-1.5.96, Bourse industrie

55. ULYANOVA Natalia, Acad. Sciences Saint Petersburg, CEI, 1.4-30.6.94, Poste rouge CNRS
56. VAN TASSEL Paul, USA, 1.9.94-1.9.95, Bourse Chateaubriand
57. VON BERLEPSCH Hans, Max Planck Institut f. Kolloid u. Grenzflächenforschung, Teltow, Allemagne, 24.4.95-23.4.96, Bourse CNRS-MPG
58. WACHTEL Herbert, Univ. Stuttgart, Allemagne, 1.1.92-31.12.92, Bourse DRED

Séminaires donnés à l'ICS de juin 1992 à juin 1995

1. 19/6/1992 - Randy Duran (Univ. Floride, USA) : Langmuir Blodgett studies of Sc* Forming liquid crystalline polymers in mono- and multilayers
2. 23/6/1992 - T. Vilgis (MPI Mayence, Allemagne) : Elasticity and thermodynamics of polymer networks
3. 7/7/1992 - Gregory B. McKenna (Polymers Division, NIST, Gaithersburg, USA) Le vieillissement physique. Une étude des échelles de temps.
4. 10/7/1992 - Prof. Johann Smid (Syracuse, New York) Amphiphilic hydrogels with large hydrophobic crosslinks.
5. 17/7/1992 - Mitsuo Sawamoto (Dept Polymer Chemistry, Univ. Kyoto Japan) Living cationic polymerization : design of initiators, nature of the growing species, and controlled polymer synthesis
6. 8/9/1992 - Prof. Toshihiro Kawakatsu (Kyushu Univ. Fukuoka, Japan) Lateral phase separations and shape deformations of two component vesicles
7. 10/9/1992 - Dr. R. Colby (Kodak Co., Rochester, USA) Statics and dynamics of near critical gels.
8. 15/9/1992 - J. Perez (GEMPPM, INSA, Villeurbanne) Mobilité moléculaire vers la transition vitreuse. Applications : relaxation α et techniques thermostimulées
9. 15/9/1992 - V.A. Raghunathan (Fac. Sciences, Univ. du Maine, Le Mans) Growth of surface relief domains in thin films of a stratified liquid
10. 16/9/1992 - Alan Waddon (Polymer Sci. & Engin. Univ. Massachussets, Amherst, USA) Shear induced orientation transitions in domains of triblock st-bu-st copolymers
11. 22/9/1992 - Dr. M. Cates (Cambridge Univ., U.K.) Polymer rheology at very high shear rates
12. 29/9/1992 - François Lequeux (LUDFC, Inst. Le Bel, Strasbourg) Reptation des vermicelles connectées
13. 1/10/1992 - David Wu (Cavendish Lab. Cambridge Univ., U.K.) Hydrodynamics of adsorbed homopolymer layers
14. 6/10/1992 - F. Livolant (Centre de Biologie Cellulaire, Ivry/Seine) Mésophases de l'ADN en microscopie optique et électronique
15. 13/10/1992 - Valérie Cabuil et Régine Perzynski (Univ. P. et M. Curie, Paris 6) Les colloïdes magnétiques : synthèse, stabilité, mesures optiques de constantes viscoélastiques
16. 19/10/1992 - P. Bertrand (Univ. Catholique de Louvain, PCPM, Belgique) Analyse de la structure de surface par spectrométrie à temps de vol des ions diffusés et des reculs directs (TOF ISS/DRS). Application aux matériaux organiques
17. 20/10/1992 - J.L. Barrat (Labo Physique, ENS Lyon) Etude numérique d'une chaîne gaussienne chargée
18. 22/10/1992 - Pr. Joseph Magill (Office of Naval Research, Dept Materials and Engin., London, U.K.) Structure, properties and morphology of polyphosphazenes
19. 23/10/1992 - M. Lewis Fetters (Exxon Res. & Engin. Co. Annandale, N.J. USA) Polyolefin chain dimensions in solution and the melt and their temperature dependencies
20. 27/10/1992 - T. Duke (Groupe Physico-Chimie Théorique, ESPCI, Paris) Dynamique d'ADN en cours d'électrophorèse

21. 5/11/1992 - T.M. Birshtein (Inst. Macromolecular Compounds, Russian Acad. Sci. St Petersburg, CEI) The theory of superstructures in diblock copolymer mixtures
22. 9/11/1992 - Prof. V.A. Kabanov (Fac. Chemistry, Moscow Univ., CEI) Interactions of linear polyions with opposite-charged colloid species and gels
23. 16/11/1992 - Howard Reiss (Dept. Chemistry, Univ. California, Los Angeles, USA) Increase of membrane selectivity due to a nanometer scale stress inhomogeneity: conductive polymer as an example
24. 19/11/1992 - Maria Zembala (Inst. Catalysis and Surface Chemistry, Polish Acad. Sci. Cracow, Pologne) Deposition of brownian particles from flowing suspensions
25. 24/11/1992 - T. Davis (Dept. Chem. Engin., Univ. Minnesota, USA) Silicon surfactant assisted superspreading of water on hydrophobic surfaces
26. 1/12/1992 - X. Michalet (ENS, Paris) Vésicules phospholipidiques de genre topologique élevé
27. 8/12/1992 - K. Kremer (Inst. Festkörperforschung, KFA, Jülich, Germany) Structure and relaxation of polymer networks
28. 11/12/1992 - Prof. M. Grunze (Angew. Physik. Chemie, Univ. Heidelberg, Germany) Molecular orientation and ordering in thin organic films on metallic substrates
29. 15/12/1992 - J.M. Di Meglio (Collège de France, Paris) Faut-il ajouter du polymère pour stabiliser une mousse?
30. 16/12/1992 - Geneviève Delmas-Patterson (Univ. du Québec, Dept. Chimie, Montréal, Canada) Fusion lente des polyoléfines
31. 17/12/1992 - Tom Witten (James Franck Inst., Univ. Chicago, USA) How diblock copolymer lamellae orient on a neutrally wetting surface: two consequences of chain stretching
32. 5/1/1993 - R. Graneck (Univ. California, Los Angeles, USA) Dynamics of spontaneous emulsification: from interfacial instability towards a microemulsion
33. 6/1/1993 - Jean Duhamel (Univ. Toronto, Dept Chemistry, Canada) Structure de polymères épaississants associatifs en solution aqueuse
34. 14/1/1993 - Elisabeth K. Mann (Lab. Physique Statistique, ENS Paris) Films d'un polymère aux surfaces aqueuses: texture et dynamique.
35. 19/1/1993 - P. Oswald (NES Lyon) Croissance d'une phase colomnnaire hexagonale
36. 26/1/1993 - Philippe Déjardin (ICS) Adsorption de polymères et hémocompatibilité
37. 28/1/1993 - Alexander Blumen (Univ. Freiburg, Allemagne) Modèles hiérarchiques dans la théorie des polymères
38. 2/2/1993 - Mme L. Salomé (Centre de Recherches Paul Pascal, Pessac) Observation par vidéomicroscopie de fluorescence de molécules d'ADN en cours d'électrophorèse dans des solutions de polymères
39. 5/2/1993 - E. Cochon (Lab. Matériaux Moléculaires, Univ. Lille) Dynamique moléculaire de cristaux plastiques par RMN
40. 9/2/1993 - Armand Adjari (ESPCI, Paris) Séparation et transport en milieu assymétrique
41. 2/2/1993 - Dominique Durand (Univ. Maine, L. Chimie et Physicochimie Macromoléculaire, Le Mans) Agrégation et gélification des protéines globulaires; un exemple: la thermogélification de la β -lactoglobuline
42. 16/2/1993 - H.W. Schmidt (Univ. California, Santa Barbara, USA) Synthesis and properties of polymers with macroscopically ordered structures

43. 9/3/1993 - H.W. Schmidt (Univ. California, Santa Barbara, USA) Synthesis, structure-property relationships and liquid-crystalline behavior of rod-like aromatic polymers.
44. 16/3/1993 - P. Guenoun (CEA - Physique de l'Etat Condensé, Saclay) Solutions aqueuses de copolymères biséquencés hydrophiles (polyélectrolytes) - hydrophobes : micelles et interfaces
45. 18/3/1993 - Bernard Tinland (MPI-CNRS Service National des Champs Intenses, Grenoble) Auto-diffusion de chaînes semi-rigides en solution
46. 23/3/1993 - G. Bossis (Univ. Nice, Lab Physique de la Matière Condensée) Fluides électro- et magnétorhéologiques
47. 25/3/1993 - Pascal Mayer (Univ. Ottawa, Canada) Understanding and optimizing the resolution of single-stranded DNA sequencing ladders
48. 30/3/1993 - M. Martin (PMMH-ESPCI, Paris) Séparation et caractérisation de macromolécules et de colloïdes par la méthode de fractionnement par couplage flux-force
49. 2/4/1993 - A.S. Dunn (Chem. Dept, Univ. Manchester, Inst. Science & Technology, U.K.) Advances in emulsion polymerisation
50. 6/4/1993 - Ger Koper (Univ. Leiden, The Netherlands) Clustering and relaxation in microemulsions
51. 7/4/1993 - L. Lavielle (CRPCSS, Mulhouse) Tribologie des polymères
52. 13/4/1993 - F. Nallet (CRPP, Talence) Systèmes lyotropes dilués : phase lamellaire, "éponge" et vésicules
53. 14/4/1993 - Patrick Calmettes LLB, CE Saclay) Structures de protéines totalement ou partiellement dépliées
54. 15/4/1993 - Heinz Rehage (Univ. Essen, Allemagne) Some strange phenomena in colloid science : viscoelastic surfactant solutions, dye assemblies, two-dimensional networks and microcapsules
55. 4/5/1993 - D. Williams (Collège de France, Paris) Flexible nematic polymers : confinement, extension, brushes and tilting
56. 4/5/1993 - A.N. Gent (CRPCSS, Mulhouse) Principles of adhesion
57. 11/5/1993 - M.H. Wagner (Inst. Kunststofftechnologie, Univ. Stuttgart, Allemagne) Rubbers and polymer melts : universal aspects of nonlinear stress-strain relations
58. 17/5/1993 - Benjamin Chu (Dept Chemistry, Univ. New York, Stony Brook, USA) Light scattering experiments on teflon characterization and coil-to-globule transitions
59. 18/5/1993 - Buddy D. Ratner (Center of Bioengineering, Dept. Chem. Engin., Univ. Washington, Seattle, USA) Surface structure and surface mobility of synthetic polymers
60. 25/5/1993 - Daan Frenkel (FOM, Inst. Atomic and Molecular Physics, Amsterdam, Pays Bas) Depletion forces on polymers, by polymers and without polymers
61. 1/6/1993 - J. Marko (Cornell Univ., USA) Conformation fluctuations in polymer brushes
62. 15/6/1993 - Prof. A. Lachewsky (Univ. catholique de Louvain, Dept Chimie, Belgique) Structure and properties of micellar polymers
63. 23/6/1993 - Mark D. Ediger (Univ. Wisconsin, Madison, USA) Local dynamics of polymer and small molecules which form glasses : time resolved, optical spectroscopy from picoseconds to megaseconds
64. 28/6/1993 - B. Hammouda (Nat. Sci. Inst. Standards & Technology, Gaithersburg, USA) Small angle neutron scattering from homogeneous polymer mixtures : an RPA approach
65. 29/6/1993 - Janet Jones (Univ. Sheffield, U.K.) Rheological response of surfactant cubic phases
66. 1/7/1993 - Wayne Reed (Univ. Tulane, Nouvelle Orléans, USA) Etude des polyélectrolytes par DDI et SEC

67. 9/7/1993 - K. Matyjaszewski (Carnegie Mellon Univ., USA) From living carbocationic to living radical polymerization
68. 20/9/1993 - A. Balazs (Univ. Pittsburgh, USA) Interfacial activity in polymer blends
69. 21/9/1993 - Ralf Oeser (ILL, Grenoble) Comparison of microscopic with macroscopic properties of model PDMS networks
70. 6/10/1993 - P. Pincus (Univ. California, Santa Barbara, USA) Correlations between cell adhesion proteins
71. 8/10/1993 - F. Tanaka (Tokyo Univ. of Agriculture and Technology) Thermoreversible gelation with junctions of variable multiplicity
72. 12/10/1993 - Michael K. Georges (Xerox Res. Center of Canada, Mississauga, Ontario, Canada) Narrow molecular weight resins by a free radical polymerization process
73. 19/10/1993 - Prof. S. Marcelja (Australia National Univ., Canberra, Australie) Self-assembly and membrane structures
74. 5/11/1993 - Paul Rey (DRFMC-SESAM) Matériaux magnétiques dérivés des radicaux libres nitroxydes
75. 9/11/1993 - Mounir Maaloum (ICS) Mise en évidence de l'arrangement des monomères sur des microtubules
76. 10/11/1993 - Mark A. Buese (Dept Chemistry, Temple Univ., Philadelphia, USA) Living rubbers
77. 17/11/1993 - Mario Kosmas (Univ. Ioannina, Grèce) Behavior of Gaussian chains confined between two plans
78. 18/11/1993 - Prof. G. Camino (Univ. Turin, Italie) Mécanismes d'ignifugation des polymères par intumescence
79. 19/11/1993 - Jacques Penelle (Univ. Catholique Louvain, Dept Chimie, Belgique) Polyméthylènes linéaires substitués tous les deux ou trois atomes de carbone par des substituants carboxylates: voies de synthèse et propriétés
80. 22/11/1993 - B. Bauer (NIST, Gaithersburg, USA) Small angle scattering of dendrimers
81. 22/11/1993 - Wilhelm Risse (Univ. College Dublin, Dept Chemistry, Irlande) Transition metal catalyzed polymerizations of strained cyclic olefins
82. 23/11/1993 - Steve Granick (Univ Illinois, Urbana Champaign, Materials Res. Lab., USA) La dynamique des polymères aux surfaces solides
83. 25/11/1993 - Monique Axelos (INRA, Lab Physicochimie des Macromolécules, Nantes) Gélification de biopolymère par des ions divalents. Mise en évidence expérimentale de la percolation à la transition sol-gel
84. 30/11/1993 - Edgar Silinsh (DEI) Charge carrier generation and transport phenomena in organic crystals and molecular assemblies
85. 1/12/1993 - O. Borisov (Inst. Macromolecular Compounds, St Petersburg, CEI) Polyelectrolytes near interfaces
86. 2/12/1993 - Gero Decher (Inst. Physikalische Chemie, Johannes Gutenberg Univ. Mainz, Allemagne) Layered polymeric nanocomposites
87. 7/12/1993 - Gerhard Eder (Johannes Kepler Univ. Linz, Inst. Chemie, Autriche) Kinetics of crystallization in quiescent polymer melts: modelling and experiments
88. 8/12/1993 - M. Tirrel (Univ. Minnesota, USA) Cisaillement de copolymères séquencés près de transitions ordre désordre

89. 14/12/1993 - Robjin Bruinsma (Univ. Californy, Los Angeles, USA) Adhesion and rolling of white blood cells
90. 13/12/1993 - A.D. Schlüter (Freie Univ. Berlin, Inst. Organische Chemie, Berlin, Allemagne) New synthetic approaches to structurally perfect polymers
91. 15/12/1993 - Pascal Silberzan (Inst. Curie, Paris) Mesure de l'autohésion d'élastomères de silicone par la méthode de JKR
92. 21/12/1993 - B. Kippelen (IPCMS-GONLO, Strasbourg) Les polymères : de nouveaux matériaux photoniques
93. 7/1/1994 - E. Blokhuis (Cornell Univ., Ithaca, USA) Is the line tension finite at the wetting transition?
94. 11/1/1994 - S. Patlazhan (Inst. Chem. Phys., Russian Acad. Sci. Moscou, CEI) Light scattering theory for deformed and swollen polymer network composites
95. 14/1/1994 - Th.M. Nieuwenhuizen (Van der Waals-Zeeman Lab., Univ. of Amsterdam, P.B.) Transport of light in strongly scattering media
96. 18/1/1994 - M. Stamm (MPI Polymerforschung Mainz, Allemagne) The interface between compatible and incompatible polymer blends
97. 27/1/1994 - H.F. Eicke (Inst. Physikalische Chemie, Univ. Basel, Suisse) Viscoelastic mesogels
98. 1/2/1994 - C. Creton (ESPCI, Lab. Physicochimie Structurale et Macromoléculaire, Paris) Effet de l'extraction de chaînes greffées sur l'adhésion du polyisoprène
99. 8/2/1994 - M.W. Hosseini (Lab. Chimie Supramoléculaire, Strasbourg) Kaoiland : briques creuses pour la synthèse à l'état solide
100. 15/2/1994 - Pierre Schaaf (ICS) De l'adsorption séquentielle aléatoire au modèle balistique
101. 8/3/1994 - P. Silberzan (Inst. Curie, Lab. PSI, Paris) Etude de l'autohésion d'élastomères silicones par la méthode de JKR
102. 15/3/1994 - R. Schirrer (EAHP, Strasbourg) De la mécanique des grandes déformations à la macromolécule
103. 22/3/1994 - G. Chauveteau (IFP - CNRS) Rétention de colloïdes en milieu poreux induite par écoulement : théorie et expérience
104. 29/3/1994 - V. Schmitt (LUDFC Strasbourg) Transition de phase isotrope nématique induite par écoulement dans un système de micelles géantes
105. 11/4/1994 - O. Mondain-Monval (CRPP, Bordeaux) Mesures de forces entre particules colloïdales
106. 15/4/1994 - J.M. Di Meglio (Collège de France, Paris) Dynamique locale dans les mousses
107. 19/4/1994 - G.B. Mc Kenna (Nat. Inst. Standards & Technology, Gaithersburg, USA) On the physics required for prediction of long terme performance of polymers and their composites
108. 26/4/1994 - F.K. Hansen (Univ. Oslo, Suède) Dynamic interactions in systems of hydrophobically modified water-soluble polymers
109. 28/4/1994 - W. Härtl (Technische Univ. Aachen, Allemagne) Structure and dynamics of highly charged polymer colloids
110. 29/4/1994 - B. Fourcade (Univ. J. Fourier, Grenoble) La forme des vésicules phospholipidiques
111. 9/5/1994 - G. Hild (ICS) Synthèse par voie anionique et caractérisation de polymères, de copolymères séquencés ou statistiques et de réticulats-modèles dérivés d'esters méthacryliques
112. 10/5/1994 - J. Bibette (CRPP, Bordeaux) Interactions et transitions de phases dans les émulsions
113. 17/5/1994 - I. Nyrkova (Moscow State Univ.) Microphase separation in polyelectrolyte systems

114. 20/5/1994 - A. Arest-Yakubovich (Karpov Institute of Physical Chemistry Moscou) Chain transfer in anionic polymerization of non polar monomers
115. 24/5/1994 - H.R. Brown (IBM Almaden Res. Centre) Chain Pullout in adhesion and friction
116. 24/5/1994 - B. Ivan (CRIC Budapest, Hongrie) Amphiphilic networks : a new class of crosslinked polymers and potential polymeric biomaterials
117. 26/5/1994 - D. Quere (Collège de France, Paris) L'ensimage des fils
118. 27/5/1994 - John L. Brash (McMaster Univ., Hamilton, Ontario, Canada) Etudes récentes sur l'adsorption des protéines relatives aux interactions sang-surfaces
119. 31/5/1994 - Prof. Hyuk Yu (Univ. Madison, Wisconsin, USA) Lateral diffusion of amphiphiles and macromolecules on the air/water interface
120. 1/6/1994 - R. Everaers (KFA Jülich, Allemagne) Topology conservation in polymer networks
121. 6/6/1994 - J. Brisson (CERSIM, Univ. Laval, Québec, Canada) Miscibilité de polymères induite par interactions spécifiques (liaison H notamment)
122. 7/6/1994 - A. Semenov (Univ. Moscou, CEI) The theory of gel electrophoresis
123. 14/6/1994 - R. Klein (Univ. Konstanz, Allemagne) Charge-stabilized colloidal suspensions
124. 15/6/1994 - Yitzhak Rabin (Univ. Bar-Ilan, Israel) Recent developments in the theory of polymer networks
125. 21/6/1994 - B. Cabane (CEA Saclay, Serv. Chimie Moléculaire) Hydrogels de polysaccharides et tensioactifs
126. 23/6/1994 - E. Bartsch (Univ. Mainz, Allemagne) Colloidal polymer micronetwork spheres - a mesoscopic model of the glass transition of atomic fluids
127. 27/6/1994 - M. Rubinstein (Kodak, USA) Dynamics of semi-dilute polyelectrolyte solutions
128. 28/6/1994 - Harry Gibson (Virginia Polytechnic Inst. & State Univ., USA) Polytaxanes: new materials with novel structures and properties
129. 6/7/1994 - Prof. K.P. Dinse (Univ. Darmstadt, Allemagne) Applications of 1 and 2D EPR for the study of photochemical reactions in solution
130. 5/7/1994 - J. Baschnagel (Univ. Mainz, Allemagne) Influence of hard walls on the glass transition in polymer melts
131. 12/7/1994 - J. Vecianan (GSIC Barcelona, Espagne) New organic molecular magnetic materials. The hydrogen-bonding approach
132. 13/7/1994 - David Weitz (Exxon Res & Engin. Co., Anandale, N.J, USA) Elasticity of monodisperse emulsions
133. 16/9/1994 - Prof. Yuri Lipatov (Inst. Macromol. Chemistry, Nat. Acad. Sci Ukraine, Kiev, CEI) Interrelation between the kinetics of IPN's formation and microphase separation
134. 27/9/1994 - S. Stoll (Univ. Genève, Chimie de l'Environnement, Suisse) Simulation numérique d'un processus de floculation par pontage
135. 11/10/1994 - N. Rivier (Institut de Physique, ULP, Strasbourg) Les cristaux conformes et leurs défauts
136. 18/10/1994 - J.M. Desimone (Univ. North Carolina, Chapel Hill, USA) Polymeric materials synthesis and processing in supercritical carbon dioxide
137. 21/10/1994 - R. Prud'homme (Univ. Laval, CERSIM, Québec, Canada) Structure de polyesters stéréocomplexés
138. 27/10/1994 - Dave Pine (Exxon, New Jersey, USA) Light-scattering of sheared polymer solutions

139. 8/11/1994 - Michèle Debatty-Mestdagh (Univ. Catholique de Louvain, Belgique) Apport de la spectroscopie RPE dans l'étude des interactions ions-polymères naturels et de synthèse
140. 15/11/1994 - Sabine Koenig (CRPP, Bordeaux) Comparaison des membranes de DMPC mélangées avec la melitine ou du $C_{12}E_5$
141. 28/11/1994 - M. Gottlieb (Beer-Sheva, Israel) Studies of non idealities in polymer network formation
142. 29/11/1994 - H. Frey (Univ. Freiburg, Allemagne) From mesomorphic polymers to functional dendrimers - The variability of novel Si/C based macromolecular architectures
143. 7/12/1994 - J.P. Bucher (IPCMS, Gpe Surfaces-Interfaces, Strasbourg) Applications de la microscopie à effet tunnel à température variable à l'état de monocouches lamellaires et auto-assemblées
144. 13/12/1994 - P. Hemery (Lab. Chimie Macromoléculaire, Univ. P. et M. Curie, Paris) Polymérisation et copolymérisation ioniques de cyclosiloxanes en émulsion aqueuse
145. 15/12/1994 - Norimasa Okui (Tokyo Inst. Technology, Japon) Universal relationship between melting temperature, crystallization temperature and glass transition temperature
146. 20/12/1994 - R. Maynard (Univ. Grenoble) L'optique en milieu aléatoire : de la diffusion multiple à l'imagerie en milieu turbide
147. 10/1/1995 - R. Jérôme (CERM, Univ. Liège, Belgique) Etude en solution et en masse de composés modèles des ionomères
148. 19/1/1995 - Junzo Sunamoto (Kyoto Univ., Japon) Hydrophobized polysaccharides. Their solution behavior and application in biotechnology and medicine
149. 20/1/1995 - Howard Reiss (UCLA) Théorie de la nucléation homogène
150. 24/1/1995 - J. Higgins (Imperial College, London) Diffusion des neutrons par des systèmes en écoulement
151. 30/1/1995 - Gero Decher (ICS) Supramolecular materials. Arranging molecules in nanoscale dimensions
152. 31/1/1995 - J. Adin Mann, Jr. (Dept Chemical Engin., Univ. Cleveland, USA) Polymer and monomer liquid crystal systems spread at the air-water interface
153. 7/2/1995 - J.P. Sauvage (ULP, Fac. Chimie, Strasbourg) Cathénanes et noeuds moléculaires
154. 14/2/1995 - Elisabeth Bardez (CNAM, Paris) Modulation des propriétés structurales et réactionnelles de microémulsions d'AOT par substitution du contre-ion
155. 22/2/1995 - T.C.B. Mc Leisch (University Leeds, GB) La topologie moléculaire et la dynamique des polymères enchevêtrés
156. 28/2/1995 - Erik Geissler (Univ. J. Fourier, Grenoble) Polydispersité en concentration dans les gels polymères
157. 7/3/1995 - C. Fond et R. Schirrer (ICS, Strasbourg) Définition, mesure et modélisation de l'endommagement mécanique
158. 14/3/1995 - Laurent Bourdieu (LUDFC, Strasbourg) Protéines motrices : défauts en spirale et mesure de force dans les expériences de motilité
159. 21/3/1995 - Jean-Michel Caillol (LPTHE, Univ. Paris-Sud, Orsay) Simulation numérique des fluides Coulombiens
160. 28/3/1995 - Robert Marchessault (Mc Gill Univ., Montréal, Canada) Des biopolyesters "sur mesure"
161. 4/4/1995 - Philippe Mesini (Dept Chemistry, Scripps Res. Inst., Californie, USA) Chemical tools for bioorganic studies : DNA gyrase 2D crystallization - sequence selective DNA binding and cleavage

162. 5/4/1995 - Jean-François Nierengarten (Lab. Organische Chemie, ETH Zentrum, Zürich, Suisse)
De la synthèse template de noeuds et d'entrelacs moléculaires à des dérivés du C_{60}
163. 11/4/1995 - Daniel Grucker (Institut Physique Biologique, Strasbourg) Spectroscopie et imagerie par polarisation dynamique nucléaire à très bas champ
164. 2/5/1995 - Michel Vert (CRBA, Univ. Montpellier) Les polymères "biodégradables" : utopie ou révolution?
165. 16/5/1995 - Thomas Vilgis (MPI Mainz, Allemagne) New predictions for polymer blends and blockcopolymer melts and their experimental verification
166. 18/5/1995 - F. Ganachaud (CNRS-Bio-Mérieux, ENSL, Lyon) Synthèse de latex aminés et étude de l'adsorption d'oligonucléotides sur ces latex
167. 24/5/1995 - Cheng Zhi Yang (Institut du Pétrole, Pékin, Chine) Formulation polymère-tensioactif pour la récupération assistée du pétrole
168. 29/5/1995 - Carlo Taliani (CNR, Inst. Molecular Spectroscopy, Bologne, Italie) On the electronic structure and electroluminescence of α -sexithiophene
169. 30/5/1995 - François Rothen (Inst. de Physique Expérimentale, Univ. Lausanne, Suisse) Cristaux conformes
170. 13/6/1995 - M.E.R. Shanahan (Centre des Matériaux, Ecole des Mines, Ivry) Adhésion et mouillage : effet de surface et de masse
171. 21/6/1995 - Sergei Obukhov (University of Florida, USA) Polymer penetration through membranes
172. 27/6/1995 - Claire Weill (Ponts et Chaussées, France) Propriétés mécaniques d'empilement de billes de gel de polyélectrolytes
173. 29/6/1995 - D. Berek (Polymer Institute of Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia)
- Determination of preferential solvation of macromolecules in binary solvents by means of size exclusion chromatography

Principales Conférences à des Congrès Internationaux de juin 1992 à juin 1995

1992

- 4th Conference of Israel Colloid Society "Polysoaps", Tel-Aviv, Israel, 3-5.3.1992 (R. Zana, conférence sur invitation)
- 17th International Conference on Organic Coating Science, Athènes, Grèce, juillet 1992 (J.M. Catala, conférence sur invitation)
- Congrès international "Tracheal intubation", Bordeaux, juillet 1992 (Ph. Déjardin, conférence sur invitation)
- IUPAC Symposium on Ring-opening Polymerization, Varsovie, Pologne, juillet 1992 (E. Franta, conférence sur invitation)
- 25th Europhysics Conference on Macromolecular Physics, 1st St Petersburg Polymer Meeting "Orientational Phenomena in Polymers, St Petersburg, CEI, 6-10.7.92, (J.C. Wittmann, conférence sur invitation)
- Symposium International sur les Macromolécules IUPAC, Prague, Rép. Tchèque, 12-17.7.92 (P. Lutz, conférence)
- Workshop on Anionic Polymerization and related Processes, Mainz, Allemagne, 20-22.7.92 (P. Lutz, 2 conférences)
- International Conference on Science and Technology of Synthetic Metal (ICSM92), Göteborg, Suède, 12-15.8.1992 (B. François, 2 communications)
- International symposium "Surface modification - Principles and applications", Stockholm, Suède, 19-21.8.1992 (Ph. Déjardin, communication)
- Symposium "Solubilization", American Chemical Society, Washington D.C., USA, 26.8.1992 (R. Zana, conférence sur invitation)
- Colloque OTAN "Crystallization of Polymers", Mons, Belgique, 7-11.9.92 (B. Lotz, conférence sur invitation)
- Gordon Research Conference on Polymer Colloids, Irsee, Allemagne, 13-18.9.92 (F. Candau, conférence sur invitation)
- European Research Conference on Reactivity in Organized Microstructure, Mont St-Odile, France, 13-19.9.1992 (J. Lang, communication)
- 6th Conference of the European Colloid and Interface Society, Graz, Autriche, 21-25.9.1992 (Y. Holl, communication)
- 4th European Polymer Federation Symposium on Polymer Materials, Baden-Baden, Allemagne, 27.9-2.10.92 (B. Lotz, J.C. Wittmann, conférence sur invitation, M. Galin, A. Mathis, J.C. Galin, communication)
- Fractures of Polymers, Londres, Grande Bretagne, octobre 1992 (R. Schirrer, communication)
- International Symposium on Chemistry and Physics of Molecular Based Magnetic Materials, Tokyo, Japon, 28.10.92 (Ph. Turek, conférence sur invitation)
- Fall 92 Materials and Research Society, Boston, Mass., USA, 30.11-4.12.92 (T. Sterzynski, communication)

1993

- Symposium Society of Plastics and Rubber Engineers, Zagreb, 1993 (Z. Gallot, communication)
- 64th Annual Meeting of the Society of Rheology, Santa Barbara, USA, 7-11.2.1993 (R. Muller, communication)
- Polymer Conference, Cambridge, Grande Bretagne, 20-22.2.93 (P. Lutz, communication)
- American Physical Society March Meeting, Symposium "Complex Fluids under Shear, Seattle, USA, 22-26.3.1993 (J. Bastide, conférence sur invitation)
- Colloque de Chimie Macromoléculaire, Freiburg in Breisgau, Allemagne, 25-27.2.93 (P. Lutz, communication)
- Gordon Conference on Bioanalytical Biosensors, Ventura, CA, USA, 22-26.3.1993 (Ph. Déjardin, communication)
- American Physical Society, March Meeting, Symposium "Complex Fluids Under Shear", 22-26.3.1993 (J. Bastide, conférence sur invitation)
- ACS, IEEC Division Symposium, Denver, USA, 28.3-2.4.93 (F. Candau, R. Zana conférence sur invitation)
- American Chemical Society Spring Meeting "Ordered polymer thin films through epipolymerization Denver, USA, avril 1993 (A. Thierry, conférence sur invitation)
- American Chemical Society, Spring Meeting, Division of Polymeric Materials Science and Engineering, Symposium "Elastomers", Denver, Colorado, USA, 28.3-5.4.1993 (J. Bastide, conférence sur invitation)
- 9th Annual Meeting, The Polymer Processing Society, Manchester, Grande-Bretagne, 5-8.4.93 (T. Sterzynski, communication)
- Symposium "Pure and Applied Aspects of Surfactants Behavior", Royal Society of Chemistry, Strasbourg, France, 15.4.1993 (R. Zana, communication)
- ANTEC Meeting 1993, New Orleans, USA, 9-13.5.93 (G.H. Hu, 2 communications, L. Chen, 1 communication)
- 2nd European Triservice Workshop on Surface/Interfaces of Polymer Composites, Londres, Grande-Bretagne, 26-28.5.93 (J.C. Wittman, conférence sur invitation)
- 15th Annual International Conference on Advances in the Stabilization and Degradation of Polymers, Lucerne, Suisse, 2-4.6.1993 (J. Marchal, communication)
- 67th Annual Colloid and Surface Science Symposium, Toronto, Canada, 20-23.6.1993 (D. Juhé, J. Lang, communication)
- Gordon Research Conference on Polymer Colloids, Tilton, USA, 27.6-3.7.1993 (F. Candau, conférence sur invitation)
- 2nd International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Alicante, Espagne, 28.6-8.7.1993 (E. Marchal communication)
- Gordon Conference "Elastomers, Network and Gels", Newport, RI, USA, juillet 1993 (J. Bastide, conférence sur invitation)
- 19th International Conference Coatings Science and Technology, Athènes, Grèce, juillet 1993 (J. François, conférence sur invitation)
- 2nd International Symposium Exhibition on Flame Retardants, Beijing, Chine, juillet 1993 (J.M. Catala, conférence sur invitation)
- Symposium on Cationic Polymerization and Related Processes, Borovetz, Bulgarie, juillet 1993 (E. Franta, conférence sur invitation)

- 6e Congrès international "Films moléculaires organisés", Trois-Rivières, Québec, Canada, 4-9.7.93 (P. Muller, communication)
- Gordon Research Conference "Ion containing Polymer", Plymouth, Grande Bretagne, 12-16.7.93 (J.C. Galin, conférence sur invitation)
- 19th International Conference on Organic Coatings Science and Technology, Athènes, Grèce, 12-16.7.1995 (F. Candau, conférence sur invitation)
- Gordon Research Conference "Films and Coating", 2.8.1993 (R. Zana, communication)
- Chicago ACS Meeting, Symposium "Water-Soluble and Water Swellable Polymers", Chicago, USA, août 1993 (J. François, conférence sur invitation)
- ACS Meeting Water-Soluble Polymers Symposium, Chicago, USA, 22-27.8.1993 (F. Candau, conférence sur invitation)
- The Rank Price Funds Symposium on Optical Localization and Slow Waves, Grasmere, Grande Bretagne, septembre 1993 (G. Maret, conférence sur invitation)
- Theory and Simulation on Condensed Polymer Systems, Mainz, Allemagne, septembre 1993 (C. Marques, conférence sur invitation)
- Impact and dynamic fracture of polymers, Sardinia, septembre 1993 (R. Schirrer, communication)
- 7th ECIS Conference, Bristol, Grande Bretagne, 12-16.9.1993 (F. Candau, conférence sur invitation)
- European School of Colloid Science, Strasbourg, France 4.10.1993 (R. Zana, communication)
- 44th Meeting, International Society of Electrochemistry, Berlin, Allemagne, 5.10.1993 (Ph. Déjardin, communication)
- Journées du Programme Commett, Louvain la Neuve, Belgique, 7-8.10.1993 (B. Lotz, conférence sur invitation)
- 46th Symposium Colloid and Surface Society of Japan, Tokyo, Japon, 8.10.1993 (R. Zana, conférence sur invitation)
- International Symposium on Polymers "POLYMEX-93, Cancun, Mexique, 1-5.11.93 (J.C. Galin, conférence sur invitation, J.M. Widmaier, C. Rouf, G. Meyer, communication)
- 2nd International Conference on Polymer Characterization, Univ. North Texas, Denton, USA, Novembre 1993 (T. Sterzynski, communication)
- Royal Society Meeting "Self Order and Form in Polymers", London, Grande Bretagne, 14-15.12.93 (B. Lotz, conférence sur invitation)

1994

- International GPC Symposium, Orlando, USA, 1994 (Z. Gallot, communication)
- International Workshop on Gel Permeation Chromatography of Polymeric Materials, Varsovie, 1994 (Z. Gallot, communication)
- 5th European Polymer Federation Symposium on Polymeric Materials, 1994, Bâle, Suisse (G. Decher, conférence sur invitation)
- Workshop on Polymers, Brasilia, Brésil, janvier 1994 (C. Marques, conférence sur invitation)
- 8th International Conference on Surface and Colloid Science, Adelaide, Australie, 13-18.2.1994 (Y. Holl, communication)
- Makromolekulares Kolloquium Freiburg, Allemagne, 24-26.2.94 (J.C. Wittmann, conférence sur invitation)

- Tagung "Kolloid Suspensionen", Polymer Institut, Universität Karlsruhe, Allemagne, mars 1994 (G. Maret, conférence sur invitation)
- OSA Topical Meeting, Advances in Optical Imaging and Photon Migration, Orlando, USA, mars 1994 (G. Maret, conférence sur invitation)
- Frühjahrstagung Polymerphysik Heterogenitäten in Polymere, Deutsche Physikalische Gesellschaft, Halle, Allemagne, 7-9.3.1994 (T. Sterzynski, communication)
- 207th American Chemical Society Meeting, San Diego, CA, USA, 13-17.3.1994 (Y. Gallot, communication, Ph. Déjardin, communication)
- American Physical Society Meeting, Pittsburgh, USA, 21-25.3.1994 (Y. Gallot, communication)
- 14th General Conference on the Condensed Matter Division, European Physical Society, Madrid, Espagne, 28-31.3.94 (B. Lotz, S. Kopp, J.C. Wittmann, conférence sur invitation)
- High Polymer Research Group, 34th Moretonhamstead Conference, avril 1994 (J. François, conférence sur invitation)
- Deformation, yield and fracture of polymers, Cambridge, Grande Bretagne, avril 1994 (R. Schirrer, communication)
- 10th Annual Meeting of the Polymeric Processing Society, Akron, USA, 5-8.4.1994 (R. Muller, conférence sur invitation)
- 3rd International Symposium on Radical Copolymers in Dispersed Media, Lyon, 17-22.4.1994 (D. Juhué, J. Lang, communication, F. Candau, conférence sur invitation)
- ANTEC Meeting 1994, San Francisco, USA, mai 1994 (G.H. Hu, M. Lambla, communication)
- International Seminar of Polymer Science and Technology, Shiraz, Iran, mai 1994 (E. Franta, conférence sur invitation)
- Symposium on Ion Containing Polymers, FNRS/NFWO, Polymer Research Contact Group, Louvain-la-Neuve, Belgique, 17-18.5.1994 (F. Candau, conférence sur invitation)
- International Symposium on Polymer Analysis and Characterization (IPAC7), Les Diablerets, Suisse, 24-26.5.1994 (J. Bastide, conférence sur invitation)
- Non-equilibrium statistical mechanics meeting, Sitges, Barcelone, Espagne, juin 1994 (P. Schaaf, communication)
- 16th Annual International Conference on Advances in the Stabilization and Degradation of Polymers, Lucerne, Suisse, 20-22.6.1994 (J. Marchal, communication)
- 68th ACS Colloid and Surface Science Symposium, Stanford, USA, 19-22.6.1994 (R. Zana, 2 communications)
- 10th International Symposium on Surfactants in Solution, Caracas, Venezuela, 26-30.6.1994 (R. Zana, 3 communications)
- 1st International Conference on Scaling Concepts and Complex Fluids, Catanzaro, Italie, juillet 1994 (F. Candau, G. Maret, conférences sur invitation)
- International Conference on Synthetic Metal (ICSM94), Séoul, juillet 1994 (B. François, conférence sur invitation + 3 communications)
- 20th Annual International Conference on Organic Coatings Science and Technology, Athènes, Grèce, 4-8.7.1994 (Y. Holl, conférence sur invitation)
- 35th IUPAC Meeting, Akron, Ohio, USA, 11-15.7.94 (B. Lotz, conférence sur invitation, D. Colombani, communication)
- European Society of Polymer Spectroscopy Meeting, Valladolid, Espagne, 20-22.7.94 (B. Lotz, conférence)

- Gordon Conference "Polymer Physics", Newport, RI, USA, août 1994 (J. Bastide, conférence sur invitation)
- International Symposium on Polymer Spectroscopy, Washington, USA, 21-26.8.1994 (Y. Holl, conférence sur invitation)
- International Conference on Molecular Electrooptics, Bielefeld, 5-9.9.1994 (G. Weill, conférence) (communication)
- Workshop Reactions in Microemulsions, Stockholm, Suède, 7.9.1994 (F. Candau, conférence sur invitation)
- 8th International Symposium on Electrets, 7-9.9.1994 (E. Marchal, communication)
- Eurocoat 94, Sitges-Barcelone, Espagne, 27-30.9.1994 (D. Juhué, J. Lang, communication)
- Molecular mobility and order in Plymer systems, St. Petersburg, CEI , 3-6.10.1994 (G. Weill, conférence)
- 5th European Polymer Federation Symposium on Polymeric Materials, Bâle, Suisse, 9-12.10.1994 (R. Muller, conférence sur invitation, J. François, conférence sur invitation, J. Marchal, conférence sur invitation)
- European School in Colloid Science, Strasbourg, France, 10-14.10.1994 (R. Zana, conférence sur invitation)
- 4th International Conference on Molecule-Based Magnets, Salt Lake City, USA, 16-21.10.1994 (Ph. Turek, communication)
- 5th Symposium on Surface and Colloid Science, Lund, Suède, 18-19.10.1994 (F. Candau, conférence sur invitation)
- International Conference on Polymer Processing, Torun, Pologne, 27-28.10.94, (T. Sterzynski, communication)
- 3rd North American Research Conference on Organic Catings Science and Technology, Hilton Head, USA, 14-17.11.1994 (Y. Holl, conférence sur invitation)
- 5th SPSJ International Polymer Conference, Osaka, Japon, 28.11-2.12.94 (B. Lotz, J.C. Wittmann, conférence sur invitation)
- Regio Macro V "Polymer Systems: Supramoleculer Order and Function", Strasbourg, France, décembre 1994 (G. Maret, conférence sur invitation, R. Zana, communication)

1995

- Potsdamer Workshop "Funktionalisierte dünne organische Schichten und Grenzflächen", Potsdam, Allemagne, 1995 (G. Decher, conférence sur invitation)
- European Research Conference on "Polymers at Interfaces: Structure and Dynamics", Giens, France, 1995 (G. Decher, conférence sur invitation)
- 4th Croatian Symposium on Chemistry and Technology of Macromolecules, Zagreb, 1995 (Z. Gallot, communication)
- 209th ACS National Meeting, Anaheim, 1995 (Z. Gallot, communication)
- Gordon Conference, Ventura, Ca, USA, 4-8.1.1995 (G. Weill conférence sur invitation)
- Workshop "New Trends in Colloid Sciences", Milan, Italie, 13.3.1995 (R. Zana, communication)
- APS 1995 March Meeting, San Jose, USA, 20-23.3.95 (A.J. Lovinger, B. Lotz, J.C. Wittmann, conférence sur invitation, P. Petit, communication, C. Marques, conférence sur invitation)
- PPS-11 11th Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Séoul, Corée, 27-30.3.1995 (R. Muller, communication)

- International Workshop "Waves and Heterogenous Media, Les Houches, France, mars 1995 (G. Maret, conférence sur invitation)
- 209th ACS National Meeting, Anaheim, USA, 2-7.4.95 (J.C. Wittmann, B. Lotz, conférence)
- Bayreuth Polymer & Materials Research Symposium 1995 (BPS'95), Bayreuth, Allemagne, 24-26.4.95 (J.C. Wittman, conférence sur invitation)
- Mediterranean Chem, International Conference on Chemistry and the Mediterranean Sea, Tarente, Italie, 23-27.5.95 (E. Pefferkorn, conférence sur invitation)
- ACS 27th Central Regional Meeting, Akron, USA, 31.5-2.6.1995 (F. Candau, conférence sur invitation)
- APME'95 Conference on Advance Polymers, New York, USA, juin 1995 (D. Colombani, communication)
- International Conference on mechanical behaviour of materials, The Hague, Pays Bas, juin 1995 (R. Schirrer, communication)
- Polymers at Interfaces, Structure and Dynamics, Giens, France, juin 1995 (C. Marques, conférence sur invitation)
- Polymers for Advanced Technologies PAT'95, Pise, Italie, 11-15.6.95 (T. Sterzynski, communication)
- 17th Annual International Conference on Advances in the Stabilization and Degradation of Polymers, Lucerne, Suisse, 12-14.6.1995, (J. Marchal, communication)
- 145th. WE-Heraeus Seminar "Polymer, Membranes, Soft Matter", Physikzentrum Bad Honnef, Allemagne, 12-14.6.1995 (J. Bastide, conférence sur invitation)
- Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, New York, USA, 24-29.6.95 (P. Lutz, conférence + communication)
- Meeting on Associating Polymers, Loen, Norvège, 26-30.6.1995 (F. Candau, conférence sur invitation)

Index

auteurs des publications [n°]

Abetz V. 275

Alami E. 1, 139, 140, 141, 142, 143, 480

André J.J. 2, 13, 14, 57, 83, 106, 132, 145, 229, 263, 289, 301, 373, 433, 443, 466, 479, 515, 535, 550, 561, 571, 594, 599

Anthony O. 317, 318, 577

Bastide J. 5, 6, 114, 115, 136, 148, 231, 254, 255, 266, 323, 405, 406, 442, 542, 562

Beinert G. 5, 56, 59, 60, 139, 149, 371, 480, 515, 556, 577

Benkhira A. 8, 150, 325, 326,

Benoît H. 10, 151, 152, 153, 157, 248, 327, 328, 329, 332, 376, 388, 404, 484, 521, 589

Bernard M. 229, 263, 535, 597

Bieber A. 289, 515, 550, 594

Bieglé A. 331

Bonet Avalos J. 333

Boudenne N. 334, 408, 410

Bouzouma-Wendling F. 303

Brossas J. 46, 47, 48, 161, 162, 199, 200

Candau F. 15, 16, 18, 25, 27, 154, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 214, 282, 338, 339, 381, 439, 453, 487, 488, 489, 490, 527, 528, 547, 548, 581, 597

Catala J.M. 19, 161, 162, 163

Cesar B. 505

Charmeau J.Y. 491

Chaumont Ph. 167, 344, 345, 371, 430, 436, 492, 497, 498, 499, 544, 545, 546

Chauveteau G. 274, 504, 566, 567, 568, 569, 570

Clouet G. 21, 22, 23, 24, 167, 209, 210, 264, 285, 430, 436

Colombani D. 344, 345, 492, 497, 498, 499, 544

Damman P. 500

Danicher L. 176, 223

Dayantis J. 30, 177, 178, 179, 180, 181, 350, 384, 385

Decher G. 182, 351, 502, 565

Déjardin Ph. 17, 31, 117, 133, 258, 308, 352, 477, 503, 530

Delaby I. 334, 353

Derrough S. 183, 354

Durand C. 230

Duval M. 9, 185, 459, 483, 587

François B. 7, 39, 101, 130, 195, 196, 360, 419, 427, 471, 505, 506, 537, 551

François J. 8, 11, 38, 40, 41, 92, 93, 116, 155, 235, 277, 319, 325, 326, 334, 357, 361, 409, 480, 485

Franta E. 8, 42, 75, 76, 77, 230, 325, 326, 362, 438

Frère Y. 43, 44, 45, 74, 99, 100, 229, 316, 382, 426

Friedmann G. 46, 47, 48

Frindi M. 49, 50, 363, 364

Galin J.C. 35, 36, 51, 52, 188, 189, 201, 202, 203, 225, 366, 435, 495, 507, 509

Galin M. 51, 52, 201, 202, 203, 495, 508, 509

Gallot Y. 26, 91, 174, 175, 185, 243, 261, 262, 368, 369, 416, 444, 462, 514, 518, 526

Gallot Z. 55, 281, 295, 314, 315, 369, 514, 580, 596

George-Rouf C. 183, 266, 442, 443

Gingreau C. 205, 366

Girard B. 254

Graebing D. 206, 280, 367, 368

Gramain Ph. 43, 44, 45, 94, 99, 100, 176, 204, 207, 382, 426, 445, 446, 510, 511, 512

Graff S. 447, 457, 458, 534, 536

Grayer V. 513, 601

Guilbert Y. 45

Haida H. 185

Hajji L. 515

Hauptmann C. 229, 373, 374, 479, 535

Heitz C. 250

Herz J.E. 56, 59, 60, 63, 149, 255, 323, 371, 375, 515, 556

Hild G. 213, 516

Holl Y. 17, 32, 33, 34, 58, 64, 65, 184, 223, 224, 285, 343, 355, 398, 399, 465, 491

Hu C.G. 64, 65, 164, 165, 166, 215, 216, 217, 218, 302, 341, 372, 377, 493, 517, 518, 519, 520, 540, 541, 591, 592, 593, 598

Huguenard C. 37, 104, 378, 379, 380, 504, 559

Ikker A. 382

Isel F. 480

Joanny J.F. 4, 62, 67, 68, 69, 82, 113, 129, 144, 147, 153, 220, 221, 267, 284, 293, 305, 306, 322, 327, 333, 386, 387, 388, 425, 452, 460, 472, 473, 482, 490, 521, 522, 582, 583, 584, 595, 602

Johner A. 69, 70, 117, 119, 220, 221, 245, 306, 333, 352, 387, 388, 425, 472, 473, 521, 595, 602

- Jones J. 522
 Juhué D. 222, 389, 390, 391, 392, 524, 525
- Klucker R. 527
 Knoesel R. 225
 Kopp S. 227, 356, 400, 401, 402, 403, 414, 534
- Lacik I. 528
 Lamba M. 32, 33, 34, 58, 64, 65, 184, 215, 217, 223, 232, 280, 372, 377, 454, 486, 517, 519, 520, 540, 541, 576, 591, 592, 593, 598
 Lamps J.Ph. 213, 270, 516
 Lang J. 3, 78, 79, 80, 222, 290, 389, 391, 392, 447, 457, 458, 524, 525, 534, 536, 590
 Le M.T. 352, 530
 Lehsaini N. 235, 408, 409, 410
 Lenke R. 186, 187, 236, 411, 475
 Levy H. 141, 142, 290, 604
 Lingelser J.P. 185, 518
 Lotz B. 86, 87, 121, 126, 191, 192, 193, 198, 227, 238, 239, 240, 241, 286, 301, 304, 356, 359, 400, 401, 402, 403, 413, 414, 415, 449, 456, 457, 458, 466, 513, 529, 533, 534, 536, 601
 Lutanie E. 88, 89
 Lutringer G. 90
 Lutz P. 111, 128, 156, 159, 256, 270, 271, 272, 336, 362, 417, 437, 438, 448, 542, 575
- Maaloum M. 91, 243, 418, 460
 Mann E. 538, 573
 Marchal E. 95, 244, 422, 423
 Marchal J. 28, 29, 470, 476, 600
 Maret G. 186, 187, 194, 236, 273, 276, 330, 365, 383, 411, 475, 532, 539
 Marie P. 139, 343, 578, 579
 Marques C. 62, 70, 112, 218, 245, 246, 247, 278, 279, 284, 294, 424, 425, 452, 461, 522, 572, 574
 Mathis A. 35, 203
 Mathis C. 53, 107, 108, 138, 208, 233, 234, 242, 263, 268, 407, 419, 441, 563, 564
 Mayer A. 540, 541
 McNeillis P. 419
 Mestdagh M. (ép. Debatty) 319
 Meurer B. 35, 90, 188, 299, 300, 324, 455
 Meyer G.C. 63, 183, 21, 212, 248, 275, 354, 375, 443, 557
 Meyer S. 73, 228, 419, 529, 543
 Mottin M. 81
 Muller R. 98, 109, 158, 189, 206, 257, 353, 368, 409, 429, 481
- Nair R. 430, 436, 544, 545, 546
- Neyret S. 453, 547, 548
 Nuffer R. 20, 107, 108, 268, 494, 563
- Olinga T. 101, 196, 551
 Ouali L. 259, 431, 432, 547, 552, 553, 554, 555
 Oulad Hammouch S. 556
 Ould-Kada S. 42, 362
- Parizel N. 260, 557
 Pefferkorn E. 12, 37, 103, 104, 122, 123, 124, 259, 274, 287, 288, 378, 379, 380, 431, 432, 504, 547, 552, 553, 554, 555, 558, 559, 566, 567, 568, 569, 570, 586
 Petit P. 14, 57, 105, 106, 132, 263, 289, 321, 433, 434, 441, 466, 560, 561, 571
 Picot C. 98, 257
 Pith T. 32, 33, 34, 58, 372, 540, 541, 576, 598
 Popielarz R. 264
- Radeva T. 265, 298
 Rawiso M. 130, 360, 471, 480, 505, 506
 Reibel D. 53, 138, 208, 263, 268, 441, 563, 564
 Reibel L. 42, 75, 76, 77, 107, 108, 230, 269, 362
 Rempp P. 97, 109, 110, 111, 128, 213, 270, 271, 272, 417, 437, 438
 Renoux D. 439, 581, 597
 Ringenbach E. 566, 567, 568, 569, 570
 Robert J. 433, 441, 560, 561, 571
- Sarazin D. 38, 40, 41, 116, 277, 408, 410
 Schaaf P. 88, 89, 117, 118, 119, 146, 226, 283, 307, 320, 440, 450, 451, 538, 573
- Scheer M. 35
 Schirrer R. 54, 96, 523
 Schmitt B. 448, 575
 Schreyeck G. 578, 579
 Seadan M. 232, 280
 Selb J. 16, 27, 154, 173, 214, 282, 439, 528, 581, 597
- Semenov A. 582, 583, 584
 Sens P. 284, 452
 Stanger J.L. 496, 594
 Sterzynski T. 421, 454, 486, 585
 Stoll S. 287, 288, 552, 555, 586
 Stoylov S. 588
 Straupé C. 126
 Strazielle C. 91, 84, 102, 125, 137, 335, 340, 347, 348, 349, 412, 459, 483, 484, 549, 587, 589
 Sturm J. 250, 251, 252, 253, 588
 Sun Y.J. 217, 520, 591, 592, 593
- Thierry A. 71, 85, 126, 127, 191, 192, 193, 359, 370, 531
 Turek P. 292, 342, 467, 478, 496, 594, 605

Varoqui R. 12, 265, 296, 297, 298, 464

Wachtel H. 301, 466, 599

Weill G. 90, 235, 250, 251, 252, 253, 260, 409,
455, 468, 469, 557, 588

Widawski G. 130, 360, 471, 505, 506, 537

Widmaier J.M. 63, 131, 183, 21, 212, 298, 354,
375, 406, 443

Wittmann J.C. 61, 73, 86, 121, 126, 190, 191,
192, 193, 198, 227, 228, 239, 240, 286,
301, 304, 356, 358, 359, 400, 401, 402,
403, 419, 428, 449, 456, 457, 458, 466,
500, 513, 529, 534, 536, 543, 601

Wittmer J. 304, 305, 306, 352, 472, 473, 602

Wojtaszczyk P. 307, 451, 573

Zahn K. 475

Zana R. 1, 12, 25, 49, 50, 66, 72, 78, 79, 80, 134,
135, 139, 140, 141, 142, 143, 160, 168,
169, 170, 309, 310, 311, 312, 313, 317,
318, 346, 363, 364, 393, 394, 395, 396,
397, 420, 463, 474, 489, 501, 577, 603,
604

Zehnacker S. 476

Zilliox J.G. 56, 59, 149, 408, 410, 556

Zink M.O. 499

Index

auteurs des rapports (page)

Abetz 40
Aimé 88
Alami 52
Alnot 80
Andre 90, 92, 94, 96
Anthony 54
Axelos 26

Ball 69
Barrat 25
Bastide 38, 39, 40, 74
Bayouhdh 91
Bazuin 27
Bedeaux 67, 68
Beinert 31, 32, 36, 37, 38, 52, 70
Benkhira 30
Benoît 44
Benrraou 54
Bernard 92
Bernard M 94
Bernier 90
Bibette 74
Bieber 92, 94, 96
Bieglé 28
Binder 61
Bonet Avalos 57, 58
Boudenne 26
Boudjema 22
Boué 37, 38, 40
Brinkmann 92
Burchard 17

Cabuil 74
Candau F 29, 33
Candau J 29, 33, 37, 51
Cartier 77
Caselles 91
Catala 18
Cates 53
Chapoton 27
Chaumont 12, 26, 45
Chauveteau 59, 72
Chezeau 47
Chovino 13, 15, 83, 84
Christment 52
Chu 46
Clouet F 64
Clouet G 11, 12, 26
Colombani 12
Contantinescu 47

Corpart 12
César 88

Danicher 65
Danino 51
Daoust 43
Debatty 26
Decher 63
deGennes 105
Delaby 103
Deloche 81
Derrough 40
Devaux 43
di Meglio 55
Dinia 94
Djebar 53
Dondos 16
Dorset 77, 78, 79
Duflos 12
Dugave 12
Duval 44
Déjardin 60, 63

Ederlé 16, 17, 90
Elble 18

Finck 46
Fond 40
Franta 23, 30, 53
François B 82, 88
François J 26, 30, 32, 34, 36, 45
Friedmann 19
Frindi 52
Froelich 101, 103, 104
Frère 15, 84

Gadioux 18
Galin JC 28, 47, 48, 52
Galin M 28, 47, 48, 52
Gallot Y 82
Gallot Z 51, 88
Gingreau 28, 48
Girard 38
Gouasmi 14, 15
Graff 77
Gramain 15, 64, 84
Grassl 28, 47
Grucker 94
Grutke 13, 16
Guenet 35
Guillaud 92

Hadziioannou 44

- Hajji 94, 96
 Hammouch 36
 Hammouda 44
 Haque 12
 Hauptmann 92, 94
 Heckmeier 75
 Heitz 26, 46
 Herrmann 38, 41
 Herz 36, 38
 Hild 16
 Holl 28, 66
 Hu 82, 98, 99
 Huguenard 61
 Härtl 75

 Ikker 84
 Isel 31, 36, 37, 38, 39

 Joanny 25, 28, 29, 44, 50, 53, 57, 58, 61, 74
 Johner 25, 28, 50, 57, 58, 60, 61
 Jones 50
 Juhué 70, 71

 Kahn 93
 Kajzar 80
 Kamenka 53, 54
 Kaplun 51, 54
 Karaborni 52
 Kayser 12
 Kempf 81
 Kempkes 41
 Kern 51
 Kinoshita 92
 Klücker 33
 Knoesel 28
 Koberstein 82
 Koper 68
 Kopp 77, 79
 Krüger 80

 Lacik 33
 Ladevèze 104
 Lal 38, 40
 Lambla 98, 99
 Lamps 26
 Lang 46, 55, 66, 70, 71, 77, 82
 Le 60
 Lefrant 90
 Legrand 80
 Lehsaini 36
 LeMoigne 80, 92
 Lenke 75
 Lequeux 51, 53
 Lhommeau 67
 Lindmann 53

 Lingelser 82
 Loos 78
 Lotz 77, 78, 79, 81, 92
 Lovinger 77
 Luap 104
 Lubensky 74
 Lutz 13, 16, 17, 23, 38, 74, 84

 Maaloum 73
 Maitre 32
 Mann 68
 Marchal E 27, 47
 Marchal J 15
 Maret 45, 74, 75, 105, 107
 Marie 39, 52, 64
 Maring 47, 79
 Marques 50, 53, 58
 Masson 83, 84
 Mathis A 27, 40, 48
 Mathis C 82, 88, 90
 Mauprivez 60
 Mayes 82
 McCourt 79
 Meistermann 44
 Mendes 37, 38
 Merrill 22
 Mestanza 98
 Meurer 27, 47, 48, 79
 Meyer G 40
 Meyer S 81
 Michels 52
 Monfort 58
 Muller 58
 Muller R 27, 101, 103, 104
 Munch 29, 37
 Müller W 55

 Nair 12
 Navarro 18
 Neillis 82, 88
 Neyret 28, 29
 Noolandi 46
 Nuffer 88, 90
 Nyrkova 44

 Olinga 88
 Ouali 29, 61, 72

 Parizel 40, 47
 Pefferkorn 29, 59, 61, 68, 72
 Pernodet 34, 46
 Perzynski 74
 Pesce 101, 104
 Petit 88, 90
 Picot 38, 40, 41, 101

- Pincus 105
Pith 66, 67
Pixa 85
Pluen 46
Popielarz 12
Pouchelon 37, 38
Pratt 64
Probst 22
Pujol 37, 38
- Rameau 34, 45
Ramzi 38
Rawiso 26, 32, 34, 82, 88
Rawson 94
Reed 26
Reibel D 88, 90
Reibel L 15, 22, 53, 91
Rein 17
Rempp 16, 17, 26
Renoux 33
Rey 93
Ringenbach 59, 72
Robert 66, 90
Rouault 64
Rouf 37, 38, 39, 40
Rubi 67
Rubinstein 57
Russell 82
- Sadoun 12
Sarazin 32, 34, 36, 45
Sauvage 17
Schaad 64, 67, 68, 69
Schirrer 40, 66, 85
Schlüter 44
Schmidt 53
Schmitt 23, 68
Schosseler 37
Schreyeck 39, 64
Schumacher 77
Sedlacek 50, 88
Seitz 84
Selb 29, 33
Semenov 44, 58
Senger 67
Sens 53, 58
Servet 80
Simon 94
Skoulios 51, 81
Skouri 29
Souciet 46
Stanger 94
Stocker 77
Stoylov 59
Strazielle 17, 43, 44
- Sturm 46
Suarez 55
Sun 98
Sutter 55
- Talmon 51, 54
Terrisse 104
Thierry 78, 80, 81
Tinland 45, 46
Toprakcioglu 61
Treiner 54
Turek 94
Turner 50, 53
- Vallic 81
Valmont 74
van Os 52
Varoqui 59, 68
Veciana 92, 94, 95
Voegel 63, 67, 69
Volpert 33
- Wachtel 92
Weill 36, 46, 47, 79
Wendling 63
Widawski 82, 88
Widmaier 40
Wittmann 77, 79, 81, 82, 84, 92
Wittmer 25, 28, 50, 61
Woehl 46
Wojtaszczyk 67
- Zahn 74
Zana 52, 54
Zembala 60
Zigon 88
Zilliox 36
Zink 12
Zuppirolli 88

Photo AFM des chaînes de poly(tétrafluoroéthylène) orientées par friction sur une lame de verre. Distance inter-chaînes : 0,56 nm. (photo Sabine Graff).

