



**HAL**  
open science

## Institut Charles Sadron : rapport d'activité 2003-2007

– Institut Charles Sadron

► **To cite this version:**

– Institut Charles Sadron. Institut Charles Sadron : rapport d'activité 2003-2007. 2007. hal-02380690

**HAL Id: hal-02380690**

**<https://hal-lara.archives-ouvertes.fr/hal-02380690v1>**

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.



# Institut Charles Sadron

Rapport d'Activité 2003 - 2007



Institut  
Charles Sadron

Rapport d'Activité  
2003-2007

# SOMMAIRE

<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>5</b>
<b>Avant-Propos</b> .....	<b>7</b>
<b>ORGANIGRAMME</b> .....	<b>9</b>
<b>Chimie et Ingénierie des Polymères</b> .....	<b>11</b>
1. <i>Procédés de polymérisation</i> .....	<b>13</b>
2. <i>Architectures macromoléculaires</i> .....	<b>14</b>
3. <i>Matériaux polymères</i> .....	<b>17</b>
4. <i>Projets de Recherches</i> .....	<b>21</b>
<b>Multicouches de polyélectrolytes</b> .....	<b>23</b>
1. <i>Multicouches de polyélectrolytes</i> .....	<b>25</b>
3. <i>Les fibres fonctionnalisées</i> .....	<b>33</b>
4. <i>Réseaux fibrillaires et nanotubes auto-assemblés</i> .....	<b>33</b>
5. <i>Gels PHEMA/PEO résorbables par voie enzymatique</i> .....	<b>34</b>
6. <i>Les empreintes moléculaires</i> .....	<b>34</b>
<i>Perspectives et Projets de Recherche</i> .....	<b>35</b>
<b>Colloïdes et Macromolécules</b> .....	<b>39</b>
1. <i>Films polymères : mécanismes de formation et propriétés</i> .....	<b>41</b>
2. <i>Polymères aux interfaces</i> .....	<b>42</b>
3. <i>Tensioactifs : relation structure/propriétés en solution</i> .....	<b>44</b>
4. <i>Perspectives et Projets de Recherche</i> .....	<b>44</b>
<b>Théorie et Simulation</b> .....	<b>47</b>
1. <i>Conformation, structure et dynamique des solutions et fondu de polymères en volume aux interfaces et surfaces</i> .....	<b>49</b>
2. <i>Systèmes de matière molle auto-associés et hétéropolymères</i> .....	<b>50</b>
3. <i>Transition vitreuse, solides amorphes, et cristallisation des polymères</i> .....	<b>51</b>
4. <i>Perspectives et Projets de Recherche</i> .....	<b>52</b>
<b>Systèmes Macromoléculaires et Supramoléculaires Organisés</b> .....	<b>55</b>
1. <i>Auto-Assemblage et Réseaux</i> .....	<b>57</b>
2. <i>Polyélectrolytes</i> .....	<b>60</b>
3. <i>Systèmes mixtes</i> .....	<b>63</b>
4. <i>Divers</i> .....	<b>64</b>
<b>M<sup>3</sup> : Membranes et Microforces</b> .....	<b>67</b>
1. <i>Bicouches de Lipides : Vésicules et Membranes Déposées</i> .....	<b>69</b>
2. <i>Surfaces : Mesures directes de forces de surface et dynamique des chaînes</i> .....	<b>72</b>
3. <i>Systèmes hors-équilibre : formes et propriétés mécanique</i> .....	<b>74</b>
4. <i>Projets</i> .....	<b>75</b>
<b>Mécanique Physique des Polymères Solides</b> .....	<b>77</b>
1. <i>Transition Ductile-Fragile</i> : .....	<b>79</b>
2. <i>Le coefficient de frottement vrai</i> .....	<b>79</b>
3. <i>Rayure et endommagement de la surface</i> : .....	<b>80</b>
4. <i>Modélisation numérique moléculaire et analyse en mécanique des milieux continus</i> .....	<b>81</b>
5. <i>Contact en surfaces de matière molle</i> .....	<b>82</b>
6. <i>Projets</i> : .....	<b>83</b>

<b>Morphogenèse de Polymères et Matériaux Moléculaires.....</b>	<b>87</b>
1. <i>Mécanismes de croissance et étude structurale de matériaux moléculaires conjugués en films minces.....</i>	<i>89</i>
2. <i>Polymères semi-cristallins.....</i>	<i>90</i>
3. <i>Structure de systèmes moléculaires auto-assemblés.....</i>	<i>94</i>
4. <i>Perspectives et Projets de Recherches.....</i>	<i>94</i>
<b>Systèmes Organisés Fluorés à Finalités Thérapeutiques.....</b>	<b>97</b>
1. <i>Synthèse d'amphiphiles « triaffines » en étoile.....</i>	<i>99</i>
2. <i>Auto-assemblages d'amphiphiles fluorés.....</i>	<i>99</i>
3. <i>Les auto-assemblages d'amphiphiles fluorés comme biomatériaux et systèmes d'intérêt thérapeutique.....</i>	<i>101</i>
4. <i>Projets et perspectives.....</i>	<i>102</i>
<b>Synthèse et Propriétés Optiques et Magnétiques de Matériaux Moléculaires Macromoléculaires.....</b>	<b>105</b>
1. <i>Magnétisme moléculaire et délocalisation électronique.....</i>	<i>107</i>
2. <i>Matériaux et systèmes d'intérêt biologique.....</i>	<i>108</i>
3. <i>RMN appliquée à la physico-chimie des polymères.....</i>	<i>108</i>
4. <i>Metal-Assembled Hybrid Polymers and Conjugated Nanostructures:.....</i>	<i>109</i>
<b>Service Commun de Caractérisation.....</b>	<b>113</b>
<b>Services communs : Mécanique, Informatique, Instrumentation, Electronique, Logistique.....</b>	<b>119</b>
<b>Laboratoire Européen Associé "Macromolécules en Milieux Divisés".....</b>	<b>125</b>
<b>Hygiène et Sécurité.....</b>	<b>133</b>
<b>Plan de Formation.....</b>	<b>137</b>
<b>Projet scientifique à moyen terme:.....</b>	<b>145</b>
1) <i>Préambule : quels domaines de recherche sur les polymères ?.....</i>	<i>145</i>
2) <i>Le projet d'implantation au sein du Pôle Matériaux et Nanosciences de Cronenbourg.....</i>	<i>145</i>
3) <i>Du choix des objectifs de recherche à l'élaboration d'un projet scientifique.....</i>	<i>146</i>
<i>Les 6 thèmes de recherche transversaux:.....</i>	<i>147</i>
4) <i>Le contexte coopératif de développement du projet.....</i>	<i>153</i>
5) <i>Quelle évolution des ressources humaines pour réaliser ce projet ?.....</i>	<i>154</i>
6) <i>La structure en équipes : ajustements nécessaires.....</i>	<i>156</i>
<b>Projets de Recherche des Nouvelles Equipes.....</b>	<b>159</b>
<b>Synthèse et Auto-assemblage Moléculaires et Supramoléculaires.....</b>	<b>161</b>
<b>Systèmes Complexes Moléculaires et Macromoléculaires Organisés.....</b>	<b>165</b>
<b>Polymères et Systèmes Mixtes.....</b>	<b>169</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>173</b>
<i>Données indicatives sur l'impact des thématiques de recherches de l'ICS (2001-2007).....</i>	<i>175</i>
<i>PUBLICATIONS 2003-2007.....</i>	<i>181</i>
<i>BREVETS.....</i>	<i>213</i>
<i>CONFERENCES INVITEES ET COMMUNICATIONS ORALES A DES COLLOQUES ET CONGRES.....</i>	<i>215</i>
<i>ORGANISATION DE COLLOQUES.....</i>	<i>237</i>
<i>THESES ET HABILITATIONS SOUTENUES.....</i>	<i>239</i>
<i>THESES EN COURS.....</i>	<i>241</i>
<i>CONTRATS 2002-2007.....</i>	<i>243</i>
<i>PERSONNELS DE L'ICS.....</i>	<i>247</i>

# *Avant-Propos*

Ce rapport d'activité couvre la période de juillet 2003 à juin 2007. Intégré dans la demande de reconnaissance du laboratoire par le Ministère et sa demande de renouvellement par le CNRS, il est particulièrement destiné au comité de visite qui se réunira début 2008 pour évaluer l'activité scientifique du laboratoire et formuler un avis sur le projet de recherche présenté pour les quatre années à venir et des recommandations quant à sa mise œuvre.

La première partie de ce rapport, présente les principaux résultats obtenus dans chacune des équipes qui ont été constituées en tant que telles en janvier 2005, au moment de la prise de fonctions de la nouvelle équipe de direction. Les publications et communications référencées dans le texte sont toutes regroupées à la fin du rapport par année civile et par catégorie (ACL : articles dans une revue à comité de lecture, OS : ouvrages scientifiques et chapitres de livres, BRV : brevets, CI et CO : conférences invitées et communication orales). Chaque équipe présente aussi à la fin de son rapport ses projets et perspectives d'évolution, sauf bien sûr l'équipe « SPOM4 » (Synthèse et Propriétés Optiques et Magnétiques de Matériaux Moléculaires et Macromoléculaires) qui n'est plus au laboratoire depuis fin 2006. Quant aux nouvelles équipes qui se sont constituées suite à de nouvelles arrivées, les résumés de leurs projets de recherche sont présentés à la suite du projet scientifique. Pour compléter le rapport, sont inclus un compte rendu d'activité des services communs et du Laboratoire un bilan du Laboratoire Européen Associé ICS/MPI-P, Mainz, un résumé du plan de Formation et un cours rapport sur l'Hygiène et la Sécurité au Laboratoire.

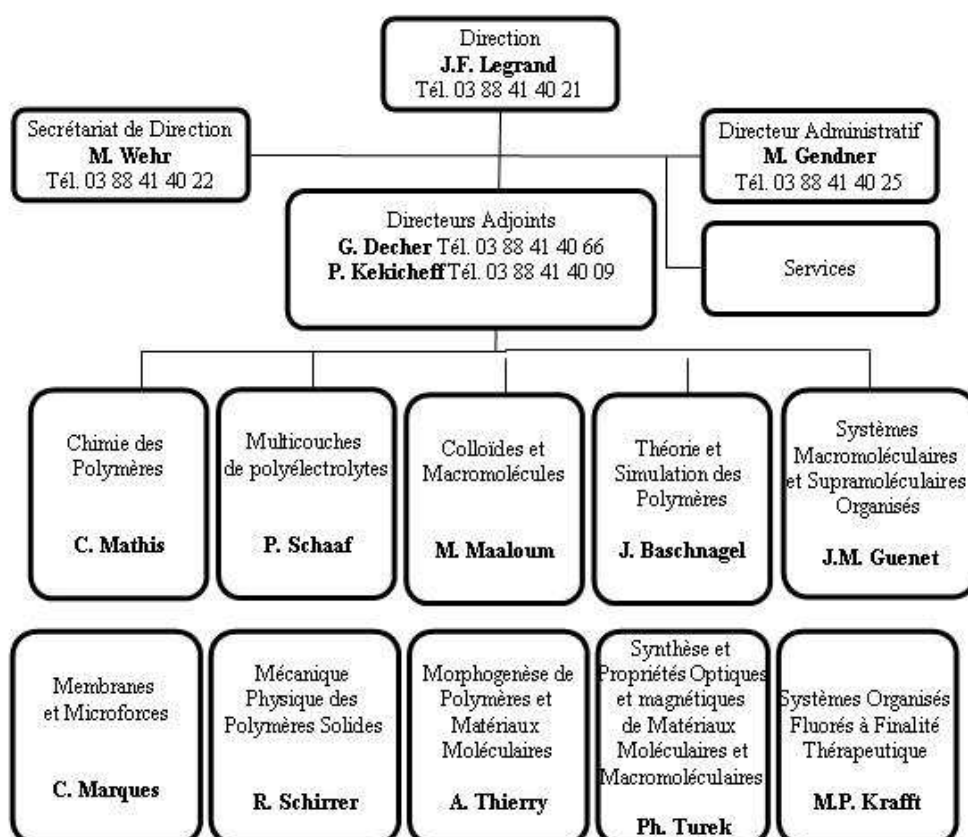
Dans la seconde partie on trouvera le Projet Scientifique à Moyen Terme qui présente les principaux axes de recherche autour desquels nous souhaitons recentrer nos activités, le contexte dans lequel ce projet peut se réaliser et les moyens à mettre en œuvre pour le faire. Avec le prochain déménagement du laboratoire dans le nouveau bâtiment de Cronembourg, entre l'Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux et l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux, l'Institut Charles Sadron est clairement à un tournant de son histoire qui rend d'autant plus nécessaire une réflexion approfondie sur ses orientations.

En annexe on trouvera, outre les références des 571 publications, 419 communications et 17 brevets des 4 dernières années et demie, des tableaux présentant pour chacune des thématiques de recherche développées dans les équipes, une analyse bibliométrique de leur impact, en regard des acteurs et des moyens qui leur ont été consacrés. Enfin sont joints aux annexes des tableaux de données chiffrées sur les différentes catégories de personnels, les thèses soutenues ou en cours et les contrats de recherche.



# ORGANIGRAMME

2005 -2007







# *Chimie et Ingénierie des Polymères*

**Responsable : Claude Mathis**

**Personnel permanent :**

Jean-Marie Catala	DR	
Pierre Lutz	DR	
Claude Mathis	DR	
Richard Nuffer	CR	jusqu'au 06/06/06
Frédéric Peruch	CR	jusqu'au 31/07/05
Jean-Michel Widmaier	CR	jusqu'au 18/07/07 (décès)
Alexandre Collard	AI	depuis le 01/11/05
François Isel	IE <sup>1/2</sup>	jusqu'au 31/11/05
Odile Gavat	AI	
Jean-Philippe Lamps	AI	

**Post-doc durant la période considérée :**

Thierry Renouard	Contrat européen	34 mois	2002/2004
------------------	------------------	---------	-----------

**Thèses soutenues :**

Bonilla Gabriela	Conacyt	soutenance 21/01/05
Kuhn Pierre	MESR codirection D. Matt	soutenance 01/06/06
Lejeune Manuel	MESR codirection D. Matt	soutenance 09/02/06
Pelascini Frédéric	MESR codirection J. Kress	soutenance 17/09/03
Schmaltz Bruno	MESR codirection M. Brinkmann	soutenance 24/06/05

**Thèses en cours :**

Bessy Emilie	CIFRE-MACO	début 01/10/2005
Harris Hassan	MESR	début 01/10/2005
Martsinkewish Christine	CIFRE-LANXESS	début 01/12/2004

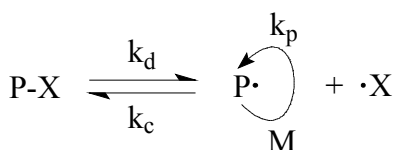


Durant les quatre dernières années, les activités scientifiques de l'équipe Chimie et Ingénierie des Polymères ont porté aussi bien sur l'étude fondamentale de nouveaux procédés de polymérisation que sur la synthèse d'architectures macromoléculaires modèles et la préparation de matériaux polymères fonctionnels. Une bonne partie de ces travaux se sont faits en collaboration avec d'autres chercheurs de l'ICS, des chimistes strasbourgeois ou des collègues français et étrangers. Les activités de l'équipe bénéficient toujours de soutiens financiers extérieurs et demeurent indispensables à certaines recherches conduites dans d'autres équipes de l'Institut. Il est donc important de noter que, durant ces trois dernières années, le nombre de chercheurs permanents de l'équipe a diminué de moitié.

## 1. Procédés de polymérisation

**1 – Mécanisme de polymérisation radicalaire contrôlée** (J.-M. Catala) [P04-ACL-017, P04-BRV-002, P05-ACL-108, P07-ACL023, P07-ACL-025]

Le procédé de polymérisation étudié met en jeu des nitroxides ( $X^\circ$ ) et peut être représenté par un équilibre thermoréversible entre chaînes dormantes et chaînes actives :



Généralement les nitroxides ou les alkoxyamines correspondantes sont synthétisés avant d'être engagés dans les milieux de polymérisation. Afin de rendre ce procédé plus accessible au stade industriel, des travaux ont été entrepris, dans le laboratoire du Professeur Jérôme, sur la synthèse *in situ* du nitroxyde ou de l'alkoxyamine. Pour ce faire, différents amorceurs et nitrones ont été étudiés en présence ou non de monomère. Des études RPE ont été menées afin de clarifier les mécanismes mis en jeu, faciliter l'interprétation des cinétiques observées et ajuster ainsi les paramètres permettant de contrôler la polymérisation de différents monomères.

**2 – Catalyse de polymérisation et Ingénierie Macromoléculaire** (P.J. Lutz, F. Peruch) [P03-ACL-001, P03-ACL-024, P03-ACL-096, P04-ACL-014, P04-ACL-034, P04-ACL-035, P04-ACL-041, P04-ACL-065, P04-ACL-071, P04-ACL-072, P05-ACL-016, P05-ACL-017, P05-ACL-064, P06-ACL-008, P06-ACL-009, P06-ACL-010, P06-ACL-13, P06-ACL-014, P06-ACL-023, P06-ACL-026, P06-ACL-113, P07-ACL-004]

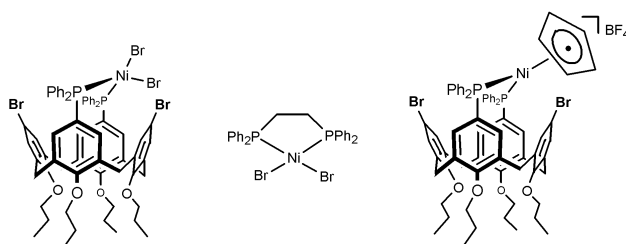
Thèses F. Pelascini (col. J. Kress) P. Kuhn, (col. D. Matt), M. Lejeune (col. D. Matt),

Ce projet porte principalement sur l'étude et le développement de systèmes catalytiques originaux pour la (co)polymérisation des oléfines par catalyse de coordination. Il s'agit en fait d'élaborer, en association avec des équipes locales de chimistes, de nouveaux ligands, de les complexer à divers métaux de transition et de les tester pour la (co)polymérisation d'oléfines. L'utilisation de complexes catalytiques existants pour la synthèse d'architectures macromoléculaires complexes inaccessibles par polymérisation anionique ou par voie radicalaire constitue un autre point fort. Il faut souligner que ces recherches en catalyse de coordination, en cours à l'ICS depuis 1996, profitent de l'environnement local particulièrement favorable dans le domaine de la chimie de coordination et des métaux de transition.

Les premiers travaux de recherches dans ce domaine avaient été consacrés à la synthèse et à l'étude de complexes catalytiques à base de palladium, de fer ou de cobalt porteurs de ligands chélatants azotés originaux et à leur utilisation pour la (co-) polymérisation d'éthylène.

Dans les dernières années, l'activité de recherche en catalyse de coordination avait principalement pour objectif la mise au point de catalyseurs de polymérisation originaux fonctionnant à l'intérieur d'une cavité moléculaire. Elle est effectuée en étroite collaboration avec l'équipe de D. Matt, consacrant l'essentiel de ses activités à la synthèse moléculaire.

Ainsi la thèse de M. Lejeune (col. D. Matt) portait sur la synthèse et l'étude de nouvelles phosphines greffées sur des calix[4]arènes dotés d'un ou plusieurs groupes phosphanyles greffés sur le bord supérieur du calixarène, c'est-à-dire directement connectés à un atome de carbone en para des oxygènes phénoliques. Ces catalyseurs (Figure ci-dessous) se sont avérés extrêmement performants en dimérisation d'éthylène ou de propylène ainsi que pour la polymérisation du norbornène.



La thèse de P. Kuhn (col. D. Matt) a été consacrée essentiellement à des catalyseurs bimétalliques greffés sur des calix[4]arènes. Ces composés constituent en effet des plate-formes de choix pour

positionner deux centres catalytiques à proximité l'un de l'autre, compte tenu de leur aptitude à la pré-organisation dynamique. Les complexes ainsi obtenus ont été testés en catalyse de polymérisation d'oléfines.

L'élaboration de nouvelles architectures macromoléculaires complexes par la "technique" macromonomère constitue un autre point fort de l'activité catalyse de polymérisation. Des macromonomères de polystyrène, de polyisoprène, de poly(styrène-*bloc*-isoprène)  $\omega$ -allyle,  $\omega$ -undécényle ou  $\omega$ -styrényle bien définis en masse molaire et en fonctionnalité, puisque obtenus par polymérisation anionique, ont pu être homo- ou copolymérisés par catalyse de coordination en utilisant des complexes à base de titane ( $CpTiCl_3$ ,  $CpTiF_3$ ,  $Cp^*TiCl_3$ , CGC, ...) ou de palladium (système VERSIPOL<sup>TM</sup>). Les morphologies des structures ainsi obtenues ont été examinées par microscopie électronique (col. M. Brinkmann). Les propriétés en solution de ces composés ont fait l'objet d'études approfondies.

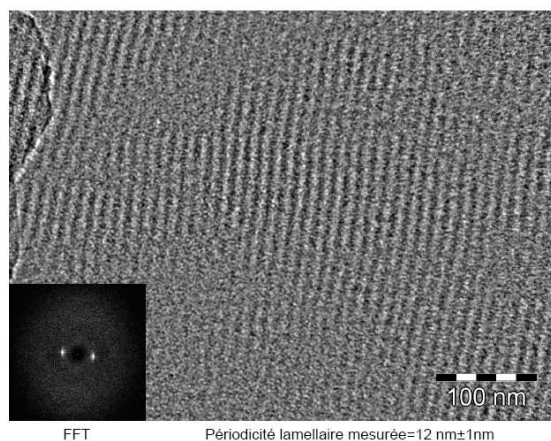


Image de microscopie électronique à transmission d'un polymacromonomère de poly(styrène-*bloc*-isoprène après fractionnement) obtenu par polymérisation d'un macromonomère de poly(styrène-*bloc*-isoprène)  $\omega$ -undécényle en présence de CGC (marquage tetroxyde d'osmium) (distance interlamellaire mesurée par SAXS 14nm)

## 2. Architectures macromoléculaires

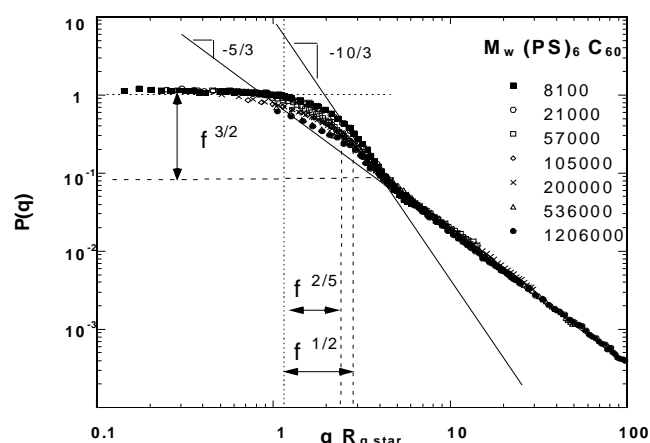
**1 - Contrôle du greffage de chaînes polymères sur un fullerène et synthèse d'architectures modèles.** (C. Mathis et R. Nuffer en col. avec C. Picot) [P04-ACL-002, P06-ACL-015, P04-ACL-036, P05-ACL-063, P07-ACL-003]

Le greffage contrôlé de polymères sur le  $C_{60}$  permet d'obtenir des composés originaux où les propriétés électroniques du fullerène (nombre de doubles liaisons ouvertes) et celles du matériau

final (concentration et répartition spatiale des  $C_{60}$ ) sont bien définies.

Nous avons porté nos efforts sur l'addition de polymères anioniques "vivants" (synthèse d'hexa-, penta-, tétra- et tri-adduits) [P04-ACL-002, P06-ACL-015] et sur le greffage de macro-radicaux par addition radicalaire à transfert d'atomes (ATRA). Ce dernier cas conduit à la formation de di- et de tétra-adduits purs où les chaînes sont fixées par paires en position 1-4 sur un même hexagone du fullerène. Ceci est la conséquence d'un mécanisme particulier du à une spécificité du fullerène : une fragilité accrue de la liaison  $C_{60}$ -Br. Les propriétés électroniques du fullerène sont préservées au maximum dans ces matériaux car seulement une double liaison est ouverte sur le  $C_{60}$  dans les di-adduits et seulement deux dans les tétra-adduits. [P04-ACL-036] Il est également possible de préparer très simplement des étoiles asymétriques  $(PS_a)_2C_{60}(PS_b)_2$  ou des hétéro-étoiles  $(PS)_2C_{60}(PI)_2$  en faisant réagir un di-adduit  $PS_2C_{60}$  avec respectivement un PSBr de masse molaire différente ou un PIBr obtenu par fonctionnalisation d'un PI-Li [P05-ACL-063]

Un maximum de 6 polystyryl-lithium ou poly(isoprène)-*b*-polystyrène-Li peuvent être greffés sur le  $C_{60}$ . Cette stricte limite à 6 résulte de la délocalisation des carbanions sur cette molécule conjuguée à géométrie particulière qu'est le  $C_{60}$ . Des étoiles modèles avec exactement 6 branches ont pu être ainsi synthétisées dans une très large gamme de masses molaires ( $10^3$  à  $10^6$ ) et leur étude par diffusion du rayonnement (lumière et neutrons) a permis d'apporter des compléments significatifs à la compréhension du comportement des étoiles en solution. [P07-ACL-003]



Etoiles  $(PS)_6C_{60}$  en solution diluée : courbe maîtresse du facteur de forme.

Par contrôle stœchiométrique il est possible de préparer des étoiles portant moins de 6 branches. Ces dernières peuvent ensuite être « complétées » à 6 greffons, par réaction avec un excès de PS-Li

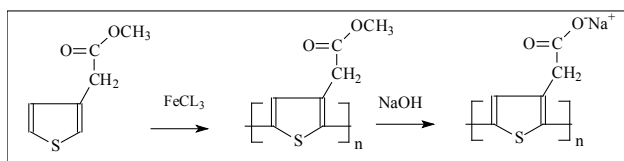
de masse différente ou de polyisoprényl-Li pour conduire à des étoiles asymétriques du type  $(PS_a)_x C_{60} (PS_b)_{6-x}$  ou des hétéro-étoiles de type  $(PS)_x C_{60} (PI)_{6-x}$ . [P05-ACL-063]

Un pas supplémentaire vers la complexité des architectures polymères basées sur le  $C_{60}$  a pu être franchi en combinant le greffage de radicaux et l'addition de chaînes carbanioniques.

## 2 - Synthèse et étude de polyélectrolytes conjugués (J.-M. Catala) [P07-ACL-039, P07-ACL-038]

Ce thème de recherches est développé en collaboration avec le groupe de M. Rawiso et F. Schosseler et constitue la thèse de P. Vallat.

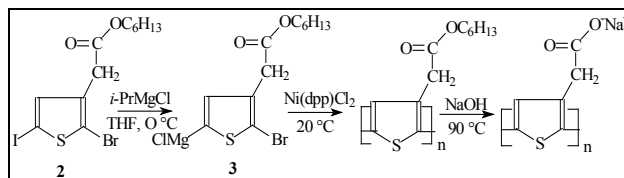
Les polymères conjugués, classe de matériaux aux applications multiples, sont souvent caractérisés par une solubilité limitée ou/et une forte tendance à l'agrégation, conséquence de la forte polarisabilité induite par la conjugaison. Pour limiter les interactions inter chaînes et faciliter leur solubilité en milieu aqueux, nous avons entrepris d'introduire des charges le long de la chaîne selon le schéma réactionnel représenté ci-dessous :



Ces polyélectrolytes conjugués, en dehors de leur application potentielle en tant que biosenseurs, permettent, de par leur double fonctionnalité, un pilotage et une étude fondamentale de leur organisation en milieu aqueux : leur forte absorption en UV, liée à la délocalisation des électrons  $\pi$ , constitue une « sonde » de la rigidité des chaînes et permet d'effectuer des mesures aussi bien en régime semi-dilué qu'en régime dilué. Cette rigidité, dans le cas présent, peut être pilotée par le taux de charge, la force ionique, la nature chimique des contre ions, le dopant.

Afin de disposer d'une synthèse reproductible, différents paramètres ont été étudiés : concentration des réactifs, température, mode d'addition. Cette synthèse, de nature hétérogène, conduit à des polymères présentant une forte polymolécularité. Afin d'accéder à des masses parfaitement définies, une méthode de fractionnement a été mise au point.

L'étude physico-chimique de ces composés a été entreprise et leurs comportements en fonction du pH et de la force ionique ont conduit à des résultats très intéressants (voir contribution Schosseler et Rawiso, P07-ACL-038)



Parallèlement à cette étude, la synthèse contrôlée et régiorégulière de ce type de polymère a été entreprise.

Le nouveau procédé utilisé a nécessité la synthèse d'un monomère (2) présentant des substituants bien spécifiques :

- un atome d'iode permettant l'activation du monomère.
- un atome de brome permettant la propagation de la réaction de polymérisation.

- un substituant ester hexyloxy pour limiter fortement l'agrégation des chaînes au cours du procédé.

Les cinétiques de la réaction d'activation du monomère (2) et de la réaction de polymérisation ont amené les conclusions suivantes (P07-ACL-039) :

- le groupe ester n'est pas modifié au cours de la réaction d'activation par un organomagnésien à 0 °C.
- la polymérisation, à 20 °C, par addition du catalyseur  $Ni(dpp)Cl_2$ , présente une étape de propagation très rapide suivie d'une étape plus lente liée à l'association des chaînes.
- la concentration en centres actifs reste constante durant tout le processus.
- les masses molaires sont directement reliées au rapport  $[2]/[Ni(dpp)Cl_2]$

Les polymères obtenus sont parfaitement régioréguliers et leurs spectres UV présentent un schift attendu vers le rouge en raison d'une meilleure délocalisation des électrons  $\pi$ . Leur hydrolyse à 90 °C permet de disposer de polyélectrolytes conjugués parfaitement régioréguliers dont le comportement, en solution est actuellement à l'étude.

## 3- Polymères fonctionnels y compris

**macromonomères** (P. Lutz) [P04-ACL-066, P06-ACL-117, P07-OS-005]

Les macromonomères ou "macromères<sup>®</sup>" polymères (en général de faible masse molaire) sont des polymères fonctionnels porteurs d'une insaturation polymérisable à l'extrémité de la chaîne. Ces polymères suscitent beaucoup d'intérêt en raison de leurs applications qui se multiplient, y compris en polymérisation par catalyse de coordination.

Les dernières années ont été consacrées principalement à la synthèse par polymérisation anionique vivante de macromonomères de polystyrène (PS), de polyisoprène (PI) de poly(styrene-*bloc*-isoprène) ou de poly(oxyde d'éthylène) (PEO)  $\omega$ -allyle,  $\omega$ -undécényle,  $\omega$ -vinylbenzyle et  $\alpha,\omega$ -undécényle bien définis.

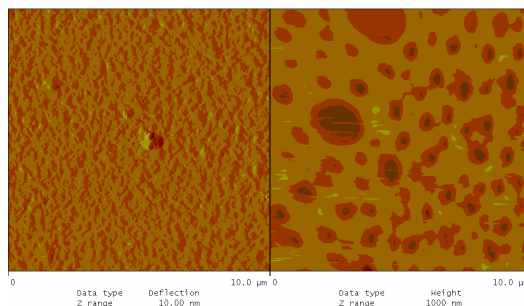
La synthèse de macromonomères implique l'utilisation de concentrations élevées en amorceur, corollaire du domaine de masse molaire concerné. L'insaturation peut être introduite soit à l'aide d'une espèce amorçante appropriée comme dans le cas des PEO (approche difficile à appliquer à la synthèse de macromonomères de PS), soit lors de la désactivation induite des sites actifs à l'aide d'un composé électrophile insaturé, dans des conditions telles que toute réaction parasite affectant l'insaturation soit exclue. La présence du groupement polymérisable a été dûment vérifiée par les techniques classiques et par Maldi-TOF MS.

Les macromonomères de PEO constituent de précieux intermédiaires de synthèse pour la préparation de copolymères greffés amphiphiles, de polymères à structures en étoiles ou d'hydrogels. Des macromonomères de PEO  $\omega$ -méthacrylique ou  $\alpha,\omega$ -méthacrylique couvrant un large domaine de masses molaires ont été synthétisés à partir de précurseurs commerciaux. Ils étaient destinés à être utilisés soit pour la synthèse de copolymères greffés (ou de peignes) soit pour la synthèse de réseaux macromoléculaires. Les propriétés de ces hydrogels dépendent pour une large part des caractéristiques du macromonomère de départ. Il est donc essentiel de disposer de macromonomères fonctionnalisés quantitativement, la présence de fonctions hydroxyle résiduelles dans les macromonomères se traduisant directement par des proportions accrues de chaînes pendantes et de polymère extractible. Des macromonomères de PEO bien définis, porteurs de groupements allyliques (ou undecenyl) à une ou aux deux extrémités de la chaîne ont également été synthétisés. Ces macromonomères ont ensuite été greffés par hydrosilylation sur du silsesquioxane.

#### 4 - Polymères linéaires fonctionnels en tant que macroamorceurs pour la polymérisation des lactides (P. Lutz, Col J.-F. Carpentier, Rennes) [P05-ACL-062], Thèse A. Amgoune

La stéréocomplexation correspond à une interaction spécifique entre deux polymères (ou deux séquences de copolymères) stéréoréguliers complémentaires qui induit des propriétés physico-chimiques différentes de celles des polymères de

départ. L'intérêt de l'ICS dans ce domaine s'est porté plus précisément sur la synthèse de copolymères à blocs de type poly(styrene-*bloc*-lactide) ou poly(isoprène-*bloc*-lactide) par polymérisation anionique de styrène ou d'isoprène suivie d'une polymérisation par ouverture de cycle de lactides. Des polymères PS OH ou PI OH bien définis en masse molaire et en fonctionnalité ont été modifiés en extrémité de chaîne par greffage d'un complexe amorceur de type «aluminium-salen», puis polymérisation du *rac*-lactide sur l'espèce alcoolate d'aluminium ainsi générée. Le complexe méthyl-aluminium-salen a été choisi en raison de son aptitude à polymériser le *rac*-lactide de façon isotactique. Une seconde série d'échantillons a été préparée en faisant appel pour la polymérisation du lactide à un catalyseur tétradentate à base d'yttrium connu pour conduire à des PLA essentiellement hétérotactiques. Les deux séries de co-polymères ainsi obtenus ont été caractérisées en solution par SEC couplée à la diffusion de la lumière et à l'état solide par DSC, microscopie électronique et par AFM. L'examen approfondi des SEC montre des différences notables entre les deux séries d'échantillons particulièrement au niveau du signal correspondant au détecteur DDL. Pour l'échantillon obtenu en présence du complexe amorceur de type «aluminium-salen», on détecte (en dehors du pic caractéristique du copolymère) un signal réfractométrique faible et un signal DDL intense aux volumes d'élution élevés. Ce signal ne peut s'expliquer que par la présence de masses molaires très élevées, correspondant en fait à des espèces agrégées, liées à la stéréocomplexation des séquences PLA des copolymères. Le diagramme SEC de l'échantillon de copolymère poly(styrène-*bloc*-lactide) obtenu en présence du complexe à base d'yttrium se caractérise par l'absence de tout signal réfractométrique ou DDL aux volumes d'élution faibles. Cette différence de comportement a été également observée à l'état solide



Mesure AFM en mode tapping de films de copolymères à bloc PI-*bloc*-PLA préparés par spin coating dans le THF. L'image de gauche correspond au copolymère avec une séquence PLA isotactique et celle de droite au copolymère avec un bloc PLA hétérotactique

## 5- Polymères ramifiés (P. Lutz) [P06-ACL-022] (Thèse H.Harris)

Au cours des dernières années, deux types de polymères ramifiés ont retenu l'attention : les polymères à structure en étoile et les polymères à structure en peigne. Ce dernier point a été discuté dans la partie catalyse de polymérisation et Ingénierie Macromoléculaire. La synthèse de ces structures ramifiées est dictée à la fois par l'intérêt pour l'élaboration d'architectures macromoléculaires bien définies en fonctionnalité, en masse molaire, voire en composition, et par le désir de disposer de modèles pour des études physico-chimiques.

L'intérêt des polymères à structure en étoile est imputable à leur structure moléculaire compacte et à leur densité en segments très élevée. Leur synthèse par voie anionique peut en principe être réalisée de deux manières : en liant des chaînes les unes aux autres par leurs extrémités actives, méthode dite "Arm-first", ou en utilisant les sites actifs portés par un nodule polyfonctionnel pour amorcer la polymérisation d'un monomère adéquat, méthode dite "Core-first". Une troisième méthode dite "In-out" combine les avantages respectifs des voies citées plus haut. Cette recherche d'approches performantes pour la synthèse de polymères à structure en étoile bien définis représente une préoccupation constante depuis des années. Le présent rapport ne discutera qu'un exemple de développement très récent.

Les matériaux polymères hybrides organiques / inorganiques combinent les propriétés intrinsèques spécifiques des composés inorganiques à celles des polymères. Ils connaissent un succès croissant lié à un spectre d'application sans cesse élargi. Ainsi des macromonomères de PEO peuvent être greffés par hydrosilylation sur le silsesquioxane dans des conditions expérimentales favorisant le greffage d'une seule chaîne de PEO par entité silsesquioxane. Le caractère amphiphile de ces composés a pu être démontré. Cette démarche a été étendue à la synthèse d'étoiles de PEO de fonctionnalité parfaitement contrôlée et dont le cœur est bien défini car constitué de silsesquioxane. Ces structures tridimensionnelles, où un nombre précis de chaînes hydrophiles est attaché à un cœur hydrophobe, font actuellement l'objet d'études physico-chimiques détaillées.

## 3. Matériaux polymères

### 1 – Organisation à l'échelle nanométrique de $C_{60}$ dans une matrice polymère par auto-assemblage de copolymères à blocs. (C. Mathis en col. avec M. Brinkmann) [P04-ACL-073, P05-ACL-022] Thèse B. Schmaltz

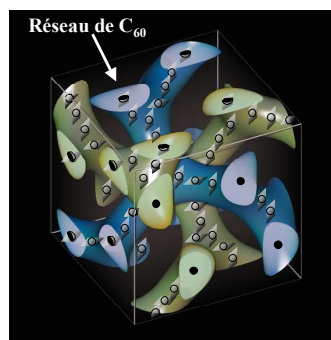
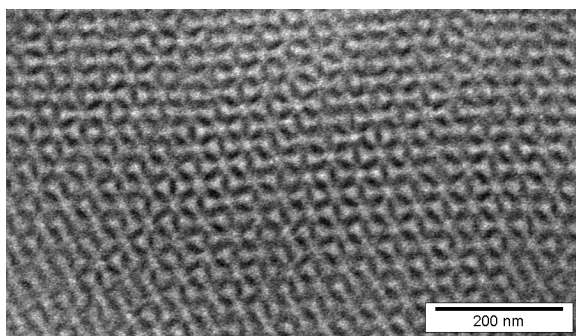
Le greffage de chaînes polymères sur les fullerènes permet d'obtenir des matériaux solubles et processables contenant des fullerènes dispersés de manière mono-moléculaire et isotrope en phase solide. Ceci confère à ces matériaux des propriétés photo-physiques intéressantes. Cependant, pour d'autres applications (diodes électroluminescentes, cellules photo-électriques etc.), il est indispensable de réduire les distances inter-fullerène. Si l'on veut réaliser cela sans augmenter la charge totale en  $C_{60}$ , il est nécessaire d'atteindre une distribution spatiale plus sophistiquée du fullerène dans la matrice polymère. Pour atteindre ce but, nous avons tiré profit de la présence de greffons polymères sur le fullerène et de l'auto-organisation bien connue des copolymères à blocs.

Deux approches ont été utilisées :

\* La première consiste à mélanger des étoiles  $(PS)_x C_{60}$  dans une matrice structurante constituée d'un copolymère polystyrène-b-polyisoprène symétrique. Comme dans le cas de l'incorporation d'homopolystyrène dans le PS-b-PI (décrit dans la littérature), nous avons pu montrer que les étoiles s'incorporaient exclusivement dans les lamelles PS du copolymère. On accède donc facilement à une structure où l'accepteur d'électron qu'est le fullerène, est confiné uniquement dans une des deux phases. [P04-ACL-073, P05-ACL-022]

\* La synthèse d'étoiles à cœur fullerène et bras copolymère à blocs de type  $(PI-b-PS)_6 C_{60}$ , a permis d'améliorer la localisation du  $C_{60}$  dans la structure formée à l'état solide. En effet, l'architecture même des étoiles copolymères assure un meilleur centrage du  $C_{60}$  dans la lamelle ou le cylindre pour former des "plans" ou des "fils" de fullerène distribués de manière périodique dans la matrice polymère. Nous avons également pu obtenir une structure "gyroïde" (double diamant) où tous les "fils" de  $C_{60}$  sont interconnectés. Des distances inter-fullerènes de l'ordre de 3 à 10 nm ont été obtenues.

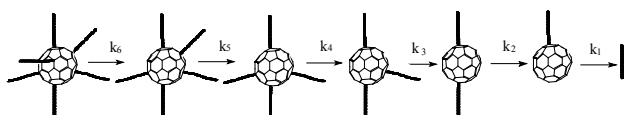




Projection « Wagon wheel » d'une l'étoile  $C_{60}(PS_{12000}-b-PI_{21000})_6$  démontrant la structure gyroïde et donc la formation de deux réseaux de tridimensionnels interpénétrés de  $C_{60}$  avec des distances inter-fullerènes de l'ordre de 3 nm.

## 2 – Stabilité thermique des étoiles polystyrène à cœur $C_{60}$ (C. Mathis) [P04-ACL-037, P06-ACL-001]

La stabilité thermique des matériaux contenant des fullerènes est une donnée primordiale pour toute application. Des indices convergents indiquent qu'une liaison  $C_{60}$ -A est plus faible que la liaison C-A "normale" correspondante. Nous avons donc étudié en détail la stabilité des étoiles  $(PS)_x C_{60}$  aussi bien à l'état solide [P06-ACL-001] qu'en solution [P04-ACL-037]. La liaison entre le  $C_{60}$  et le greffon PS casse bien avant les liaisons C-C du polymère et la coupure suit un mécanisme pas à pas :



Les constantes cinétiques diminuent fortement lorsque le nombre de branches diminue. Une étoile est donc d'autant plus stable thermiquement que sa fonctionnalité est faible. Par MALDI-TOF, nous avons pu montrer que si c'est principalement la liaison directe entre le  $C_{60}$  et la chaîne qui se casse, la coupure en  $\beta$  est aussi possible.

## 3 - Réseaux polymères interpénétrés (IPN) hybrides (J.M. Widmaier) [P04-ACL-091, P05-ACL-056, P05-ACL-057, P05, P06-ACL-104, P06-ACL-107, P06-ACL-131]

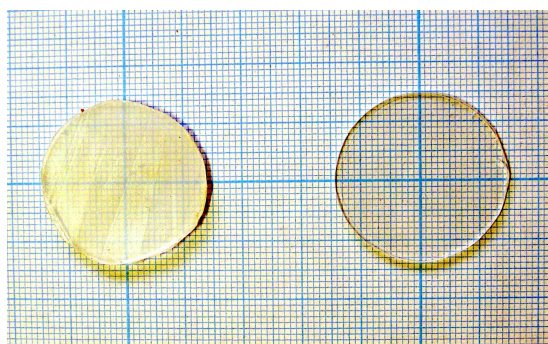
La plupart des matériaux innovants sont à base d'association de polymères. Le contrôle de la morphologie, généralement biphasique, est primordial lors de l'élaboration de ces matériaux : on cherche en général à réduire la taille des phases à une échelle nanométrique. C'est ce qu'on observe pour les réseaux polymères interpénétrés (IPN) qui constituent la famille la plus récente d'association de polymères, dont la structure est stable dans le temps du fait de l'enchevêtrement des chaînes et de

la double réticulation. Les IPN que nous étudions sont constitués d'un réseau bien défini de polyuréthane (PU), obtenu par end-linking (réticulation en bout de chaîne) et d'un réseau de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ou de polystyrène (PS) obtenu par copolymérisation radicalaire réticulante. Nous avons montré que l'établissement de liaisons covalentes entre les phases permettait de réduire la démixtion et que la longueur de la liaison l'emportait sur la concentration en greffons. De plus, il apparaît que le greffage fait office de réticulation, dans le cas des réseaux semi-interpénétrés (combinaison d'un polymère linéaire et d'un polymère réticulé).

En vue d'application en tant que matériaux de structure, nos IPN, qui sont transparents, doivent être renforcés mécaniquement et thermiquement. D'où l'idée d'ajouter des charges minérales comme par exemple de la silice. La structure réticulée des IPN interdit le simple mélange mécanique avec des particules de silice, qui ont tendance à s'agglomérer et en conséquence, à rendre opaque le matériau chargé. Nous avons étudié la formation *in situ* d'un IPN organique PU/PMMA et d'un réseau de silice, conduisant à un IPN hybride original à trois réseaux interpénétrés, en générant  $SiO_2$  par le procédé sol-gel à partir du tétraéthoxysilane.

Nous avons élaboré un protocole de synthèse qui minimise les réactions indésirables comme celles de l'eau avec les fonctions isocyanate et qui consiste en la formation successive et dans cet ordre du réseau de PU, puis du réseau de silice et enfin du réseau de PMMA. L'emploi d'un catalyseur sélectif à base d'étain permet d'accélérer la réaction des fonctions isocyanate – hydroxyle. Au bout d'environ 47% de conversion, les quantités appropriées d'eau acidifiée nécessaire à la réaction sol-gel sont ajoutées au milieu réactionnel. La 3<sup>e</sup> structure tridimensionnelle est finalement obtenue par simple élévation de la température du milieu.

Notre choix des constituants devrait conduire à un matériau final d'indice de réfraction élevé, supérieur à 1,4. Toutefois, l'incompatibilité entre les phases organiques et minérales est trop forte, de sorte que le matériau obtenu est trouble, signe d'une démixtion macroscopique. L'établissement de liaisons covalentes par addition de triméthoxypropyl méthacrylate (TMSPM) et d'isocyanatopropyl triéthoxysilane (IPTES) permet l'obtention d'un matériau optiquement satisfaisant. Les concentrations limites en agent de couplage organosilylés ont été déterminées et l'influence de la concentration sur les propriétés mécaniques et thermiques a été appréhendée. Les concentrations critiques minimales ainsi déterminées sont de 5% pour le TMSPM et de 4% pour l'IPTES.



Aspect des IPN hybrides PU/PMMA/SiO<sub>2</sub> : à gauche, sans agent de greffage, à droite, avec 5% de TMSPM et 4% de IPTES

Une étude de la variation des proportions de composants de l'IPN organique montre que l'aspect optique optimal, les meilleures propriétés mécaniques, la meilleure stabilité thermique sont obtenus pour une composition PU/PMMA/SiO<sub>2</sub> de l'ordre de 45/45/10. Il est à noter que 10% en poids de silice semble être la proportion maximale pour laquelle l'IPN hybride ne présente pas de séparation de phase macroscopique.

Pour optimiser par la suite la synthèse de tels matériaux, il faudra évaluer l'état de la polycondensation du réseau inorganique par l'utilisation de la résonance magnétique nucléaire haute résolution à l'état solide (RMN-MAS et CP-MAS) du silicium 29.

#### 4 - Préparation de matériaux carbonés destinés au stockage d'énergie (C. Mathis, R. Nuffer). [P05-ACL-005, P05-ACL-042, P05-ACL-067, P07-ACL-013] - Contrat européen G5RD-CT-2001-00571 - MAC-MES. Post-doc T. Renouard

L'objet de ce contrat à forte finalité appliquée était la préparation et la mise en forme de matériaux carbonés destinés au stockage d'hydrogène et à l'incorporation de Li. Pour cela nous avons développé une approche par condensation pyrolytique de polyparaphénylènes dendritiques (le

plus petit représentant étant l'hexaphénylbenzène). Nos efforts ont porté sur l'extension de la taille des dendrimères de départ, le choix des groupes partants, l'incorporation d'hétéro-atomes et l'optimisation des conditions de la pyrolyse. La synthèse devait cependant rester la plus simple possible afin d'être compatible avec un projet à finalité appliquée.

Les matériaux préparés à partir du hexakis(*p*-bromophényl)benzène sont capables d'incorporer jusqu'à deux fois plus de cations lithium que le graphite et cela même après une centaine de cycles charge/décharge. Ces matériaux sont donc très bien placés pour trouver une application pratique dans des batteries. [P05-ACL-005, P05-ACL-067]

Pour essayer de mieux comprendre la formation et la structure de ces matériaux carbonés insolubles, une étude systématique par IR et RAMAN a été entreprise. A partir de molécules modèles et de considérations théoriques, un certain nombre de réactions élémentaires qui se produisent à l'échelle moléculaire lors de la pyrolyse ont été identifiées. [P05-ACL-042]

Les oligopyridines synthétisées durant ce contrat ont permis d'étudier le rôle de l'azote sur le transfert de charge et la capacité de stockage dans ce type de composés intercalés au lithium. [P07-ACL-013]

#### 5 – Propriétés électroniques et structurales des nanotubes de carbone mono-feuillet (SWNT) réduits. (C. Mathis en coll. avec P. Petit) [P05-ACL-066, P06-ACL-025]

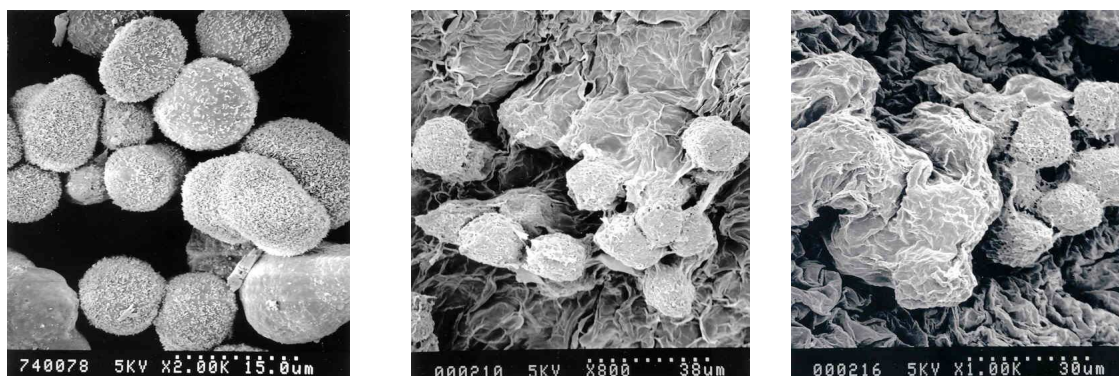
Notre rôle dans cette collaboration établie de longue date est la préparation de SWNT intercalés avec des cations alcalins afin de permettre leur étude par diverses techniques (Neutrons, RX, RAMAN ...). Pour cela nous utilisons notre expertise dans le dopage par voie chimique pour contrôler le taux de dopage, faire varier le cation alcalin ainsi que le taux de solvatation de ce dernier. A partir de ces échantillons parfaitement définis, nos collègues physiciens ont pu montrer que les cations alcalins forment une monocouche autour de chaque nanotube et que les molécules de solvatation (THF) s'intercalent entre les SWNT. La structure triangulaire des SWNT dans les faisceaux est préservée mais avec un paramètre de maille augmenté qui dépend de la taille du cation et de son taux de solvatation [P05-ACL-066]. Les propriétés métalliques de ces SWNT intercalés avec des ions lithium ont été étudiées par RMN [P06-ACL-025].

**6 – Hydrogels à base de Poly(oxyde d'éthylène) et applications biomédicales** (P. Lutz) [P03-ACL-20, P04-ACL-029, P04-ACL-033, P04-ACL-042, P04-ACL-070, P05-ACL-010, P05-ACL-021, P06-OS-001, P07-ACL-002] Collaboration Fondation Transplantation, Contrat CIFRE MACO Pharma

La polymérisation par voie radicalaire de macromonomères de PEO bifonctionnels directement en milieu aqueux permet d'accéder facilement à des hydrogels relativement bien définis. Dans les dernières années, cette approche a été étendue à la préparation de réseaux amphiphiles par copolymérisation de macromonomères de POE avec un comonomère hydrophobe (MMA, styrène perdeutééré) et à la synthèse de réseaux dotés de chaînes élastiques de nature chimique différente (chaînes de poly(1,3-dioxolane). L'intérêt principal de ce dernier polymère réside dans sa capacité à être dégradé facilement en présence d'acide. Ainsi un macromonomère de poly(oxyde d'éthylène-*bloc*-1,3-dioxolane-*bloc*-oxyde d'éthylène) a pu être synthétisé à partir d'un poly (1,3-dioxolane) téléchélique doté de groupements hydroxyle aux deux extrémités, puis homopolymérisé en milieu

aqueux par voie radicalaire. La dégradabilité en milieu acide des réseaux ainsi formés a pu être confirmée tant par des mesures de l'évolution du module d'élasticité que par RMN à l'état solide. Très récemment, avantage a été tiré parti de la polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de gels à partir de macromonomères de PEO bifonctionnels.

Les hydrogels de PEO sont des matériaux poreux manifestant une forte tendance à gonfler en milieu aqueux, leur taux de gonflement à l'équilibre pouvant être contrôlé par un choix judicieux des paramètres de synthèse (masse molaire, concentration en polymère ...). Il avait été montré que ces hydrogels, ou les matériaux modifiés en surface par des hydrogels, se prêtent bien à une utilisation en tant que membranes biocompatibles semi-perméables. En collaboration avec la Fondation Transplantation ces hydrogels de PEO ont également été testés, d'une part comme support de croissance de cellules hépatiques et d'autre comme matrice tridimensionnelle biocompatible pour l'encapsulation ou l'emprisonnement de cellules hépatiques. (Figure ci-dessous)



*Evolution de cellules hépatiques emprisonnées dans un hydrogel de gauche à droite au départ (sans gel), après 3 heures de culture, après 24 heures de culture.*

## 4. Projets de Recherches

### Synthèse et étude de polyélectrolytes conjugués

La synthèse contrôlée de polyélectrolytes conjugués régioréguliers est maintenant parfaitement maîtrisée et leur étude en solution, en fonction du PH et de la force ionique, doit être entreprise. Pour accéder à des chaînes de masse molaire plus élevée, le substituant ester doit être modifié afin de limiter l'association des chaînes responsable du ralentissement de la réaction de polymérisation. De plus, dans le cadre d'une étude en collaboration avec les physico-chimistes sur les systèmes mixtes à partir de ce type de polymère, la synthèse de polymères cationiques est en cours.

### Greffage de polymères sur les fullerènes

Nous chercherons à réaliser le greffage par ATRA de macro-radicaux sur le C<sub>60</sub> à température ambiante (nouveaux ligands ...) et à préparer par cette voie des étoiles ayant une fonctionnalité supérieure à 4. La synthèse de copolymères à blocs par ATRP et leur greffage par ATRA sur le C<sub>60</sub> sera également explorée car elle devrait conduire à de nouveaux matériaux. Finalement, par une combinaison astucieuse entre le greffage par voie radicalaire et celui par voie anionique, nous espérons préparer d'autres architectures originales.

### Nano-structuration du C<sub>60</sub> dans une matrice polymère

Nous continuerons à exploiter les opportunités qu'offre la présence de chaînes (co)polymères sur le C<sub>60</sub> pour contrôler son organisation spatiale. En particulier, l'étude de l'auto-organisation d'étoiles copolymères sera étendue à d'autres types de chaînes (PMMA-b-PS, POE-b-PS, (co)polymères conjugués, etc.). Afin de franchir un pas vers la préparation de matériaux utiles pour des applications du type photo-voltaïque nous chercherons à incorporer un donneur d'électrons pour l'associer aux fullerènes (accepteur) organisés dans une matrice polymère.

## Catalyse de coordination et ingénierie macromoléculaire

La poursuite et l'extension des travaux de recherche dans le domaine de la polymérisation par catalyse de coordination porteront sur la synthèse et l'étude de nouveaux complexes catalytiques en collaboration avec des chimistes des métaux de transition strasbourgeois et l'équipe de S. Mecking (Université de Constance). Un effort tout particulier sera consacré, en étroite collaboration avec D. Matt, au développement de catalyseurs de polymérisation métallotubulaires pour la synthèse de polyoléfines en milieu aqueux. Nous avons montré que la copolymérisation des oléfines avec des macromonomères donne accès à des copolymères d'un genre entièrement nouveau pouvant servir par exemple d'agent de compatibilisation. Cette étude sera poursuivie avec quatre objectifs : l'optimisation de la réaction de (co-)polymérisation, l'extension de l'étude à de nouveaux systèmes monomères/macromonomères, la comparaison de l'efficacité de divers systèmes de catalyse de coordination (métaux de transition/ ligands azotés, catalyseurs à base de métallocène) et mise au point de nouveaux supports de catalyseurs issus de la polymérisation de macromonomères.

### Matériaux à base de PEO

Une partie conséquente de l'activité de recherche dans ce domaine sera consacrée à la synthèse de polymères hydrosolubles à structure en étoiles hybrides à base de silsesquioxanes et aux hydrogels (permanents ou réversibles). (Thèse H. Harris) Les silsesquioxanes représentent des intermédiaires de choix, de fonctionnalité bien contrôlée. Ils peuvent être engagés facilement dans des réactions chimiques ultérieures, par exemple par greffage de polymères  $\omega$ -fonctionnels (ou  $\alpha,\omega$ -hétérodifonctionnels).

Les travaux sur la synthèse, le développement et l'étude d'hydrogels biocompatibles (permanents, réversibles ou dégradables) destinés à des applications biomédicales, y compris le greffage d'hydrogels sur des surfaces hydrophobes seront poursuivis activement (Thèse E. Bessy, en cours)



# *Multicouches de polyélectrolytes*

**Responsable : Pierre Schaaf**

## **Chercheurs et Enseignants Chercheurs**

Fouzia Boulmedais	CR
Louis Danicher	MC
Gero Decher	PR
Olivier Félix	CR
Yves Frère	CR
Philippe Mésini	CR
Pierre Schaaf	PR

## **ITA – IATOS**

Christian Blanck	T
Eric Gonthier	T
Tha Pith	IE
Jean-Louis Tecquert	T

## **Non-permanents**

### **Post-docs**

Nicola Costantini	CNRS	14,5 mois	2003/2004
Agnès Kulcsar-Orban	Marie Curie	25 mois	2002/2004
Virginia Epure	Région	24 mois	2005/2007
Albert Izquierdo	CNRS	24 mois	2003/2005
Nawel Khelfallah	CNRS	24 mois	2004/2006
Shoko Ono	Mitsui - Japon	24 mois	2003/2005
Benjamin Saulnier	CEE	24 mois	2004/2006

### **Thésards**

Fouzia Boulmedais	MESR	soutenance 10/09/2003
Bastien Seantier	BDI Région	soutenance 24/11/2004
Eric Hubsch	MESR	soutenance 21/10/2005
Grégory Schneider	MESR	soutenance 06/12/2005
Marc Michel	MESR	soutenance 27/10/2005
Claudine Porcel	MESR	soutenance 21/10/2006
Nancy Diaz	Conacyt	soutenance 29/06/2006
Mahdi Mejri	MESR	soutenance 12/2006
François-Xavier Simon	MESR	soutenance 06/12/2006
Anne Wawrezinieck	BDI DAE	début 27/09/2004
Sébastien Boudard	BDI Région	début 01/10/2004
Nicolas Laugel	MESR	début 01/10/2004
Nathalie Reix	CEED	début 01/09/2005
Andreas Reisch	BDI Région	début 01/12/2005
Zhiqiang Zheng	MESR	début 01/10/2006
Callet Adeline	Région	début 01/10/2007
Popa Gabrielle	MESR	début 01/10/2007



L'équipe "Multicouches de polyélectrolytes" est formée de chimistes et de physico-chimistes. Une grande partie des travaux se fait en étroite collaboration avec des équipes de biologistes. Les thèmes principaux de cette équipe sont l'étude fondamentale et les applications, surtout vers le domaine biomédical, des multicouches de polyélectrolytes. L'équipe possède, sur cet axe de recherche, une forte reconnaissance internationale avec plus de 50 articles publiés durant les 4 dernières années, plus de 2000 citations et de nombreuses invitations aux colloques. D'autres axes de recherches ont cependant également été développés:

- les capsules à visées thérapeutiques,
- les textiles fonctionnalisés,
- les réseaux fibrillaires et nanotubes auto-assemblés
- les empreintes moléculaires.

Nous allons passer en revue ces différents axes.

## 1. Multicouches de polyélectrolytes

Les Multicouches de Polyélectrolytes sont obtenues par contacts successifs de polycations et de polyanions avec une surface chargée. On peut classer ces films en deux catégories: une première catégorie de films correspond à des multicouches dont l'épaisseur croît linéairement avec le nombre de dépôts et une seconde catégorie comprend les films dont l'épaisseur croît exponentiellement avec le nombre de dépôts. Alors que les films à croissance linéaire sont bien structurés et peuvent être comparés à des millefeuilles moléculaires, les films à croissance exponentielle ressemblent davantage à un gel peu structuré. On pourra trouver une revue vulgarisée sur les multicouches dans la référence P05-ACL-089.

Notre travail a porté sur différents aspects fondamentaux et appliqués de ces films:

### Origine moléculaire de la croissance exponentielle des films

(Coll. interne P. Kékichief, Coll. externe INSERM U595 Strasbourg)

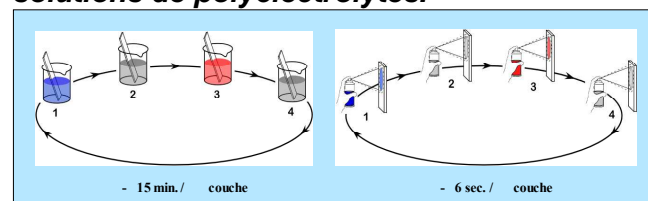
Bien que de nombreuses études aient été menées, on ne sait toujours pas prédire le comportement linéaire ou exponentiel d'un système polyanion/polycation donné. Le groupe de Cohen Stuart à Wageningen aux Pays-Bas, avait émis l'hypothèse que les films à croissance linéaire sont observés lorsque des complexes polyanion/polycation se comportent comme des verres alors que la croissance exponentielle serait observée au-dessus du  $T_g$  des complexes. Nous avons réalisé des expériences de SFA (Surface Force Apparatus) durant lesquels des multicouches ont été mises en

compression mécanique. Ces expériences tendent à prouver la validité de cette hypothèse.

Cependant, même si cette hypothèse s'avère exacte, elle ne permet toujours pas de prédire le régime de croissance d'un film à partir de la seule connaissance des polyanions et polycations. *A priori*, on s'attend à observer une croissance linéaire lorsque les interactions polyanion/polycation sont fortes. Nous avons donc entrepris des expériences de microcalorimétrie permettant la mesure des chaleurs de complexation entre polyanions et polycations. Lorsque la réaction de complexation est fortement exothermique, la croissance du film correspondant est linéaire alors que, lorsque la réaction de complexation est faiblement exothermique ou endothermique, le régime de croissance est exponentiel. Ce résultat montre que la croissance des films exponentiels est principalement d'origine entropique. Il est certain que le  $\Delta H$  de la réaction de complexation ne traduit que certains aspects de la réaction et que la construction est, *in fine*, guidée par la variation de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$ . Malheureusement, nous ne possédons pas, à l'heure actuelle, de méthode permettant d'accéder à la composante entropique de  $\Delta G$ .

Réf : [P04-ACL-019, P05-ACL-011, P06-ACL-086]

### Construction de films par pulvérisation de solutions de polyélectrolytes.



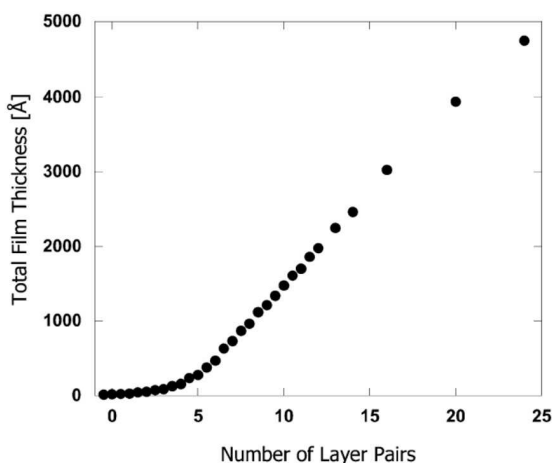
**Figure 1 :** Déposition des multicouches des polyélectrolytes sur des surfaces solides par trempage et par pulvérisation

Alors que les films généralement décrits dans la littérature sont réalisés par trempage ou en faisant couler des solutions de polyélectrolytes au-dessus du support, nous avons développé une technique de construction de films par pulvérisations alternées de polyanions et de polycations. Outre le gain de temps que procure cette technique, elle permet également de contrôler plus précisément les temps de contact entre les solutions de polyélectrolytes et le film. Ceci nous a permis d'étudier plus finement le mécanisme de croissance exponentielle des films. Nous avons ainsi pu mettre en évidence qu'après un certain nombre d'étapes de construction, le régime de croissance exponentielle disparaît et laisse place à une croissance linéaire.

Nous avons constaté que la croissance de ces systèmes n'est pas « avalanche » mais qu'elle est mieux représentée par deux régimes linéaires. Les

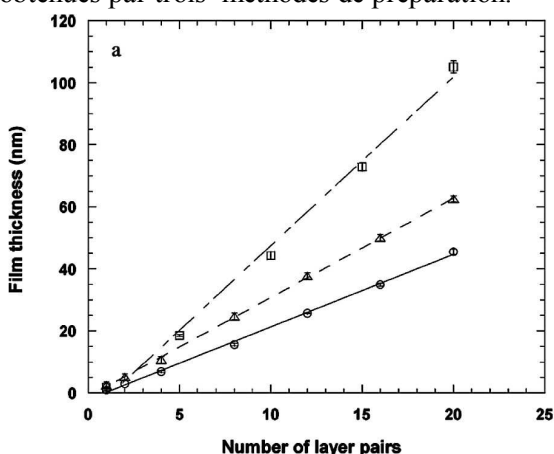


mesures précédentes se sont arrêtées à un nombre de couches trop faible pour détecter ce phénomène. Une croissance avec deux régimes linéaires est beaucoup plus cohérente qu'une croissance exponentielle.



**Figure 2 :** Croissance des multicouches en fonction de nombres des couches déposées. La pulvérisation a permis de rectifier des rapports dans la littérature qui ont trouvé une croissance « avalanche ». En réalité, il y a une croissance avec deux régimes linéaires.

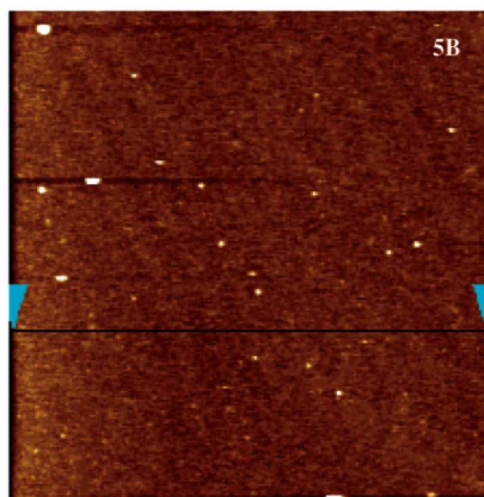
Malgré le fait qu'on peut accélérer énormément la fabrication des multicouches par pulvérisation, les films pulvérisés ont des propriétés très différentes des films obtenus par trempage. La figure 3 montre les différentes épaisseurs des multicouches obtenues par trois méthodes de préparation.



**Figure 3 :** Le diagramme de croissance des couches par des procédés de pulvérisation, trempage et pulvérisation sans rinçage montre un effet surprenant : l'épaisseur des couches dépend de la méthode de déposition.

Pour des films réalisés par pulvérisation simultanée de solutions de polyanions et de polycations, l'épaisseur du film croît linéairement avec le temps de pulvérisation.

Ref : [P05-ACL-004, P05-ACL-083, P06-ACL-037]



**Figure 4 :** Image de microscopie à champ proche (AFM) d'une couche pulvérisée. L'image montre que ces couches sont très lisses ce qui est également démontré par réflectométrie de rayons X

### Structure Secondaire des Multicouches construites à partir de polypeptides.

Comme le recouvrement d'implants nécessite l'utilisation de multicouches de polyélectrolytes biocompatibles, nous avons réalisé des films constitués de polypeptides. Ces macromolécules peuvent présenter des structures secondaires similaires à celles observées dans les protéines (hélices  $\alpha$ , feuillets  $\beta$ ) : la structure secondaire des films est très proche de celle des complexes polyanion/polycation obtenus en mélangeant les polyélectrolytes en solution. Ce résultat a constitué la première preuve expérimentale que les processus physico-chimiques mis en oeuvre lors de la construction des multicouches sont équivalents à la formation des complexes polyanion/polycation en solution. Par ailleurs, en utilisant des mélanges de polypeptides, il est possible de moduler le taux de feuillets  $\beta$  et d'hélices  $\alpha$ . Or, ces structures secondaires peuvent jouer un rôle important lors de l'interaction de ces films avec des protéines présentes dans le plasma ou le sang.

Ref : [P03-ACL-003, P03-ACL-027, P03-ACL-032]

### Construction de films à partir de solutions contenant des mélanges de polyanions ou de polycations.

Les Multicouches de Polyélectrolytes avaient principalement été construites à partir de solutions contenant une seule espèce de polyélectrolyte. Mais, rien n'empêche de construire des films à partir de solutions contenant plusieurs polyanions et/ou plusieurs polycations. Notre groupe a été pionnier dans ce domaine. Si on construit des

films à partir de mélanges de polypeptides, on peut moduler la structure secondaire de la multicouche (hélice  $\alpha$ , feuillet  $\beta$ ) en changeant la composition des solutions utilisées lors de la construction. Nous avons, en particulier, pu mettre en évidence des effets synergiques entre différents polyanions pour favoriser certaines structures secondaires par rapport à d'autres.

Pour des films construits à partir de solutions contenant deux polyanions A et B et d'une solution de polycation la croissance des films de type (A/C)<sub>n</sub> est linéaire alors que celle des films (B/C)<sub>n</sub> est exponentielle. Ces multicouches (A-B/C)<sub>n</sub> présentent alors une croissance mixte, d'abord exponentielle puis linéaire, le changement de régime de croissance survenant brutalement.

Dans d'autre cas la croissance des films ne varie pas de façon monotone avec la composition des solutions de polyélectrolytes. Ainsi pour des films construits à partir de mélanges d'acide hyaluronique (HA) et de poly(styrène sulfonate) (PSS) comme polyanions et de poly(lysine) comme polycation, la multicouche ne se construit pas si on utilise des solutions contenant 90% en masse de HA alors qu'une croissance exponentielle est observée pour un film HA/PLL.

Enfin, nous avons étudié des films rendus biologiquement actifs par fonctionnalisation et construits à partir de mélanges d'énantiomères *l* et *d* de polypeptides. En changeant les proportions de polypeptides de type *l* et *d* dans le film, on pouvait moduler dans le temps et en intensité leur activité biologique.

(Coll. INSERM U595 Strasbourg)

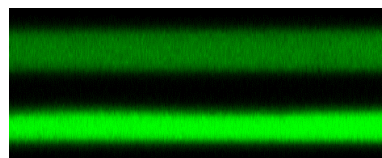
Ref : [P03-ACL-027, P04-ACL-004, P05-ACL-051, ref 2007]

### **Films "Multi-Réservoirs"**

Les films à croissance exponentielle sont généralement très hydratés, ressemblent à des gels de polyélectrolytes et permettent la diffusion de certains polyélectrolytes ou protéines dans leur structure. Au contraire, les multicouches à croissance linéaire sont denses, bien structurées et ne permettent pas que des polyélectrolytes diffusent à travers. Nous avons donc eu l'idée de construire des films constitués d'une alternance de multicouches à croissance exponentielle et de multicouches à croissance linéaire. Les premières jouent le rôle de réservoir alors que les secondes servent de barrière empêchant toute diffusion à travers la multicouche. La figure 5 montre l'exemple d'un tel film. Ces architectures sont envisagées pour la multi-fonctionnalisation.

(Coll. INSERM U595 Strasbourg)

Ref : [ P04-ACL-044]



**Figure 5** : Film constitué de l'alternance de 3 multicouches de type (acide hyaluronique/poly(lysine)<sub>30</sub> qui sont à croissance exponentielle et de deux films de type (poly(styrène sulfonate)/poly(allylamine))<sub>20</sub> qui sont à croissance linéaire. Deux des films à croissance exponentielle ont été construits en utilisant des polyélectrolytes fluorescents de manière à les visualiser.

### **Processus d'échange au sein des multicouches**

Lorsque les multicouches à croissance exponentielle, hydratées et peu denses, sont mis au contact de solutions de polyélectrolytes, notamment lors de la construction de barrières, certains d'entre eux peuvent diffuser dans la structure. Un polyélectrolyte C diffusant dans un film de type (A/B) peut s'échanger avec le polyélectrolyte de même charge que A pour conduire, dans le cas extrême, à un film de type (C/B). Ces phénomènes d'échange peuvent donc considérablement modifier la structure d'un film et jouer un rôle très important lors de la fabrication de films multi-compartmentés.

Par ailleurs, lorsque des multicouches sont mises au contact d'ions multivalents, comme des ions ferrocyanure par exemple, ces ions peuvent diffuser et être captés par le film. Là encore, ces ions piégés peuvent alors être relargués dans la solution lorsque le film est mis au contact des solutions de polyélectrolytes. Deux mécanismes ont été mis en évidence selon que le polyélectrolyte de la solution est un polyanion ou un polycation. Si le film chargé d'anions ferrocyanure est mis au contact d'un polyanion qui peut diffuser dans la multicouche, un phénomène d'échange entre les ions ferrocyanure et les polyanions sera observé. Si le film est mis au contact de polyanions ne pouvant pas diffuser dans le film, les ions ferrocyanure resteront piégés dans le film. Enfin, si le film est mis au contact d'une solution de polycations, les ions ferrocyanure diffuseront hors du film pour être complexés en solution par les polycations.

(Coll. INSERM U595 Strasbourg)

Ref : [P04-ACL-020, P05-ACL-048, P05-ACL-074, P06-ACL-090]

### Films contenant des vésicules et se comportant comme des nano-réacteurs.

Toujours dans l'objectif de fonctionnaliser des films multicouches, nous y avons inséré des vésicules de phospholipides sans les rompre. Ces vésicules peuvent renfermer des principes actifs ou des composants chimiques. A l'aide de petites molécules diffusant à travers les multicouches ainsi qu'à travers la membrane lipidique, il est possible de réaliser des nano-réacteurs enfouis dans les films. Nous avons ainsi construit des multicouches contenant des nano-réacteurs qui, lorsque les films sont mis au contact de paranitrophénol-phosphate, conduisent à la formation *in situ* de cristaux de phosphate de calcium au sein des vésicules.

(Coll. INSERM U595 Strasbourg)

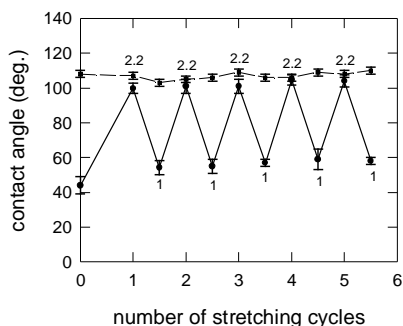
Ref : [P04-ACL-052, P05-ACL-088, P06-ACL-094, P06-ACL-095]

### Films répondant à des sollicitations mécaniques ou électriques

Nous avons voulu aborder le domaine des films multicouches répondant à des sollicitations extérieures. Deux types de sollicitations ont été envisagées: une sollicitation mécanique et une sollicitation électrique

- *Sollicitation mécanique* :

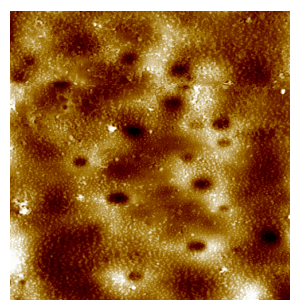
Nous avons ainsi réalisé un film multicouche déposé sur un support élastique en silicone. En y déposant des multicouches constituées de plusieurs strates dont l'une est hydrophobe (nafion/poly(allylamine)) et l'autre hydrophile (poly(acide acrylique)/poly(allylamine)) nous avons réussi à construire des supports qui passent réversiblement d'un état hydrophile à un état hydrophobe par étirement et relaxation (voir figure 6). Le mécanisme conduisant à un tel résultat n'est pas encore totalement élucidé.



**Figure 6** : Evolution de l'angle de contact durant différents cycles d'étirement/relaxation pour deux films dont l'un présente une variation de l'angle de contact sous étirement alors que l'autre n'y est pas sensible.

Nous nous sommes également intéressés au comportement sous étirement de films à barrières. L'objectif est de développer des barrières qui

s'ouvrent et se ferment réversiblement sous l'action d'un étirement, permettant ainsi la diffusion de molécules actives d'un compartiment à l'autre. Par un choix convenable du réservoir (acide hyaluronique/poly(lysine)) et de la barrière (poly(styrène sulfonate) /poly(diallyldiméthylammonium)), nous avons réussi à créer des films à deux compartiments dans lesquels la barrière s'ouvre **réversiblement** sous étirement en formant des valves dont les dimensions varient entre 50 et 500 nm (voir figure 7) : sous étirement, les chaînes de polypeptides du réservoir du bas diffusent vers le haut et inversement. Enfin, le degré d'étirement critique auquel se réalise l'ouverture de la barrière, peut être sélectionné en modulant le nombre de couches de la barrière.

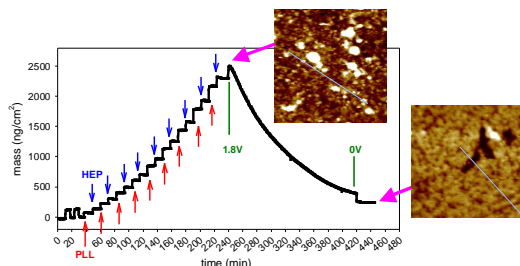


**Figure 7** : Image d'un film de type  $(PLL/HA)_{30}/PLL/(HA/PLL)/(PSS/PDADMA)_5$  composé d'un réservoir et d'une barrière déposé sur une feuille de silicone et étiré 2 fois. On observe clairement la présence des valves. Les dimensions de l'image sont  $10 \times 10 \mu m^2$ .

- *Sollicitation électrique* :

Il est connu que les films multicouches de polyélectrolytes sont très sensibles aux changements de pH, en particulier aux pH extrêmes où les films se dissolvent. Nous avons mis à profit cette propriété en utilisant une différence de potentiel pour contrôler localement la construction et la déconstruction de multicouches de polyélectrolytes. La mise en œuvre de cette stratégie demande que les films soient construits sur une surface semi-conductrice qui joue le rôle d'électrode. Un montage électrochimique permet d'imposer une différence de potentiel électrique entre le substrat semi-conducteur (électrode de travail) et une contre-électrode. A partir d'une certaine valeur de la différence de potentiel, on induit l'électrolyse de l'eau. Ceci conduit à un changement de pH dans le film près de l'électrode. D'autre part, la différence de potentiel électrique induit la diffusion d'ions vers les électrodes conduisant à une augmentation de la force ionique près de la surface. Or, le pH et la force ionique sont deux facteurs influant sur la stabilité des films multicouches de

polyélectrolytes. Ainsi, l'application d'un potentiel électrique à ces films conduit à leur dissolution partielle ou totale. Cette dissolution peut être suivie *in situ* par spectroscopie optique par guide d'onde. Cette électro-dissolution conduit à une évolution de la masse du film qui suit une loi de décroissance exponentielle (Fig 8). La microscopie à force atomique a mis en évidence la formation de nanopores et des craquelures en surface du film au cours de l'électro-dissolution.



**Figure 8 :** Evolution de la masse adsorbée mesurée en spectroscopie optique par guide d'onde au cours de la construction et la dissolution du film poly(L-lysine)/héparine. Topographies obtenues par microscopie à force atomique du film poly(L-lysine)/héparine avant et après application d'un potentiel de 1.8V.

Cette étude a donné lieu à la mise en place d'une collaboration avec l'équipe du Prof Janos Vörös (ETH Zurich, Suisse). Elle est soutenue par un financement pour une coopération scientifique proposé par l'Egide.

(Coll. INSERM U595 Strasbourg, ICSI Mulhouse, ETH Zurich)

Ref : [P05-ACL-098, P06-ACL-114, Nanoletters]

### Films biologiquement actifs.

Les multicouches de polyélectrolytes constituent un formidable outil de fonctionnalisation des surfaces et en particulier de bio-fonctionnalisation. Elle peuvent être biofonctionnalisées par l'insertion de protéines, de peptides, de médicaments et d'ADN. Nous allons brièvement développer ces quatre points. Nous avons également développé d'autres types de fonctionnalisations dont nous ne parlerons pas par souci de concision.

#### -Fonctionnalisation de multicouches par des peptides

Le premier travail visant à montrer que des multicouches de polyélectrolytes peuvent être rendues biologiquement actives a consisté à insérer, au sein de films de type poly-L-(lysine)/acide poly(glutamique) (PLL/PGA), des chaînes de PLL sur lesquelles étaient couplés des peptides. Ces peptides avaient la faculté de stimuler la production d'AMP cyclique et de

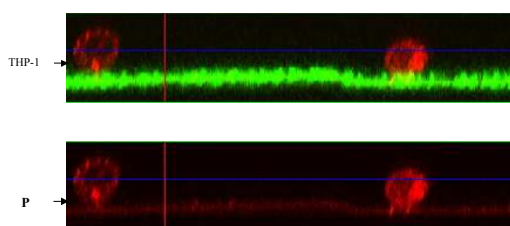
mélanine chez des mélanocytes. Nous avons démontré l'activité biologique des multicouches ainsi fonctionnalisées en suivant la production de ces marqueurs cellulaires.

En utilisant des peptides aux propriétés anti-inflammatoires, nous avons construit des films aux propriétés anti-inflammatoires. Ces propriétés ont été mises en évidence *in vitro*, par la diminution de la production de TNF- $\alpha$  par des monocytes mis au contact de ces films et stimulés par un agent pro-inflammatoire.

Cette stratégie a également été poursuivie avec succès pour réaliser des films aux propriétés anti-bactériennes. Pour ce faire nous avons inséré dans l'architecture un peptide anti-bactérien, la défensine.

#### - Fonctionnalisation de multicouches par des protéines

On peut également insérer des protéines au sein des multicouches. Cela se fait par simple adsorption lors d'une étape de construction. Là encore, nous avons choisi un système modèle, la protéine A, qui possède entre autres, des propriétés pro-inflammatoires. En suivant la production de TNF- $\alpha$  par des monocytes nous avons démontré que les cellules entrent en communication avec la protéine, même enfouie profondément au sein de films de type PLL/PGA. Ce système nous a également permis de montrer que le mécanisme par lequel les cellules arrivent au contact des protéines est la dégradation locale des films, certainement par voies enzymatiques. Ce résultat capital a été obtenu en utilisant des énantiomères *d* à la place des énantiomères *l* pour la construction des films, ce qui avait pour résultat de bloquer l'accès des cellules aux protéines. Ces cellules forment des pseudopodes à travers le film jusqu'au niveau des protéines (figure 9).



**Figure 9 :** Monocytes (THP-1) en contact avec un film contenant de la protéine A (P) marquée avec un marqueur fluorescent rouge et enfouie sous 20 bicouches de type (PLL/PGA). La multicouche apparaît en vert et l'image est prise en microscopie optique confocale. Sur l'image du haut apparaissent les deux canaux vert et rouge. Sur l'image du bas seul le canal rouge apparaît. On y observe que la cellule développe des pseudopodes et qu'elle se colore en rouge, preuve qu'elle est entrée en contact avec la protéine A.

Enfin, en construisant les multicouches avec des mélanges de polypeptides *l* et *d*, on peut programmer la réponse cellulaire dans le temps: la réponse biologique est d'autant plus retardée que le pourcentage d'énantiomères *d* présents dans les solutions de polypeptides servant à la construction des films est important. Ce résultat ouvre la voie à la mise au point de multicouches à réponse biologique programmée dans le temps.

- *Fonctionnalisation de multicouches par des médicaments*

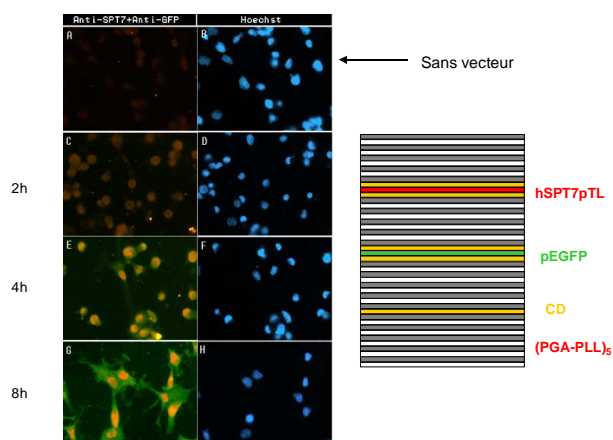
Toujours dans l'optique des développer des films aux propriétés anti-inflammatoires, nous avons également incorporé des molécules possédant des propriétés thérapeutiques. Nous avons utilisé le pyroxicam, une molécule commerciale très connue, que nous avons solubilisé à l'aide de cyclodextrines chargées. Les complexes cyclodextrine/ pyroxicam ont été insérés dans les multicouches toujours par adsorption lors d'une étape de dépôt. Là encore, nous avons démontré, *in vitro*, que ces films possèdent des propriétés anti-inflammatoires.

- *Fonctionnalisation de multicouches par de l'ADN : premier exemple d'une multicouche "multi-fonctionnalisée"*

Tout comme on peut introduire, par adsorption, des protéines, des peptides ou des médicaments dans les multicouches, on peut également y insérer de l'ADN. Ces multicouches de polyélectrolytes constituent un formidable outil de transfection des cellules. Il suffit d'insérer simultanément de l'ADN et des molécules de cyclodextrine dans les films. Les cyclodextrines favorisent le passage des molécules d'ADN à travers la membrane cellulaire.

Récemment nous avons franchi une étape supplémentaire en développant les premières architectures qui induisent une cascade de réactions dans les cellules au contact du film. Cette cascade de réactions peut, de plus, être contrôlée dans le temps. Cette approche est illustrée sur la figure 7 où un film de type PLL/PGA a été fonctionnalisé par deux plasmides, l'un induisant une réponse au niveau du noyau des cellules alors que l'autre induit une réponse au niveau de leur cytoplasme. La réponse nucléaire est mise en évidence par un révélateur qui colore le noyau en rouge alors que la réponse cytoplasmique fait apparaître la cellule en vert. On constate, sur la figure 10, que lorsque l'on incorpore d'abord l'ADN induisant une réponse cytoplasmique puis l'ADN induisant une réponse nucléaire, la seconde réponse est exprimée en premier comme on s'y attend. De plus les deux réponses se produisent consécutivement dans

chacune des cellules démontrant ainsi la possibilité d'induire des réponses en cascade. Ces expériences ont également montré que l'on a atteint un taux de transfection de 100%, ce qui constitue un résultat remarquable.



**Figure 10** : Expression cellulaire de cellules mises au contact d'une multicouche contenant deux types de plasmides : un plasmide (pEGFP) induisant une réponse dans le cytoplasme de la cellule et un plasmide (hSPT7pTL) induisant une réponse dans le noyau de la cellule. CD correspond à la cyclodextrine qui est utilisée pour favoriser la transfection. Les multicouches sont de types suivants :

$(PLL-PGA)_5-CD-(PGA-PLL)_5-PGA-CD-(PGA-PLL)_5$  pour les images A et B

$(PLL-PGA)_5-CD-(PGA-PLL)_5-PGA-CD-pEGFP-CD-(PGA-PLL)_5-PGA-CD-hSPT7pTL-CD-(PGA-PLL)_5$  pour les autres images. Images C et D après 2h de contact entre les cellules et le film, E et F après 4h de contact et G et H après 8h de contact. PLL : Poly-L-lysine; PGA : acide poly(glutamique).

La couleur verte indique la réponse de la cellule à la pEGFP alors que la couleur rouge indique la réponse à hSPT7pTL et la couleur jaune correspond à la superposition des couleurs rouge et verte. Les images de gauche indiquent la réponse cellulaire alors que les images de droite indique la localisation de toutes les cellules présentes sur le film.

On observera le fait que la réponse cellulaire est séquentielle et que toutes les cellules ont été transfectées.

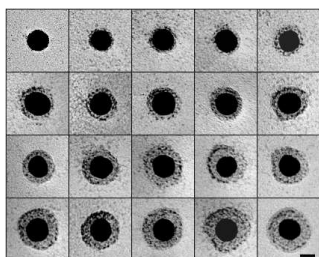
(Coll. INSERM U595 Strasbourg)

Ref : [P03-ACL-031, P04-ACL-012, P04-ACL-013, P04-ACL-023, P04-ACL-024, P04-ACL-081, P04-ACL-086, P05-ACL-012, P05-ACL-014, P05-ACL-015, P05-ACL-052, P05-ACL-053, P05-ACL-073, P06-ACL-087, P06-ACL-088, P06-ACL-089, P06-ACL-091, P06-ACL-092, P06-ACL-097]

## Recouvrement de nano-particules avec des multicouches de polyélectrolytes.

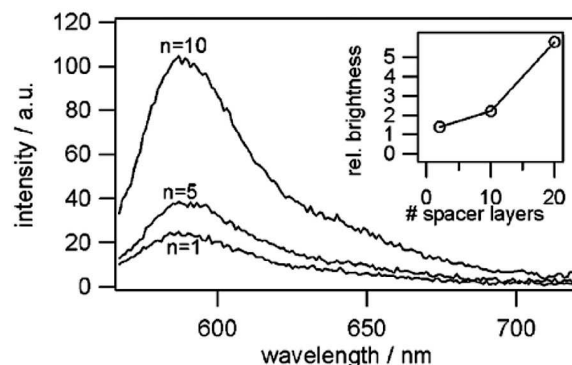
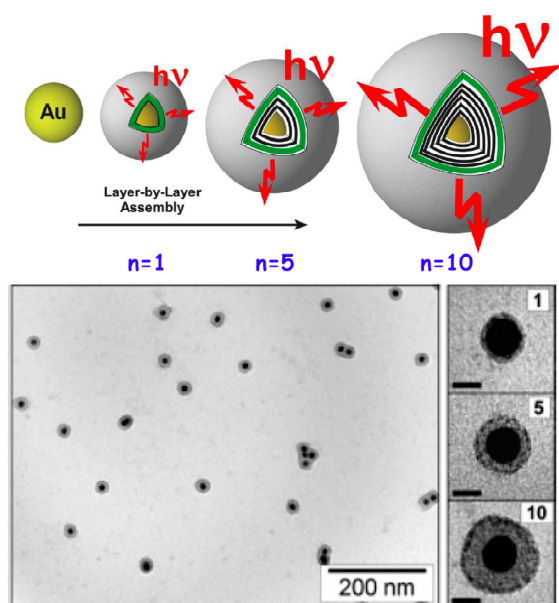
Nous avons également réussi récemment à déposer des films multicouches sur la surface de nanoparticules (Figure 11). Ces systèmes donnent des dispersions très stables qui sont intéressantes pour de nombreuses applications. Ceci est dû au fait que le dépôt couche-par-couche devrait permettre de créer des nanoparticules fonctionnelles aussi facilement que cette méthodologie permet de modifier des surfaces planes. Ainsi, il devrait être possible de fabriquer des nanoparticules avec des fonctions en surface comme des ligands biologiques (sites de reconnaissance pour des interactions spécifiques avec des cellules), des centres catalytiques, des marqueurs fluorescents, de l'ADN ou des protéines.

Ref : [P04-ACL-080]



**Figure 11** : Croissance couche-par-couche des films sur la surface des nanoparticules d'or de 13,5 nm de diamètre.

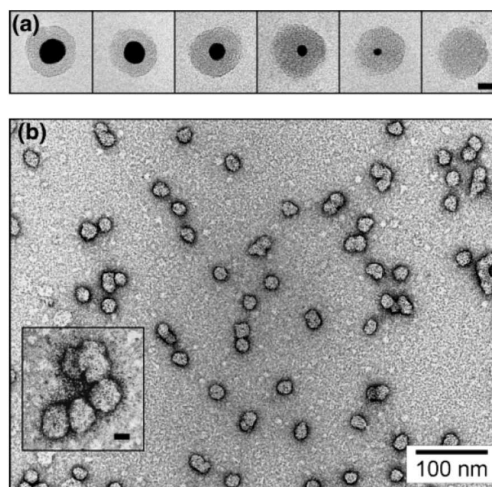
Le premier exemple de fonctionnalisation de nanoparticules concerne le marquage fluorescent. On a réussi à mettre des fluorophores à distance différente du cœur métallique. La figure 12 montre des images de microscopie électronique des nanoparticules où la couche fluorescente est mise dans la couche n°1, 5 et 10.



**Figure 12** : Le graphique du haut montre le principe d'augmentation de l'intensité de fluorescence en fonction de la distance entre la couche fluorescente et le cœur des nanoparticules. L'image de microscopie électronique au centre prouve la structure des systèmes réels et le diagramme en dessous présentent les résultats des expériences de photophysique correspondantes. Bien sûr, la dissolution du cœur permet de récupérer l'intensité de fluorescence qui est « quenchée » en présence des cœurs.

Le procédé de dissolution du cœur des nanoparticules conduit aux nanosphères vides démontrées dans l'image 13 au centre par la méthode de microscopie électronique.

Ref : [P04-ACL-080]

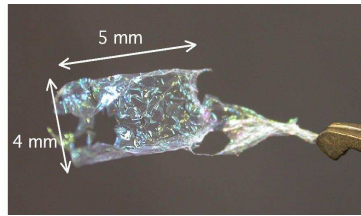
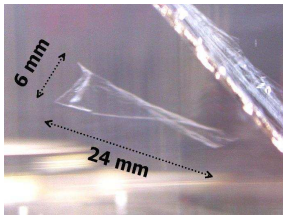


**Figure 13** : Obtention des nano-capsules creuses par dissolution du cœur métallique observé par microscopie électronique.

## Films auto-suspendus.

Nous avons fabriqué des films multicouches auto-suspendus en les libérant d'un substrat solide. D'abord, un segment sacrificiel du film LBL composé de poly(acide acrylique) et de poly(éthylène oxide) est construit à pH 2 en utilisant des interactions liaison H. Sur cette multicouche sacrificielle, on construit le film qui sera libéré par après. Enfin, la couche sacrificielle est exposée à un pH auquel elle se dissout (e.g. pH 7.0) et libère alors le film supérieur (Figure 14).

Ref : [P05-ACL-047, P06-ACL-038]



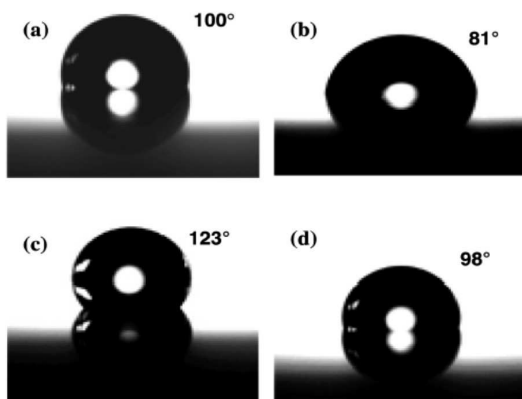
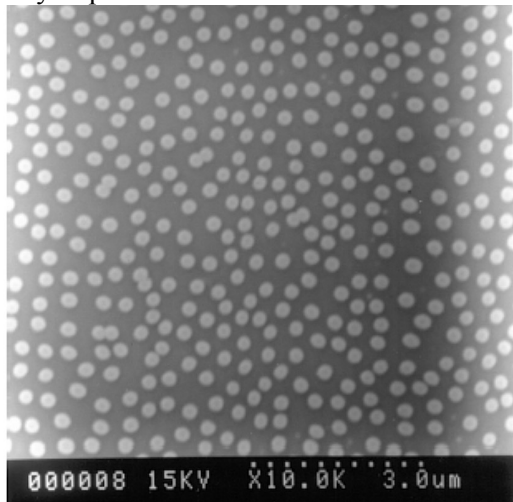
**Figure 14 :** Film libéré dans la solution (à gauche). Film libre dans l'air (à droite). L'épaisseur du film est d'environ 150 nm.

### Surfaces superhydrophobes.

Le fait qu'on puisse facilement intégrer des matériaux très différents dans un système de multicouches nous a permis de travailler avec des nanoparticules latex et le polymère nafion. C'est bien connu que l'effet de superhydrophobicité dépend de deux facteurs principaux, une microrugosité de la surface et une certaine hydrophobicité.

Dans notre cas, on a créé la microrugosité de la surface par adsorption de nanoparticules de latex et l'hydrophobicité a été induite par déposition consécutive des multicouches contenant du nafion.

L'image microscopique d'angle de contact et le diagramme La Figure 15 montre l'influence de la rugosité et de l'hydrophobicité pour l'obtention de superhydrophobicité. La déposition couche par couche facilite la préparation d'une surface superhydrophobe.



**Figure 15 :** En haut : Images de microscopie électronique en balayage des nanoparticules latex sur la surface pour contrôler sa rugosité. En bas : Images des angles de contact des surfaces hydrophobes et super-hydrophobes obtenues par déposition couche par couche

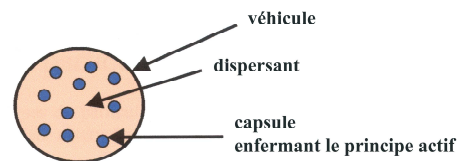
## 2. Les capsules à visées thérapeutiques

L'activité porte sur la synthèse de **capsules complexes à visées thérapeutiques** et est dirigée vers la mise au point d'un **vecteur pharmaceutique** contenant :

- soit le P140, peptide inhibiteur du développement du lupus érythémateux disséminé (maladie auto-immune)
- soit de l'insuline pour un traitement oral du diabète.

Ce vecteur pharmaceutique (Figure 16) est formé de trois parties biocompatibles distinctes :

- une **particule** creuse (capsule) ou pleine (sphère), enfermant le principe actif et le libérant plus ou moins rapidement dans le liquide interstitiel et/ou le sang. Elle est constituée de polymères métabolisables d'origine naturelle pour éviter leur accumulation dans l'organisme. La surface de la particule est modifiée pour lui procurer une meilleure affinité avec le mucus intestinal, lui faciliter le passage à travers la paroi intestinale, la rendre furtive par rapport aux macrophages et lui assurer une stabilité lors du stockage du vecteur pharmaceutique,
- un **dispersant** lipophile pour empêcher la diffusion du principe actif hydrosoluble hors de la capsule au cours du stockage du vecteur,
- un **véhicule** formé à partir d'un polymère biocompatible d'origine naturelle pour protéger les particules contenant le principe actif lors de leur passage dans la bouche et l'estomac et les libérer dans l'intestin.



**Figure 16**

### Etat de la recherche sur les capsules à visées thérapeutiques :

**-résultats acquis dans le cas du P140 :**

- synthèse par coacervation complexe de particules pleines enfermant le P140 et ayant la taille souhaitée,
- modification de la surface des particules (caractère muco-adhésif et stabilité lors du stockage),

- synthèse du véhicule et réalisation des premiers vecteurs,
- tests des sphères chargées « *in-vitro* » et « *in-vivo* » sur des souris,

**-résultats acquis dans le cas de l'insuline :**

- synthèse par élimination de solvant de particules creuses enfermant l'insuline et ayant la taille visée,
- test des capsules « *in vitro* » et « *in-vivo* » sur des rats,

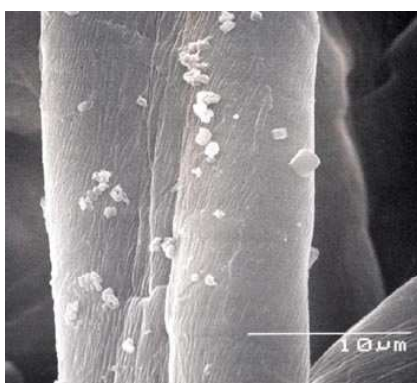
**-travaux en cours :**

- compréhension de l'évolution de la structure des particules pleines en fonction du temps et de sa conséquence sur les caractéristiques de celles-ci,
- modification de la surface des particules creuses.

Les premiers résultats sont prometteurs et deux brevets sont en cours de dépôt.

### 3. Les fibres fonctionnalisées

Le travail consacré à la synthèse de fibres (textile, papier, bois, ...) de fonction (Figure 11) porte sur l'association de particules chargées de principes actifs avec des fibres afin d'apporter à celles-ci de nouvelles propriétés.



**Figure 17 :** Capsules creuses en polyamide fixées sur des fibres de coton

**Etat de la recherche sur les fibres de fonction :**

**Résultats acquis :**

- mise au point de la synthèse par polycondensation interfaciale en système inverse de particules creuses (capsules) d'une taille inférieure ou égale au micromètre (capsules submicroniques) et compréhension des mécanismes de formation,
- mise au point de la synthèse de pièges et de capsules rechargeables en principe actif (capsules « piège »),
- mise au point de la modification de la surface de ces capsules (capsules réactives),
- mise au point de leur greffage chimique sur différentes fibres (fibres de fonction),

**Travaux en cours :**

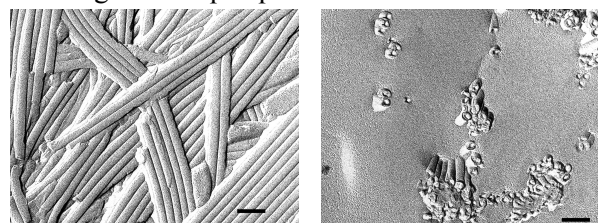
- développement d'un nouveau procédé physico-chimique de greffage de capsules,

- mise au point de la modification de la surface des capsules pour ce nouveau procédé,
- étude de l'étanchéification de capsules perméables.

Les premiers résultats sont prometteurs et un brevet a été déposé, un second est en cours de dépôt. REF : [P05-ACL-033, P05-SP-009, P03-BRV-003, P03-BRV-004, P03-BRV-005, P03-BRV-005, P03-BRV-006, P04-BRV-001, P07-OS-002, P06-BRV 001, P06-BRV-002]

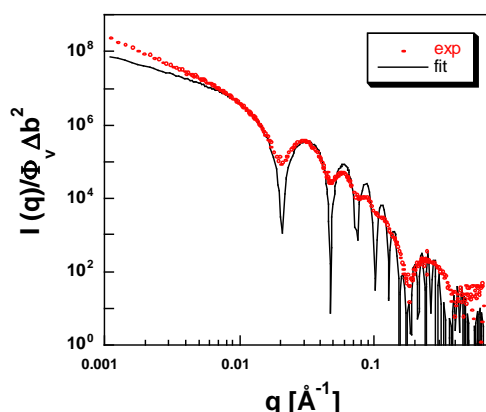
### 4. Réseaux fibrillaires et nanotubes auto-assemblés

Nous avons montré que certains de ces composés diamides s'auto-assemblaient en nanotubes. La structure tubulaire de ces agrégats a été démontrée par microscopie électronique (Figure 18) en utilisant la technique de la cryofracture au travers d'une collaboration avec M. Schmutz. Ces tubes ont un diamètre externe d'une trentaine de nm et une longueur de quelques micromètres.



**Figure 18 :** Nanotubes auto-assemblés : microscopie électronique après cryofracture. Haut : coupe longitudinale ; Bas : coupe transversale montrant la section des tubes

La diffusion des neutrons aux petits angles nous a permis de mesurer le diamètre interne et le diamètre externe de ces objets et de confirmer leur forme tubulaire (Figure 19).



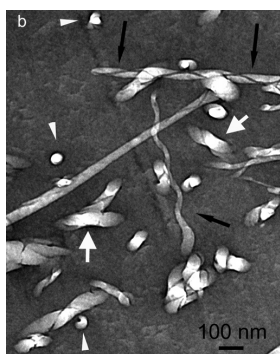
**Figure 19 :** SANS : intensité diffusée par un gel de BHPB10 formant des nanotubes assemblés. Le fit correspond à un diamètre externe de 26.8 nm et un diamètre interne de 19.6 nm.



Pour ce type de composés, la variation de la taille d'un des groupes de la molécule dans certaines limites permet de faire varier le diamètre du tube auto-assemblé. Au-delà et en-deçà de ces limites, les molécules forment des rubans plats.

Des études par spectroscopie IR et UV à température variable ont permis d'identifier les interactions intermoléculaires qui interviennent dans l'édifice supramoléculaire. Il s'agit d'interaction  $\pi$ - $\pi$  entre les noyaux aromatiques, de liaison H entre les groupes amides. Ces deux types de liaisons se retrouvent dans tous les auto-assemblages, quelle que soit leur forme. En revanche ces mêmes études spectroscopiques tendent à montrer que des interactions dipôle-dipôle entre esters sont une condition nécessaire et suffisante pour l'obtention de nanotubes.

Ces nanotubes ont servi de gabarits pour la formation de mésopores dans des matrices polymères. Ils sont formés dans un monomère bifonctionnel, ce qui a pour effet de le gélifier. Ce gel physique est ensuite photoréticulé pour former une résine. Les nanotubes, assemblés par des liaisons non-covalentes sont alors redissous et extraits de la résine pour laisser des mésopores, répliques des tubes ou hélices selon les concentrations utilisées.



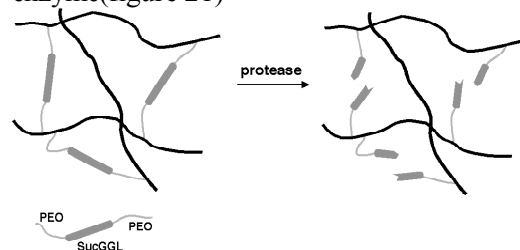
**Figure 20 :** MET de microsections de résine de poly(éthylène glycol diacrylate) imprimées par des mésopores formés à partir de gabarit auto-assemblés.

Ref : [P03-ACL-083, P05-ACL-043, P07-ACL-014]

## 5. Gels PHEMA/PEO résorbables par voie enzymatique

Nous avons synthétisé des macromonomères à bases de PEO ayant en leur centre une séquence peptidique hydrolysable par des protéases bactériennes, et à leur extrémité la fonction polymérisable méthacrylate : MA-PEO-SucGGL-PEO-MA. Des tests *in vitro* ont montré que la protéase coupait ce macromonomère. Il a été copolymérisé avec le méthacrylate d'hydroéthyle (HEMA) pour en faire des gels chimiques. Ces

gels se solubilisent en présence de l'enzyme, mais restent stables en conditions physiologiques sans enzyme (figure 21)

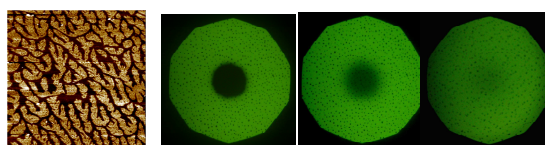


**Figure 21:** gel hydrolysables par voie enzymatique.

Ref. P06-ACL-036

## 6. Les empreintes moléculaires.

Nous avons développé une nouvelle technique d'impression moléculaire de macromolécules (protéines, ADN, polymères, ...) à la surface de couches phospholipidiques supportées. Cette thématique a été abordée par l'étude physico-chimique fondamentale des paramètres (température, concentration, pH,...) influant sur le mécanisme et la cinétique de formation des bicouches lipidiques supportées à partir de vésicules. Ainsi, la formation de bicouches lipidiques supportées a été caractérisée *in-situ* à l'aide des techniques de microscopie à force atomique (AFM), de microbalance à cristal de quartz (QCM-D) et de microscopie de fluorescence. Parallèlement, des résultats encourageants d'impression moléculaire de protéines (inhibiteur de la trypsine et annexine V) ont été obtenus par QCM-D. Des expériences de compétition entre les deux protéines ont montré l'importance de la longueur des queues hydrophobes dans les processus de reconnaissance. Cependant, les faibles différences de cinétique observées en QCM-D, résultant de la moyenne de tous les processus ayant lieu au niveau du cristal, ne permettent pas de conclure quant à l'existence des empreintes. De ce fait, la caractérisation des empreintes et la compréhension du processus d'impression ont été envisagées par des techniques d'analyse de surface plus locales telles que la microscopie à force atomique et la microscopie de fluorescence.



**Figure 22.** A) Séparation de phase observée par AFM pour un mélange DMPC/DPPE 50/50. B) Influence de la pression de transfert (30 mN/m au centre et 10 mN/m à droite) sur la diffusion des lipides mesurée par FRAP 30 minutes après photoblanchiment ( $t= 0$  à gauche).

A l'aide de la microscopie de fluorescence, nous avons constaté une réorganisation de la membrane phospholipidique de type séparation de phases, induite par la protéine sous la forme d'îlots fluorescents de taille micrométrique, après un cycle d'impression pour différents mélanges lipidiques. Cependant, la co-localisation des protéines (rouge) et des lipides de type phosphatidylsérine (vert), interagissant avec la protéine au niveau des îlots, par le biais d'un marquage fluorescent différent n'a pas été observée.

Des études préliminaires par AFM ont montré une séparation de phase au niveau de la bicouche lipidique lors du refroidissement de l'échantillon réalisé sans contrôle de température (Figure 22A). Ce phénomène est induit par la cristallisation du lipide dans le mélange possédant la température de transition de phase la plus élevée.

Dans le but d'acquérir des informations complémentaires, nous avons décidé de faire évoluer notre système d'impression "bicouche lipidique" vers un système "bicouche hybride" (monocouche lipidique sur une monocouche auto-assemblée) où certains paramètres comme la diffusion des lipides et leur répartition dans les couches sont plus facilement contrôlables.

Les mesures de diffusion par recouvrement de fluorescence après photo-blanchiment (FRAP) soulignent que les monocouches lipidiques obtenues par fusion de vésicules sont très fluides, même à une température très inférieure à la température de transition de phase du lipide ou du mélange. Ce phénomène peut s'expliquer par une faible densité de lipides à la surface et par de nombreux défauts dans la monocouche formée. Ces problèmes de fluidité ont été résolus en déposant la monocouche lipidique à l'aide de la méthode de Langmuir-Blodgett qui permet de contrôler la compression latérale de la monocouche.

Par ailleurs, la microscopie de fluorescence nous a permis de mettre en évidence un phénomène de séparation de phase lors de la compression de la monocouche dont la morphologie est dépendante de certains paramètres comme la vitesse de compression et la pression de transfert (Figure 22B). L'influence de ces paramètres sur la diffusion des lipides a été étudiée pour la première fois (en cours de publication).

Les tests d'impression sur ce nouveau système hybride n'ont pas permis de conclure quant à la viabilité de l'approche pour les mêmes raisons évoquées précédemment pour les bicouches lipidiques supportées. Des expériences complémentaires par microscopie à contraste interférentiel (RICM), spectroscopie de

fluorescence par réflexion totale interne (TIRFS) et AFM avec contrôle de la température sont en cours pour apporter de nouvelles informations et valider cette nouvelle technique d'impression.

Ref: [P04-ACL-025, P05-SP-010, P05-SP-011]

## **Perspectives et Projets de Recherche**

L'équipe "Multicouches" s'oriente vers deux activités principales :

- la poursuite de l'étude des multicouches de polyélectrolytes et leurs applications
- la poursuite de la mise au point de capsules et de fibres fonctionnalisées.

**Dans le domaine des Multicouches** nos projets s'orientent vers 5 axes principaux :

### **- Etude fondamentale des processus physico-chimiques liés à la construction des architectures multicouches.**

Différents aspects seront abordés. Nous avons beaucoup investi dans la construction des films par **pulvérisation**. Or les processus physico-chimiques liés à cette technique de dépôt sont encore mal connus. En particulier quelle est l'influence du drainage, de la force d'impact des gouttes et du flux de goutte sur la croissance et la structure des films?

Nous nous sommes également beaucoup intéressés, ces dernières années, à la mise au point de films "multi-réservoirs" avec des barrières. Or ceci suppose que l'on alterne différents types de couples polyanion/polycation. En effectuant ces alternances nous nous sommes aperçus que des polyélectrolytes déposés sur une barrière peuvent éventuellement diffuser dans le réservoir sous-jacent et échanger l'un des polyélectrolytes du réservoir. Il s'avère donc primordial de comprendre les **phénomènes d'échange** entre polyélectrolytes au sein de ces films. Des premiers travaux ont été menés dans ce sens mais les lois d'échange sont loin d'avoir livré tous leurs secrets. Nous allons donc continuer nos investigations dans cette direction.

Enfin, dans les films "multi-compartiments", nous voulons nous servir de certains compartiments pour stocker des molécules actives comme des protéines. Or nous nous sommes récemment rendu compte qu'en déposant des barrières sur des réservoirs contenant des protéines, celles-ci diffusent, dans certains cas, vers la barrière pour former des complexes avec un des polyélectrolytes qui la compose. Ce phénomène est préjudiciable au rôle des compartiments. Notre objectif est de comprendre l'**attraction de protéines vers les barrières** et de

mettre en évidence les lois qui la gouvernent (influence du type de protéine, du type de polyélectrolyte...).

#### **- Développement de films multicouches répondant à des stimuli extérieurs.**

Les multicouches constituent un formidable outil de fonctionnalisation. Nous nous proposons de les utiliser pour créer des films qui répondent à des stimuli extérieurs. Nous envisageons deux types de stimuli :

- **stimuli électriques** par application d'un potentiel électrique entre le substrat et la solution. De premières expériences montrent que le film répond par un changement d'épaisseur à l'application d'un faible potentiel. Ce phénomène intéressant sera étudié de façon plus approfondie. Quand on applique un fort potentiel, le film peut se détruire. Ce phénomène peut servir pour créer un système à relargage contrôlé. Là encore, les lois contrôlant la dissolution du film ne sont pas connues et notre objectif est de les investiguer.

- **stimuli mécaniques** par étirement des films. Nous avons développé, pour l'instant, des films répondant des deux manières à un étirement : d'une part par des changements réversibles de leur degré d'hydrophobicité sous l'effet de l'étirement, d'autre part, par ouverture réversible de la barrière qui permet la diffusion d'un polyélectrolyte d'un compartiment à son compartiment voisin. Notre objectif est de mettre au point des films qui jouent le rôle de catalyseurs ou induisent des réactions chimiques en solution à l'instar des protéines mécano-sensitives possédant des sites cryptiques. La cinétique des réactions serait contrôlée par le degré d'étirement du film. De tels supports pourraient s'avérer très intéressants dans le domaine de la microfluidique et des biomatériaux.

#### **- Développement de films par "click chemistry".**

Les multicouches de polyélectrolytes permettent, de façon très simple et très générale, de fonctionnaliser des surfaces. Leur seul point faible est de reposer sur des interactions non covalentes. Notre objectif est de développer une nouvelle méthode de construction de films basée sur la "click chemistry". La "click-chemistry" repose sur la réaction catalysée par du Cu(I), entre une alcyne et un azide. Cette réaction est rapide, sélective et se fait dans l'eau. En utilisant des polymères portant ces groupements on construira des architectures contrôlées de façon séquentielle. Notre objectif est d'étudier les paramètres permettant l'édification de telles constructions (densité de groupements portés par les chaînes, nature des polymères...).

Ce projet a reçu le soutien de l'ANR qui va démarrer fin 2007 et dont nous sommes le promoteur. Il se fait en collaboration avec l'unité INSERM U595 (responsable scientifique du projet : B. Senger) de Strasbourg et l'Institut Gilbert Laustriat de l'ULP (responsable scientifique du projet : B. Frisch).

#### **- Multicouches et ingénierie tissulaire**

Les multicouches de polyélectrolytes sont également utilisées dans le domaine biomédical dans lequel nous nous sommes beaucoup investis. Nous nous orientons maintenant vers l'utilisation de cette technologie et des outils dérivés comme la pulvérisation de polyélectrolytes dans le domaine de l'ingénierie tissulaire. Cela suppose de pouvoir insérer des cellules au sein de films et que celles-ci restent vivantes. Le film doit donc être perméable aux nutriments et à l'oxygène. Nous comptons développer deux projets phares dans cette direction.

Nous sommes engagés dans la construction de cartilage artificiel. Le cartilage est une structure hautement structurée avec une séquence bien définie de cellules et de propriétés physico-chimiques de la matrice. Notre objectif est de reconstituer un tel tissu en nous servant de la méthode de dépôt séquentiel. Ce travail se fait dans le cadre d'une ANR "SprayMatrix" dont le porteur est J.C. Voegel, directeur de l'unité INSERM U595.

D'autre part, nous nous sommes également engagés vers la reconstruction d'organes artificiels. Le projet d'assemblage de tissus et d'organes entiers, considérés comme des arrangements multicellulaires en 3D, consiste en la reconstruction tissulaire cellule-par-cellule et couche-par-couche par la méthode de déposition « layer-by-layer » (LbL).

L'assemblage LbL de polymères, de différentes lignées cellulaires et de molécules désirables permettra de construire des couches polymères, formant une "colle moléculaire" entre les couches de cellules et de contrôler l'immobilisation des cellules entre deux couches de polymères.

L'approche permettra également de gérer la vascularisation des organes artificiels en incorporant des cellules de vaisseaux sanguins et des promoteurs de vascularisation au sein de l'architecture multicouche.

Les organes artificiels sont construits par une approche d'assemblage LbL où le dépôt d'une seule couche d'un seul type de cellules individuelles sur un support est réalisé par sédimentation des cellules, par pulvérisation des cellules ou par impression des cellules à l'aide d'une imprimante jet d'encre.

### - **Nanoparticules furtives**

Le projet consiste à élaborer des nanoparticules cytotoxiques furtives en les fonctionnalisant à l'aide de la technologie couche- par-couche (LbL) développée au sein de notre laboratoire il y a une quinzaine d'années par de nouveaux terpolymères. Cette approche, appliquée à la décoration de nanoparticules (métaux, oxydes, polymères, ...) permettrait de générer de nouveaux nanomatériaux hybrides de structure cœur/écorce dont la modulation « à façon » des propriétés de vecteurs thérapeutiques ayant des propriétés modulables (cytotoxicité, fluorescence, magnétisme, radioactivité, ...) et dont le ciblage vers des zones cancéreuses serait prédéfini par une modulation de l'hydrophilie surfacique et/ou par biociblage. Contrairement aux approches existante cette approche modulaire permet d'obtenir des vecteurs thérapeutiques de tailles parfaitement contrôlées (10-150 nm) et de fonctionnalité et biopropriétés prédéfinies.

**Dans le domaine des capsules et fibres fonctionnalisées** nos projets s'orientent vers 3 axes principaux :

#### **Greffage par effet corona**

Ce projet a pour but de mettre au point une technique physico-chimique de greffage de particules sur des fibres textiles en utilisant l'effet « Corona » (traitement par ionisation entre deux électrodes et dans l'air à pression atmosphérique d'un textile pour en activer sa surface) et ainsi de remédier aux inconvénients relatifs à la méthode de greffage chimique basée sur la technique de teinture par les colorants réactifs (rejets polluants, milieux agressifs, ...).

Ce projet se déroulera en deux temps :

-la **synthèse** par polycondensation interfaciale de particules, puis modification chimique de leur surface pour faire apparaître des groupes fonctionnels réactifs (amine, alcool, ...) ou polymérisables (double liaison, époxyde, ...),  
-le **greffage** par effet « Corona » des particules déposées sur les textiles qui sera réalisée en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire à Nancy.

#### **Projet "ORAIL"**

Le projet « ORAIL » (**OR** Administration of **Insu**Line), déposé dans le cadre du Pôle de Compétitivité « Innovations Thérapeutiques », a été labélisé au mois de décembre 2006 et est financé par la DGE. Il a pour but de mettre au point une stratégie d'administration orale de l'insuline pour le traitement du diabète grâce à un système d'encapsulation original consistant en la synthèse

d'un nouveau complexe pharmaceutique pour protéger l'insuline et faciliter son absorption intestinale.

Ce projet permettra de valider ce concept et se déroulera en trois temps :

-la **conception d'un prototype de nanoparticules d'insuline** : choix des polymères, taille des particules (<200 nm), reproductibilité de la synthèse, ....,  
-la **modification de la surface des nanoparticules** par la technique des multicouches afin de favoriser leur passage de la barrière intestinale et la **validation *in vitro* du concept** en collaboration avec le Centre européen d'étude du Diabète (stabilité, biodisponibilité, passage de la barrière intestinale, ...),  
- la **mise au point du vecteur pharmaceutique** chargé de transporter la nanoparticule de la bouche dans l'intestin et la **validation *in vivo* du concept** sur l'animal diabétique en collaboration avec le Centre européen d'étude du Diabète.

#### **Projet "In-Between"**

Le projet « In-Between », déposé dans le cadre du Pôle de Compétitivité « Innovations Thérapeutiques », a été labélisé au mois de décembre 2006 et une demande de financement est déposée auprès de la région Alsace. Il a pour but la conception, la fabrication et la commercialisation d'un nouveau type de pansement à base de fibres fonctionnelles pour occuper, en termes de coût le créneau encore vide et intermédiaire entre les pansements dits « traditionnels » et les pansements dits « modernes ».

Ce projet se déroulera en quatre temps :

-la **conception** : les divers participants discuteront du cahier des charges, du choix des matériaux utilisés, de la nature des particules, du liage support-particules et des fonctionnalités apportées au pansement,  
-le **prototypage** : des particules seront synthétisées puis liées aux différents supports retenus et les tests de prévalidation (absorbance, maintien de l'humidité, échanges gazeux, absorption des odeurs, anti-microbien, conformabilité, ...) seront réalisés en collaboration avec l'Institut Français du Textile et de l'Habillement sur leur plateforme de Saint-Etienne,  
-la **validation du prototype** : vérification que le ou les prototypes finalisés peuvent obtenir les agréments pour une mise sur le marché (test clinique, marquage CE, ...),  
-le **transfert industriel** : mise en œuvre et contrôle des paramètres de liage et des formulations chimiques pour atteindre les performances attendues.



# *Colloïdes et Macromolécules*

**Responsable : Mounir Maaloum**

## **Chercheurs et enseignants-chercheurs**

Françoise Candau	DR Emérite
Yves Holl	PR
Mounir Maaloum	PR
Pascal Marie	CR
Pierre Muller	CR
Emile Pefferkorn	DR
Joseph Selb	CR
Tatiana Schmatko	MC depuis le 1/096/2006
Raoul Zana	DR Emérite

## **ITA et IATOS**

Nicole Benoît	T
Josiane Widmaier	IE
Christophe Contal	T (IATOS)

## **Non-permanents**

### **Post-docs**

Piotr Kujawa	CEE-Marie Curie	32,5 mois	2001/2003
Etienne Ruggeri	Total/Arkema	12 mois	2004/2005
Saziye Ugur		8 mois	2005

### **Thésards**

Marie Rose Caputo	MESR	soutenance 11/04/2003
Yousef Rajoub	Gvt. Syrien	soutenance 13/01/2003
Otman Oulanti	BASF	soutenance 31/12/2004
Marylin Clauzel	MESR	soutenance 14/11/2006
Maria Aguilera	Alban	soutenance 29/11/2006
Axel Gromer	MESR	soutenance 24/01//2007
Alain Pefferkorn	Dentaire	soutenance 12/06/2007
Eric Charrault	MESR	début 01/10/2004
Céline Arnold	CEE	début 17/10/2005
Guillaume Klein	Région	début 01/10/2007



Nos thèmes principaux de recherche entre 2003 et 2007 ont été centrés sur deux thématiques majeures : Polymères aux interfaces et Films minces de polymères issus de latex.

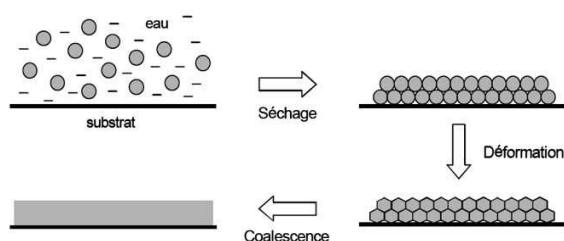
Dans le dépôt de films de latex synthétique sur une surface, on cherche à faire coalescer les particules de polymère de la suspension initiale, de manière à obtenir un revêtement homogène. La plupart des latex contiennent des petites molécules tensioactives nécessaires à la synthèse et à la stabilité colloïdale. Ces molécules restent dans le film sec et influent considérablement sur les propriétés optiques, mécaniques et d'adhésion. Au cours de ces quatre dernières années, nous avons affiné la description expérimentale et nous avons tenté de donner des réponses aux quelques questions fondamentales. Cette étude rentre dans le cadre du Projet Intégré Européen Napoleon.

En ce qui concerne la thématique « polymères aux interfaces », notre activité de recherche s'inscrit sur un projet à long terme qui vise à comprendre et à modéliser les interactions de polymères naturels (protéines, ADN) ou synthétiques avec des systèmes modèles de membranes biologiques. Des avancées notables ont été effectuées durant ces quatre années sur les propriétés structurales et conformationnelles. Elles sont le fruit d'un effort constant de mise au point de techniques expérimentales spécifiques, en particulier la microscopie à force atomique en mode « résonnant » en milieu aqueux (une technique qui n'est toujours pas bien maîtrisée). On notera que la structure de notre équipe autour de cette thématique s'est renforcée récemment, avec l'intégration de deux permanents, Tatiana Schmatko (Maître de Conférences, ULP) et Pierre Muller (Chargé de recherche, CNRS).

D'autres thèmes ont également été développés. C'est le cas des expériences qui visent à mieux comprendre le rôle du polymère sur l'organisation des systèmes composites en milieu aqueux et organique et la relation structure-propriété des solutions de tensioactifs. Dans cette présentation ne figure pas un autre thème initialement développé dans l'équipe, sur la chimie et la physico-chimie des polymères en milieu aqueux (J. Selb). Cette partie a été incluse dans le rapport de l'équipe "Systèmes Macromoléculaires et Supramoléculaires Organisés"

## 1. Films polymères : mécanismes de formation et propriétés

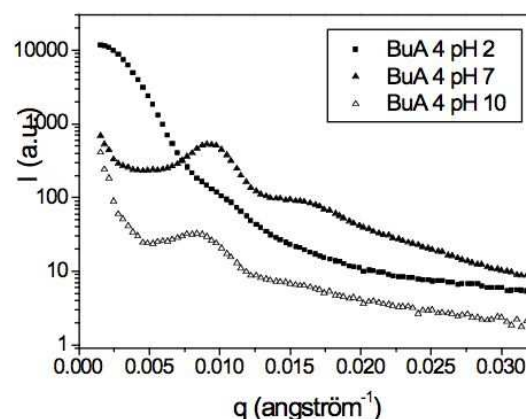
Les aspects clés du processus de séchage, coalescence des particules structurées, la distribution des espèces hydrophiles et tensioactives demeurent insuffisamment compris (voir figure ci-dessous). Tous ces phénomènes sont interdépendants et peuvent difficilement être discutés indépendamment les uns des autres.



Nous nous sommes donc intéressés plus particulièrement à la cinétique et aux mécanismes du processus de séchage des films de latex acryliques "cœur hydrophobe-écorce hydrophile" sur un substrat plan à l'aide des techniques spectroscopiques couplées à la microscopie (IR et Raman confocal) et de diffusion des rayonnements (neutrons).

Nous avons développé une vision des derniers stades du séchage, de la désorption des tensioactifs adsorbés aux interfaces particule - eau et de la coalescence de ces particules basée sur un mécanisme simple d'inversion de phase. Cette inversion est contrôlée cinétiquement et facile à suivre en diffusion des neutrons car les différentes morphologies (avant, après et même, dans certains cas, pendant) ont des signatures spectrales très différentes.

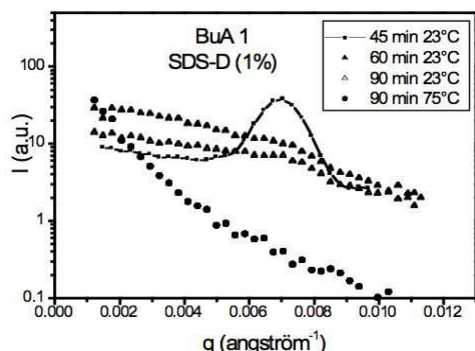
La figure ci-dessous illustre l'effet du pH sur l'inversion de phase d'un système acrylate de butyle à écorce riche en acide acrylique.



A pH 2, l'écorce est suffisamment mobile pour subir l'inversion de phase alors qu'elle est trop rigide à pH 7 et 10. La mobilité du cœur joue un rôle également et l'importance relative des propriétés des deux phases demeure à préciser.



La figure ci-dessous présente le phénomène de désorption du tensioactif (SDS) également suivi par diffusion des neutrons.



Le spectre à 45 min indique que le tensioactif est encore présent aux interfaces mais qu'il a désorbé à 60 min. La désorption se produit étonnamment tôt dans ce cas, lorsque la concentration en eau est encore de 20%.

La poursuite de ce type d'étude requiert l'utilisation d'une méthode alternative à la diffusion des neutrons, beaucoup trop lourde pour une investigation systématique. Nous explorons la piste de la spectroscopie diélectrique.

## 2. Polymères aux interfaces

### 1. Copolymères à blocs aux interfaces

Nous avons étudié la micellisation de copolymères à blocs, en variant la nature du bloc hydrophobe, poly-styrène (PS, vitreux), poly-butyl-acrylate (PBA, liquide), ou poly-di-ethylene-glycol-ethyl-ether-acrylate (PDEGA, liquide à faible tension interfaciale avec l'eau) et en conservant le même bloc hydrophile acide polyacrylique (PAA, polyélectrolyte dit faible, c'est-à-dire dont la fraction de monomères chargés dépend du pH). Nous avons étudié le changement des propriétés de ces solutions de copolymères en fonction du pH et de la concentration en sel, par diffusion de la lumière, de rayons X et de neutrons.

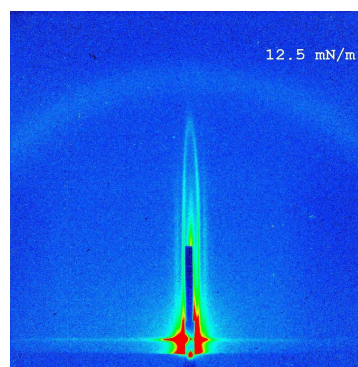
Nous avons montré que le caractère liquide du cœur hydrophobe des micelles n'était pas le garant d'un système à l'équilibre thermodynamique, mais que le facteur primordial est la tension interfaciale entre l'homopolymère hydrophobe et l'eau.

Parallèlement à leur étude en volume, nous avons entrepris la caractérisation du

comportement de ces copolymères à blocs aux interfaces. Les monocouches de Langmuir, obtenues par dépôt à l'interface eau-air d'une solution dans un solvant volatil, permettent d'obtenir des couches métastables, dont on peut étudier les variations en fonction de la densité de surface. La technique de Langmuir-Blodgett permet de transférer ces couches sur des interfaces solides, ce qui permet d'autres études (ellipsométrie, mesure d'angles de contact et microscopie à force atomique).

Pour savoir si l'hypothèse de répartition homogène des copolymères dans le plan est bonne, ou si les copolymères s'organisent en surface comme ils le font en volume (c'est-à-dire en micelles), nous avons eu recours à une technique récente dans le cadre des études à l'interface eau-air : la diffusion de rayons X à petits angles en incidence rasante (GISAXS, de Grazing Incidence Small Angle X ray Scattering, méthode déjà utilisé pour l'étude des micelles de surface de molécules partiellement fluorées). Nous avons ainsi pu démontrer, grâce à l'apparition d'un pic de structure, l'existence de micelles de surface pour des monocouches de PS-PAA à l'interface eau-air, et leur organisation en réseau hexagonal (confer figure ci-après).

L'évolution de la distance inter-micelles nous a permis de montrer que, contrairement aux micelles de volume, les micelles de surface de PS-PAA évoluent de manière réversible en fonction de la pression de surface.



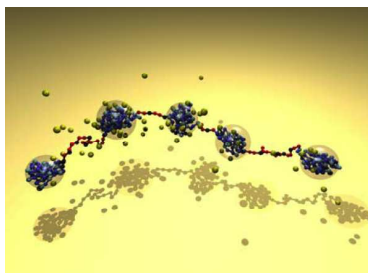
**Figure 1:** Image GISAXS d'une monocouche de PS-PAA : les deux lignes qui se rejoignent au sommet montre le caractère 2D de la diffraction due au réseau hexagonal de micelles de surfaces.

### 2. Interactions polyélectrolytes - surfaces chargées

Une grande partie de notre activité récente a été organisée autour de l'étude des polyélectrolytes hydrophobes (polystyrène

sulfonate, PSS) et polyélectrolytes naturels (ADN) aux interfaces et en interaction avec les membranes phospholipidiques.

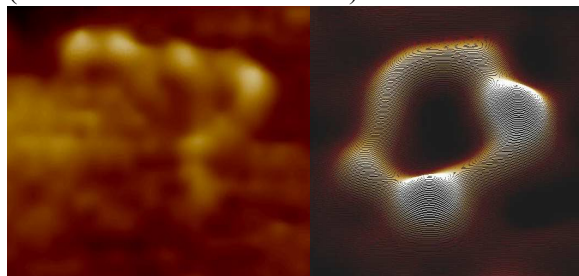
Des développements théoriques (Dobrynin, Rubinstein et Obukhov,...) et de simulations (groupe de Mayence: Holm, Kremer,...) ont montré clairement que la structure d'une chaîne de polyélectrolyte hydrophobe peut être décrite succinctement comme celle d'un *collier de perles* (Figure2).



**Figure 2 :** L'image d'un collier de perles vu par simulation numérique. On distingue clairement les perles denses résultant d'une instabilité de la chaîne en mauvais solvant.

Simulations numériques et théories s'accordent aujourd'hui sur une telle conformation (au moins dans certaines conditions taux de charge/qualité du solvant/condensation des contre-ions). Néanmoins, il existe toujours une fenêtre très étroite, à l'intérieur de laquelle la conformation en collier de perles est généralement admise.

En augmentant la résolution spatiale de nos expériences d'AFM en milieu liquide, nous avons donné une preuve expérimentale directe de l'existence d'une conformation moyenne en collier de perles pour les polyélectrolytes hydrophobes (figure 3). Cela recouvre les polyélectrolytes de différentes architectures (linéaire et en forme d'anneau).



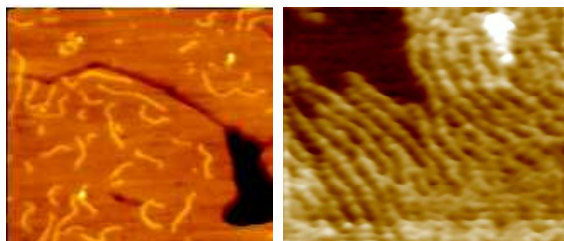
**Figure 3:** Images AFM in situ d'un polyélectrolyte hydrophobe, le polystyrène sulfonate à architecture linéaire et en forme d'anneau à taux de charges 67%. Les chaînes se transforment en colliers de perles. La taille des perles est 5 nm.

Une partie importante de ce travail

consistait à observer comment la structure des chaînes de PSS change en fonction de leur fraction de charge (sur le mica et sur la bicouche lipidique). Quand la fraction de charge de la chaîne augmente, les chaînes passent d'une conformation en globule à une conformation étirée avec, pour une fraction intermédiaire (60%), une conformation en collier de perles. Les perles sont piégées sur une surface solide (le mica) mais peuvent fluctuer sur une membrane phospholipidique.

L'analyse statistique des polymères chargés à 100% (figure3), en utilisant le modèle théorique de ver (worm like-chain model), montre que la conformation des chaînes est à l'équilibre thermodynamique bidimensionnel avec une longueur de persistance égale à 12 nm comparable à celle à 3D en solution très diluée.

Une étude systématique du comportement des chaînes polymères en fonction de la densité de charge de la surface montre que les polymères adoptent une structure ordonnée sur la membrane (figure 4). L'espacement entre chaînes varie comme l'inverse de la densité surfacique de charge de la surface conformément au modèle théorique de Dobrynin et *al.*

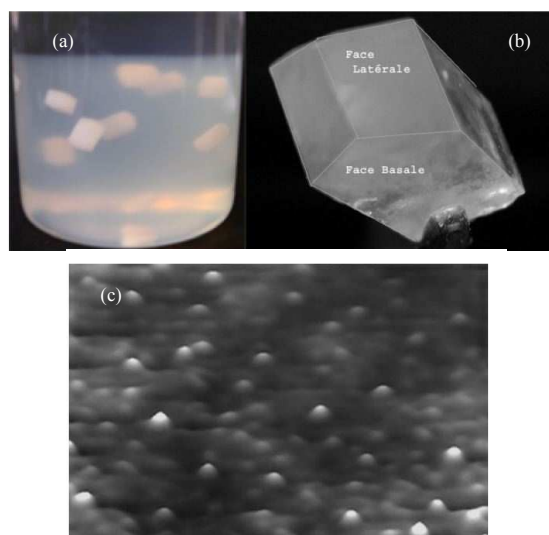


**Figure 4 :** image AFM in situ des polymères PSS chargés à 100% sur une membrane phospholipidique. Image à gauche (500x500 nm) Polymères individuels (faible concentration). Image à droite (150x150 nm) à forte concentration les polyélectrolytes adoptent une structure ordonnée.

### 3. Systèmes composites polymère nanoparticules en milieu organique.

L'addition de polymère à une suspension d'aérosils dispersés dans un mélange de monomères à base de diméthacrylate provoque l'agrégation des particules d'aérosils. Celles-ci se déposent au repos et forment un sédiment dont la hauteur finale dépend de la dose en polymère. Au sein des sédiments, on observe la nucléation et le développement lent de cristaux

macroscopiques ayant la morphologie de plaquettes hexagonales (voir figure 5). Le degré d'organisation des cristaux est fonction de la dose initiale en polymère. Lors de la croissance, le cristal développe une structure anisotrope qui se caractérise par des étapes de croissance différentes des faces basale et latérale, ainsi que par un alignement différent des monomères dans les directions parallèles et perpendiculaires à la face basale.



**Figure 5 :** (a) Cristaux au sein du sédiment. (b) Cristal isolé macroscopique. La largeur de la face basale est égale à 7,45 mm. (c) image AFM en mode phase montrant la dispersion des nanoparticules au sein du cristal (vue en perspective de la face basale,  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ ).

### 3. Tensioactifs : relation structure/propriétés en solution.

Ici nous avons étudié plusieurs sujets rapportés dans une série d'articles:

- *Formation de silices mésostructurées* assistée par des tensioactifs. Nous avons confirmé que la nucléation des mésostructures a lieu dans la solution intermicellaire, les micelles ne jouant qu'un rôle de réservoir de tensioactif.

- *Tensioactifs anioniques comportant de gros contreions tetraalkylammonium* (en collaboration avec le Pr. B. Bales, CSUN, Northridge, USA). Un des aspects les plus intéressants de ces tensioactifs est leur solubilité dans l'eau sous forme micellaire, même pour un tensioactif avec une chaîne alkyle comportant 24 atomes de carbone dans le cas du contreion tetrabutylammonium. Ce

comportement a été attribué à la difficulté du tensioactif à former un empilement cristallin en raison de la différence entre le diamètre du contreion et celui de la chaîne alkyle.

- *Dynamiques des micelles de copolymères blocs amphiphiles*. Cette étude a montré que si la dynamique d'échange du copolymère entre micelles et solution est rapide pour les copolymères de masse moléculaire faible, elle ralentit rapidement lorsque la masse augmente et est alors contrôlée par le réarrangement conformationnel du copolymère lors de son entrée et de sa sortie de la micelle.

### 4. Perspectives et Projets de Recherche

#### *Conformation, structure et dynamique des chaînes polymères aux interfaces.*

Nous étudierons l'effet de la contrainte topologique (polymères en forme d'anneau) sur l'organisation des chaînes de polyélectrolytes aux interfaces. Nous avons montré que les chaînes linéaires s'ordonnent sur une bicouche lipidique, avec un espacement inter-chaîne (de l'ordre de 5 nm) qui dépend de la densité de charge de la surface. En effet, pour imposer la même organisation que les chaînes linéaires il faut courber les polymères cycliques sur une longueur de la chaîne beaucoup plus petite que sa longueur de persistance. Les cycles doivent s'organiser afin de relaxer cette contrainte. Dans ce cas, quelle structure vont adopter les cycles à la surface ?

Nous étudierons également la formation et l'adsorption des chaînes cycliques sur une monocouche phospholipidique à l'interface eau/air et l'évolution des structures interfaciales en fonction de la fraction des lipides chargés et leur influence sur les propriétés élastiques des films formés.

#### *Complexes polymères/nanoparticules*

1. Dans le but de réaliser des systèmes composites à faible retrait de polymérisation utilisable en dentisterie, nous avons étudié l'effet de l'addition du polymère à une suspension colloïdale d'aérosils dispersés dans un mélange de monomères. Des cristaux macroscopiques ayant la morphologie de

plaquettes hexagonales naissent au sein du mélange. Nous souhaitons affiner la description expérimentale de ces cristaux et tenterons de donner des réponses aux quelques questions fondamentales suivantes : i) comment se répartissent les nanoparticules au sein du cristal ? quelle est l'influence du polymère sur la structure et l'organisation de l'ensemble matrice/charge ? Des études structurales seront entamées par AFM en milieu liquide et par diffusion des rayons X.

2. De nombreuses formulations tirent profit de l'interaction électrostatique forte entre polyélectrolytes et nanoparticules de signes opposés qui donne naissance à la formation de complexes. Les interactions mises en jeu dans la formation de tels complexes sont nombreuses et conduisent à la formation de morphologies variées. La compréhension des mécanismes conduisant à la formation de ces complexes fait l'objet d'une activité de recherche intense à l'heure actuelle, en particulier en théorie et simulation. Cependant l'étude expérimentale de ces systèmes est difficile et l'identification claire des structures formées au niveau local reste un défi majeur. Le projet consiste à sonder le complexe ADN/colloïde à l'échelle de la molécule unique et d'étudier les mécanismes de formation de ces complexes, en utilisant les techniques de microscopie à champ proche en mode imagerie et en mode force

spectroscopique. Ce projet requiert de nombreuses étapes, en particulier la détermination d'un diagramme de phase. Il s'agit d'obtenir une description macroscopique à partir des propriétés des systèmes à l'échelle moléculaire.

### ***Films polymères issus de Latex***

Dans le problème de la distribution des tensioactifs dans les films de latex, la plupart des caractéristiques clés restent inconnues : fraction de tensioactif expulsé au cours du séchage, taille, distribution et cinétique de croissance des agrégats. D'une part, nous tenterons de caractériser ces derniers en utilisant la technique de microscopie à force atomique combinée avec la technique de microtomie. D'autre part, outre la piste "spectroscopie diélectrique" déjà évoquée, nous nous orientons vers le développement de simulations numériques par la technique Monte Carlo des phénomènes impliqués dans le séchage des colloïdes polymères, essentiellement le transport des particules et des espèces solubles et tensioactives (soumises à la compétition convection / diffusion) et l'adsorption / désorption des tensioactifs. Au niveau des systèmes étudiés, nous allons vers des nanoparticules composites (polymère-polymère ou polymère-laponite) dans le cadre du Projet Intégré Européen Napoleon.



# *Théorie et Simulation*

**Responsable Jörg Baschnagel**

## **Chercheurs et enseignants chercheurs**

Jörg Baschnagel	PR
Albert Johner	DR
Hendrik Meyer	CR
Alexander Semenov	DR
Joachim Wittmer	CR

## **Non-permanents**

### **Post-docs**

Hindrik Angerman	CNRS	24 mois 2005/2007
Anna Cavallo	ULP	12 mois 2006/2007
	ANR	6 mois 2007
Elena Jarkova	CNRS	18 mois 2002/2004
Torsten Kreer	DFG	24 mois 2004/2006
	ANR	36 mois 2007/2010
Irina Nyrkova	CNRS	36 mois 2005/2008

### **Visiteurs**

Song-Ho Chong	IUF	1,5 mois 2004/2005
	Crédits propres	3 mois 2007
Mark Dadmun	CNRS/ULP	6 mois 2006
Igor Erukhimovich	CNRS (ENS/Landau)	3 mois 2006
Jean Farago	Délégation CNRS	12 mois 2006/2007
	Délégation ULP	12 mois 2007/2008
Nam-Kyung Lee	CNRS	2 mois 2005 et 2006
	KOSEF/CNRS	2 mois 2006 et 2007
Sergei Obukhov	CNRS/ULP	2 mois 2003, 2004, 2005, 2006 et 2007
Alexander Semenov	CNRS	12 mois 2002/2003
Jens-Uwe Sommer	CNRS	1 mois 2005
Semjon Stepanow	COST	1 mois 2005

### **Thésards**

Martin Aichele	U. Mayence / DAAD cotutelle	soutenance 2003
Philippe Beckrich	MESR	soutenance 2006
Fabien Leonforte	U. Lyon cotutelle	soutenance 2005
Laetitia Mattioni	U. Lyon + Michelin, cotutelle	soutenance 2004
Simone Peter	Marie Curie RTN	soutenance 2007
Benoit Schnell	ENS (MESR)	soutenance 2006
Thomas Vettorel	MESR (cotutelle U. Constance)	soutenance 2005
François Crevel	MESR	début 01/10/2004 (soutenance 2007)
Oliver Henrich	U. Constance cotutelle	début 01/10/2003 (soutenance 2007)
Egor Maresov	MESR	début 01/10/2005
Mathieu Solar	Bourse Région (avec C. Gauthier)	début 01/10/2006
Manuel Durand	BDI (cotutelle O. Vitrac, INRA)	début 01/10/2007
André Galuschko	MESR	début 01/10/2007



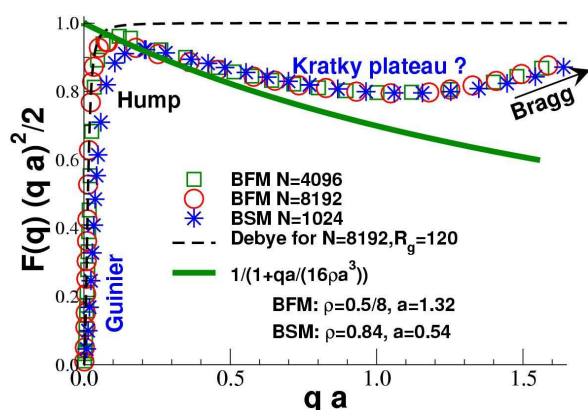
Pour la période couverte par ce rapport il est possible de regrouper nos travaux de recherche sous trois chapitres : (a) conformation, structure et dynamique des solutions et fondu de polymères en volume et aux interfaces et surfaces ; (b) systèmes de matière molle auto-assemblés et hétéropolymères ; (c) transition vitreuse, solides amorphes, et cristallisation des polymères.

Dans la suite, nous présenterons quelques résultats obtenus pour chacun de ces chapitres. Ces résultats ouvrent plusieurs perspectives de recherche. Nous les esquisserons à la fin.

## 1. Conformation, structure et dynamique des solutions et fondu de polymères en volume aux interfaces et surfaces

Les polymères fondus sont considérés comme des systèmes « triviaux » à des échelles supérieures au monomère. Suite à l'écrantage des interactions, les conformations devraient être gaussiennes. De même dans les solutions semi-diluées au-delà de la longueur de corrélation, les corrélations des fluctuations de concentration devraient s'éteindre exponentiellement et avec elles les interactions entre particules incluses.

Nos travaux théoriques démontrent que ce point de vue, généralement admis, n'est pas soutenable [P03-ACL-100,P05-ACL-099,P05-ACL-100]. Il y a des corrélations à longue portée dans un fondu de polymères, qui mènent à des déviations importantes par rapport au comportement gaussien. Par exemple, les corrélations angulaires entre deux liaisons le long de la chaîne décroissent en loi de puissance [P04-ACL-089,P05-ACL-099, P07-ACL-048] et le plateau de Kratky dans le facteur de forme  $F(q)$  est remplacé par une courbe décroissante [P07-ACL-



006, P07-ACL-046].

**Figure 1.** Représentation Kratky du facteur de forme  $F(q)$  d'une chaîne dans un fondu de polymères en volume (de densité en monomère  $\rho$ ). La figure montre des résultats de simulations de type Monte Carlo pour un modèle de polymère sur réseau (modèle des liens

fluctuants : BFM) pour deux longueurs de chaîne  $N$  et pour un modèle continu de type billes-ressorts (BSM) pour  $N=1024$ . Les données numériques sont comparées à l'approximation de Debye valable pour des chaînes idéales (trait pointillé pour  $N=8192$ ). La théorie de Debye prévoit un plateau dans le régime  $q a > 0.1$  tandis que les données numériques y montrent un minimum (a est la longueur du segment statistique). Dans ce régime  $F(q)$  est bien décrit par la prédiction théorique prenant en compte des corrections de volume exclu (pour la chaîne infinie). Cette dernière est présentée en trait plein et a été obtenue par Ph. Beckrich (doctorant de 2003 à 2006).

Nous avons vérifié quantitativement ces prédictions pour des fondus de polymères en volume par simulation numérique de deux modèles « coarse-grained » [P04-ACL-089,P05-ACL-086, P07-ACL-006, P07-ACL-046, P07-ACL-048, 8] (Fig. 1). Ceci a été possible grâce à des algorithmes de Monte Carlo modernes [P03-ACL-072,P04-OS-002] qui permettent de relaxer efficacement des chaînes très longues (milliers de monomères) pour des systèmes de grandes tailles (centaines de chaînes).

La théorie prévoit aussi des effets de ces corrélations sur la structure collective du fondu. Par exemple, elles impliquent des forces répulsives entre inclusions dans un fondu de polymères, qui décroissent comme les forces de van-der-Waals. Ceci pourrait mener à un nouveau mécanisme de stabilisation pour des particules colloïdales dispersées dans des solutions de polymères concentrées.

Les corrélations à longue portée ont été aussi décrites en couches minces quasi 2D, où elles sont plus fortes qu'en volume [P03-ACL-100]. La théorie montre qu'il faut distinguer le cas 2D (polymères non enchevêtrés) et le cas quasi 2D (les polymères peuvent s'enchevêtrer). Dans le premier cas, les chaînes sont ségréguées et la ligne de contact entre deux galettes adjacentes est fractale. L'absence de tension de ligne autorise des formes de galette très irrégulières et des déformations sans barrière d'énergie. Il en résulte une dynamique rapide, plus rapide que celle de Rouse (hors friction sur un éventuel support). En revanche, dans le cas quasi 2d pour lequel des enchevêtrements sont possibles, la dynamique prédite est exponentiellement lente aux grandes masses moléculaires.

Nous avons les premières évidences numériques pour les propriétés statiques et de relaxation dans le cas 2D [P07-ACL-007] et pour les propriétés statiques dans le cas quasi 2D [P05-ACL-086,P07-ACL-007]. L'étude de la dynamique

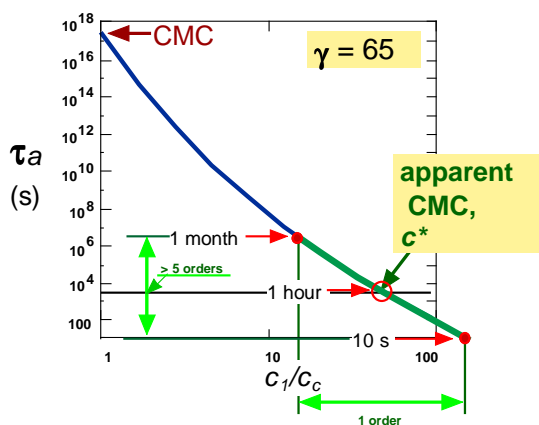


pour les couches minces est encore en cours (stage post-doctoral de T. Kreer).

**Collaborations.** M. Rawiso (ICS), N. Lee (Université de Seoul), S. Obukhov (MPIP Mayence et Université de Gainesville ; LEA MPIP/ICS), C. Abrams (MPIP Mayence, LEA MPIP/LEA), V. Rostiashvili, T. Vilgis (MPIP Mainz ; LEA MPIP/ICS), J. Bonet Avalos (Université de Taragone), G. Reiter (ICSI Mulhouse), K. Binder (Université de Mayence), M. Müller (Université of Göttingen), E. Luijten (University of Illinois, Urbana-Champaign), J.-L. Barrat (Université Lyon I), M. Couty (Michelin), M. Dadmun (Université de Tennessee).

## 2. Systèmes de matière molle auto-associés et hétéropolymères

Nous avons décrit théoriquement de nombreux systèmes auto-associés à l'équilibre



**Figure 2.** Temps caractéristique  $\tau_a$  pour la formation des micelles en fonction du rapport de la concentration en molécules amphiphiles  $c_1$  et de la concentration micellaire critique ( $cmc$ ) en équilibre,  $c_c$ . Le paramètre  $\gamma$  est relié au nombre d'agrégation  $m$  par  $\gamma \sim m^{5/6}$ . La figure montre que la formation de micelles en équilibre peut être inhibée par des barrières d'énergie très importantes lorsque  $m$  devient grand. Dans ce cas, la micellisation est un phénomène hors équilibre, se produisant à une  $cmc$  apparente bien supérieure à  $c_c$ .

thermodynamique : micelles de copolymères diséquencés [P03-ACL-064, P04-ACL-026, P05-ACL-096, P06-ACL-101], micelles de surface d'alkanes semifluorés (collaboration avec M.-P. Krafft et J.-F. Legrand) [P06-ACL-056], copolymères à bloc en milieu confiné (film [P06-ACL-053] et capillaire [P07-ACL-062]), organogélateurs (collaboration avec P. Mesini), rubans, fibrilles et fibres de polypeptides [P03-ACL-064]. En particulier les travaux d'Irina Nyrkova ont montré que l'équilibre thermodynamique est

difficile à atteindre lors de la formation de micelles du fait de l'existence de barrières d'énergie d'activation importantes (Fig. 2) et que l'état d'association dépend en pratique souvent de l'histoire de la solution [P05-ACL-101, P05-ACL-110].

Des progrès particuliers ont été faits dans la compréhension théorique des copolymères de type protéine qui consistent en deux types de monomères (Hydrophobe (H) / Polaire (P)) seulement. Il a été montré qu'une répartition judicieuse de la minorité P le long de la séquence permet de stabiliser le globule par une mince frange polaire [P04-ACL-009, P04-ACL-02, P05-ACL-096]. Des exemples précis de séquences ont été proposés qui conduisent à des globules thermodynamiquement stables : ces globules sont hérissés d'excroissances structurant la surface [P04-ACL-026]. Il est possible que de tels systèmes puissent être synthétisés (collaboration envisagée avec J. Selb).

Nous étudions aussi les copolymères HP recuits (thèse de E. Maresov) [P06-ACL-135]. Il a été montré que, sous certaines conditions, la transition pelote-globule se produit en deux étapes (pelote vers globule diffus et globule diffus vers globule dense) et que la difficulté intrinsèque à atteindre l'équilibre thermodynamique peut conduire à une interaction répulsive entre deux globules et donc à une stabilisation de la dispersion [P06-ACL-135].

Les possibilités d'assemblage topologique offertes par le couple Cyclodextrine/POE sont explorées expérimentalement à l'ICS et à l'ECPM. Les liaisons topologiques, coulissantes, amènent des propriétés originales. Nous avons commencé à modéliser certains de ces systèmes [P06-ACL-055].

Des micelles géantes cylindriques peuvent être modélisées par des polymères vivants. Nous avons étudié ces systèmes théoriquement [P07-ACL-049] et par simulation numérique (thèse de F. Crevel) [P06-OS-005, P07-ACL-027]. Les propriétés statiques des polymères vivants fondus montrent la même violation de l'idéalité des chaînes que discutée ci-dessus pour les polymères gelés. Des déviations par rapport au champ moyen sont aussi décrites théoriquement pour la dynamique. Du fait des scissions et auto-récombinaisons multiples, le temps de relaxation pour les contraintes topologiques peut devenir très inférieur au temps de reptation, alors que la théorie classique de Cates prévoit un seul temps de relaxation.

**Collaborations.** P. Mesini, C. Marques, M.-P. Krafft, J.-F. Legrand, J. Selb (ICS), G. Hadziioanou (ECPM Strasbourg), H. Xu, J.-P. Degruppe (Université de Metz), A. Subbotin, A. Khokhlov, E. Govorun, I. Ya. Erukhimovich (Université de Moscow), A. Milchev (Université de Sofia), J.-P. Ryckaert (Bruxelles), M. E. Cates (Edinbourg), P. van der Schoot (Eindhoven), P. Olmsted, A. Aggeli (Leeds), G. Fytas, S. H. Anastasiadis (Heraklion), M. Rubinstein (Chapel Hill), C. Ligoure, W. Kob (Montpellier)

### **3. Transition vitreuse, solides amorphes, et cristallisation des polymères**

Nos simulations sur la transition vitreuse et la cristallisation des polymères fondus utilisent des modèles de chaîne faiblement résolus, modèle « coarse-grained » (CG), et de rigidité variable : chaînes flexibles et légèrement semirigides pour l'étude de la transition vitreuse et chaînes présentant une rigidité de type RIS pour la cristallisation.

Le modèle de chaîne pour la cristallisation découle d'un procédé de « coarse-graining » contrôlé, décrit d'abord pour l'alcool polyvinylique (CG-PVA) [P02-ACL-070,P03-OS-005] et récemment développé pour le polyéthylène (CG-PE) [P06-ACL-078]. Ces deux modèles montrent que la rigidité locale de la chaîne, de type RIS, est le facteur prédominant pour la cristallisation des polymères [P06-ACL-078]; la modification de la structure collective du fondu au cours d'un refroidissement ne semble jouer qu'un rôle secondaire. Ceci est par exemple illustré par le fait que les chaînes cristallisent plus facilement que prévu selon le critère de Hansen-Verlet, critère établi pour la cristallisation des liquides simples (thèse de T. Vettorel, 2002-2005) [P07-ACL-061].

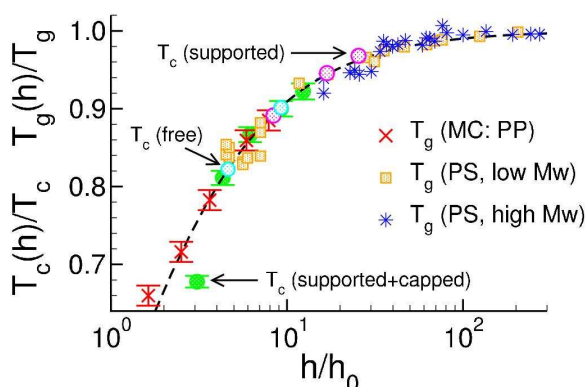
Nous avons aussi étudié par dynamique moléculaire la structure et la dynamique des fondus de polymères en volume et en couches minces au voisinage de la température  $T_g$  de transition vitreuse. Nos recherches ont porté sur différents aspects (résumé dans [P03-ACL-036,P05-ACL-003]) : les propriétés structurales du fondu au-dessus de  $T_g$  (fonctions de structure intra- et interchaîne, corrélations à trois corps) [P04-ACL-056], les corrélations spatiales entre les mouvements des monomères lors de la relaxation  $\alpha$  en volume (« hétérogénéité dynamique ») [P03-ACL-059], les propriétés mécaniques et le phénomène de cavitation dans des fondus de

polymères vitreux (thèse de B. Schnell, collaboration avec C. Fond), et l'effet du confinement géométrique sur la structure et relaxation des films de polymères vitreux [P06-ACL-119,P07-ACL-056] (thèse de S. Peter).

Dans la suite, nous détaillerons quelques résultats de ces deux derniers thèmes de recherche (phénomène de cavitation et  $T_g$  des films minces).

En collaboration avec C. Fond nous avons étudié les réponses des fondus vitreux lorsqu'ils sont sollicités mécaniquement par une déformation extérieure d'amplitude variable. Les faibles déformations permettent la mesure des propriétés mécaniques et confirment les résultats obtenus par les fluctuations du tenseur de contrainte dans la phase vitreuse. (Ce formalisme de fluctuation était appliqué auparavant par J. Wittmer et J.-L. Barrat (Lyon) aux verres de liquides simples [P04-ACL-062,P04-ACL-090] et à la silice [P06-ACL-105], et a apporté de nouveaux éléments sur l'origine du pic de Boson [P05-ACL-112].) Les fortes déformations montrent qu'il est nécessaire d'appliquer une contrainte hydrostatique critique, dépendant de la triaxialité des contraintes, pour donner lieu à une cavitation spontanée. Sous l'influence de la traction le système se réorganise pour pouvoir finir par s'écouler. Ce réarrangement s'effectue par le biais d'une corrélation de forts déplacements non affine jusqu'à aboutir à un état instable. Ce dernier est représenté par une contrainte hydrostatique limite, où une cavité se forme, permettant ainsi la relaxation des contraintes.

Pour les films de polymères vitreux une analyse résolue en couches montre que les monomères aux interfaces libres et solides (attractif et lisse) sont plus rapides que ceux situés au centre du film. Ces monomères très mobiles transmettent une partie de leur mobilité élevée à la couche suivante située plus en profondeur, qui à son tour peut accélérer la couche suivante, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'effet se trouve amorti dans le cas où le film est suffisamment épais [P06-ACL-119,P07-ACL-059]. Ce gradient de mobilité conduit à une baisse de  $T_g$  par rapport à sa valeur en volume, la diminution étant d'autant plus grande que le film est mince. Nos résultats numériques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux pour des films de polystyrène supportés (Fig. 3).



**Figure 3:** Représentation en unités réduites de la température de transition vitreuse  $T_g(h)$  et de la température critique de la théorie de couplage de modes  $T_c(h)$  en fonction de l'épaisseur  $h$  des films de polymères vitreux.  $T_g$  et  $T_c$  sont les températures de transition vitreuse et de la théorie de couplage de modes mesurées en volume. L'épaisseur  $h_0$  est obtenue par un ajustement des données numériques ou expérimentales à l'aide de la fonction  $T_x(h) = T_x / (1 + h_0/h)$  (ligne pointillée). Les valeurs pour  $T_c$  sont les résultats de nos simulations de type dynamique moléculaire (MD) (cercles ;  $N=10$ ). Ces résultats sont comparés au comportement de  $T_g(h)$  observé dans trois études : (i) simulations de type Monte Carlo (MC) d'un modèle sur réseau pour un film suspendu de polypropylène (PP) atactique (croix ;  $N=50$ ) ; (ii) résultats expérimentaux pour des films supportés de polystyrène (PS) atactique (carrés ;  $N=20$ ) ; (iii) résultats expérimentaux pour des films supportés de PS atactique (croix ;  $N=30000$ ). Figure prise de la référence [P07-ACL-059].

**Collaborations.** M. Brinkmann, C. Fond (ICS), J.-U. Sommer (Université de Dresde), S. Stepanow (Université de Halle), W. Paul, K. Binder (Université de Mayence), M. Fuchs (Université de Constance), S.-H. Chong (Institute for Molecular Science, Okazaki, Japan), G. Reiter (ICSI Mulhouse), R. Seemann (MPI Göttingen), A. Tanguy, J.-L. Barrat (Université Lyon I).

## 4. Perspectives et Projets de Recherche

### Conformation, structure et dynamique des solutions et fondu de polymères en volume et aux interfaces et surfaces

- Nous étudierons la dynamique des chaînes par dynamique moléculaire. Ici la question centrale est : est-ce que la dynamique en couches minces présente un ralentissement exponentiel avec la masse moléculaire alors qu'elle est plus rapide que celle de Rouse pour des systèmes 2D ?
- Nous avons déterminé numériquement par un algorithme proposé par R. Everaers (Lyon) le chemin primitif des polymères fondus enchevêtrés en volume et en couches minces.

Nos premiers résultats suggèrent que la longueur d'enchevêtrement croît de façon importante quand l'épaisseur du film devient inférieure au rayon de giration en volume. L'origine de ce résultat n'est pas bien comprise.

- Nous envisageons d'étudier dans des suspensions colloïdales les conséquences des forces à longue portée induites par des polymères. Une généralisation de nos résultats théoriques sur les forces répulsives entre deux parois immergées dans une solution de polymères promet d'identifier les paramètres primordiaux contrôlant les interactions entre les colloïdes et de déterminer les conditions optimales pour stabiliser la suspension.

### Systèmes de matière molle auto-associés et hétéropolymères

- Une compréhension fine des chemins cinétiques dans ces systèmes auto-associés représente un défi et un enjeu majeur. I. Nyrkova se propose d'étudier ce problème.
- Le développement d'une description théorique des multicouches de polyélectrolytes est envisageable. I. Nyrkova pourrait s'intéresser aux micelles chargées décrites de façon réaliste [P05-ACL-101]. Elle compte travailler sur les mésophases dans des polyélectrolytes (y compris l'ordre nématique).
- *Projet ANR TSANET (2006)*. Parallèlement aux expériences effectuées à Montpellier (C. Ligoure) nous étudierons théoriquement (I. Nyrkova) et par simulation numérique (A. Cavallo, post-doc) la dynamique et la rhéologie des polymères vivants pontés par des chaînes téléchéliques. Ces systèmes composites forment des réseaux transitoires auto-assemblés à jonctions glissantes. Sollicités par des taux forts de déformation ces réseaux peuvent se comporter soit comme un fluide ductile soit comme un fluide fragile. Nous souhaitons comprendre le mécanisme de ce comportement rhéologique fortement non linéaire.

### Transition vitreuse, solides amorphes, et cristallisation des polymères

- *Cristallisation (simulation)*. Nous souhaitons étendre nos travaux préalables en développant des méthodes pour déterminer des barrières de l'énergie libre à la cristallisation. Question centrale : dans quelle mesure le processus de cristallisation peut-il être compris comme un phénomène de nucléation-croissance ?

- *Cristallisation (théorie accompagnée de développement numérique)*. En collaboration avec J.-U. Sommer (Dresde) et S. Stepanow (Halle) nous proposons l'étude de la croissance cristalline à partir d'un substrat (structuré). Le caractère semiflexible du polymère nous paraît essentiel. Nous comptons étudier l'adsorption d'une solution de polymères semiflexibles présentant une interaction nématique, sur une surface solide. La réponse à ce problème augmentée d'un modèle cinétique d'étalement livrerait un premier modèle de cristallisation à partir de la solution.
- Nous nous proposons d'étendre la comparaison quantitative entre la théorie de couplage de modes et nos simulations à des chaînes plus longues (faiblement enchevêtrées), à des températures inférieures à la température critique de la MCT et au calcul du module de cisaillement dynamique (projet dans le cadre du *Collège Doctoral International « Soft matter »*).
- Nous étudions l'évaporation de solvant d'un film de polymères vitreux pour apporter des éléments à la compréhension du processus « spin-coating », technique la plus répandue pour fabriquer des films de polymères (projet dans le cadre du *RTN POLYFILM*).
- *CPR COPOLA (2006-2010)*. Nous nous proposons d'étudier la diffusion de molécules de masse intermédiaire dans des matrices de

polymères amorphes et semicristallines. Une compréhension fine du mécanisme de translation de ces « additifs » et de la dépendance de la diffusion de leur taille, rigidité ou forme représente un enjeu majeur pour l'optimisation de la durée de vie des matériaux plastiques (thèse de M. Durand, début octobre 2007, encadrée avec O. Vitrac (INRA)).

- En collaboration avec C. Gauthier nous développerons un modèle numérique pour simuler les expériences de nanoindentation dans des films de polymères vitreux (thèse de M. Solar, début octobre 2006).

### **Autres thèmes de recherche**

- *Projet ANR SPBRUSH (2006 ; T. Kreer, post-doc)*. Par simulation de dynamique moléculaire nous étudierons les processus de glissements entre deux brosses de polymères en présence d'un solvant explicite. En comparant nos résultats à d'autres données de la littérature (obtenus sans solvant explicite) nous espérons obtenir une meilleure compréhension des effets hydrodynamiques dans des couches greffées en contact. Ces études numériques pourraient être accompagnées, le cas échéant, de développement théorique.



# *Systemes Macromoléculaires et Supramoléculaires Organisés*

**Responsable Jean-Michel Guenet**

## **Chercheurs et enseignants-chercheurs**

Jérôme Combet	MC
Michel Duval	CR
Jean-Michel Guenet	DR
Pierre Petit	DR
Michel Rawiso	DR
Dominique Sarazin	CR
François Schosseler	CR

## **ITA – IATOS**

Guillaume Fleith	AI
Laurent Herrmann	IE
Catherine. Saettel (1/2)	T

## **Non-permanents**

### **Post-docs**

Sudip Malik	CEFIPRA	24 mois	2003/2005
Sandrine Poux	ATER	9 mois	2002/2003
Chinnus Viswanathan	MESR	12 mois	2005/2006
Arnab Dawn	CNRS	9 mois	2006 :2007
Maoshuai He	CNRS	12 mois	2006/2007

## **Visiteurs**

Nataliya Kutsevol	Univ. Kiev	5 mois	2003-2005
Saïd El Hasri	Univ. Marrakech	15 mois	2004-2005
Hideyuki Iitagaki	Univ. Shizuoka	3 mois	2007
Lila Bouzina	Univ. Tlemcen	1 mois	2007

## **Thésards**

Perrine Vallat	BDI Région	01/12/2003 – 30/11/2006
Rimma Souchko	Cotutelle	début 01/02/2007
	bourse de l'ambassade de France à Kiev	



## 1. Auto-Assemblage et Réseaux

### Réseaux fibrillaires auto-assemblés

(P07-ACL-045)

Les études préliminaires suggèrent que la croissance des nanotubes et leur agrégation correspondent à deux étapes successives lors d'une trempe brutale des solutions: il existe un intervalle de température où le système contient des nanotubes non-agrégés et la fusion des gels se produit à une température supérieure à celle de la gélification.

#### Perspectives

Les deux prochaines années devraient voir des progrès dans la compréhension du mécanisme de formation de ces gels auto-assemblés.

(Coll. Ph. Mesini, M. Schmutz)

### Systèmes moléculaires auto-assemblés

(P06-ACL-043, P06-ACL-111, P06-ACL-127, P07-ACL-057)

Nous avons étudié plusieurs systèmes d'assemblages issus de l'interaction forte entre deux faces complémentaires chiralement actives nommées face A et face B. La face A est constituée de cyanurate ou cyamélide (CYA) porteur des groupes A-D-A en interaction avec une face B constituée d'un noyau de triamino pyrimidine (TAP) porteurs des groupes D-A-D complémentaires et servant tous deux de motifs de bases à l'architecture des édifices supra moléculaires.

Une structure en hélice multi-brins avec des défauts conduisant à des branchements centrés sur des défauts du filament paraît être la plus probable pour expliquer les valeurs de longueur de persistance  $b = 140$  nm et de masse par unité de longueur  $M_L = 570$  g  $(\text{mol.A})^{-1}$  qui conduisent à une valeur d'hélicité  $p_0 = 2.4$ . Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par d'autres auteurs dans le cas des chaînes d'ADN de hauts poids moléculaires.

Dans le but d'élucider la structure interne des assemblages nous avons poursuivi nos investigations sur le site de l'ESRF par diffusion des rayons X. Des mesures de diffusion des neutrons ont permis de préciser la structure des filaments en fonction du solvant. Dans le toluène on obtient des monofilaments tandis que dans le THF il se produit une agrégation latérale importante.

#### Perspectives

Dans le cadre de l'étude des systèmes encapsulés (voir plus loin), nous comptons étudier une série de molécules (OPV= *oligo(p-phenylenevinylene)*) dont la particularité est de changer de couleur selon qu'elles sont agrégées ou pas. (Coll. A. Petitjean, J.M. Lehn)

### Micelles de copolymères triséquencés

(Coll. G. Waton) (P04-ACL-063, P05-ACL-045, P07-ACL-041)

Nous avons étudié la croissance micellaire et la transition sphère-cylindre induite par la température. L'enchevêtrement progressif des micelles cylindriques très longues ( $\sim 1$   $\mu\text{m}$ ) se traduit par une augmentation importante de la viscosité avec la concentration  $\phi$ . L'effet de la température est encore plus spectaculaire puisque la viscosité croît d'un facteur  $10^5$  sur un intervalle de  $10^\circ\text{C}$  ( $\phi = 0.04$  g/g).

Des résultats encore plus intéressants sont obtenus dans le régime non-linéaire d'écoulement. Ils montrent l'apparition de trois bandes de cisaillement stationnaires dans l'entrefer au-dessus d'un seuil critique de cisaillement dépendant de la température. L'intensité lumineuse diffusée par ces systèmes fait apparaître des profils anisotropes de formes variées suivant les conditions de température et d'écoulement. Ces profils résultent de la superposition des signaux diffusés par les différentes bandes de cisaillement. Une collaboration avec A. Colin et S. Manneville a permis de confirmer l'existence de ces bandes et de mesurer leur extension spatiale en utilisant leur technique de vélocimétrie ultrasonore.

Ils sont en accord qualitatif avec un modèle récent proposé par Fielding et Olmsted, prévoyant l'existence de bandes de cisaillement dans un système cisailé au voisinage de sa température de démixtion. Nous observons effectivement un régime de température où les fluctuations de concentration sont simplement augmentées par le cisaillement (shear-induced demixing) et un régime où des bandes de cisaillement apparaissent (shear-banding). Par contre, un fait expérimental nouveau est la structuration en trois bandes de cisaillement stationnaires, contrairement aux prédictions obtenues par résolution numérique du modèle originel de Fielding-Olmsted, l'apparition des bandes de cisaillement étant corrélée aux caractéristiques du glissement aux parois. Ce dernier introduit de nouvelles conditions aux limites dans la résolution numérique des équations constitutives du modèle de Fielding-Olmsted et permet d'expliquer l'apparition de trois bandes de cisaillement stationnaires.

#### Perspectives

Les études seront poursuivies en variant les paramètres moléculaires des copolymères. Nous étudierons également leurs interactions avec des tensioactifs et des colloïdes.



## Polymères associatifs hydrosolubles

(P03-ACL-021, P04-ACL-015, P04-ACL-054, P04-ACL-083).

Rappelons le concept de base des polymères associatifs : la présence de quelques groupes hydrophobes sur un squelette hydrosoluble conduit en solution aqueuse à la formation par interactions hydrophobes d'un réseau transitoire à l'origine de propriétés rhéologiques particulières (fort pouvoir épaississant, caractère rhéofluidifiant marqué, effet rhéoépaississant, thixotropie, ...).

Dans le cadre général de nos travaux sur les polymères associatifs à "multistickers" (plusieurs séquences hydrophobes répartis statistiquement le long du squelette), nos études les plus récentes concernent les polymères marqués par des groupes fluorescents et les polyélectrolytes associatifs. Tous ces polymères ont été synthétisés par le procédé développé au Laboratoire de "polymérisation micellaire" qui permet d'ajuster la longueur des blocs hydrophobes. La technique principale d'étude est la rhéologie en régime d'écoulement et en régime oscillatoire. Parallèlement, les interactions hydrophobes peuvent être mises en évidence par des mesures de fluorescence (formation d'excimères)

A propos de l'influence de l'addition de tensioactif et de la température sur les propriétés viscoélastiques de polyacrylamides associatifs, nous avons confirmé que c'est essentiellement la durée de vie des jonctions interchaînes qui est affectée et non leur nombre.

Nos études sur les polyélectrolytes associatifs ont révélé qu'ils se distinguent des systèmes neutres sur les points suivants : (i) le pouvoir épaississant est bien supérieur grâce à la synergie entre effet associatif et effet polyélectrolyte; (ii) les concentrations critiques correspondant aux transitions entre les divers régimes rhéologiques sont fondamentalement différentes et sont affectées par la force ionique. Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux théories existantes.

### Composés polymère-solvant :

P03-ACL-038, P03-ACL-094, P04-ACL-025, P05-ACL-027, P05-ACL-028, P05-ACL-032, P05-ACL-076, P06-ACL-050

Nous avons continué notre étude sur les composés polymère-solvant, appelés aussi *chlathrates*, dans le cadre d'un contrat de collaboration avec l'IACS de Calcutta, Inde (Pr. A.K. Nandi) financé par le CEFIPRA. Nous avons focalisé notre étude sur le polystyrène syndiotactique à Strasbourg, tandis que l'équipe indienne travaillait sur le PVDF. Le but final de ce travail est l'obtention de composés polymère-solvant présentant une structure fibrillaire poreuse à partir desquels on pourra préparer des *chlathrates vides*. En effet, G. Guerra (Université de Salerne, Italie) a montré que l'on pouvait ôter le solvant de la maille cristalline sans la modifier. Ceci conduit à des *chlathrates vides* qui ont la propriété d'absorber des solvants organiques présents dans l'eau dans de faibles proportions (de l'ordre de 10

ppm). Les systèmes de Guerra sont des poudres, qui, si elles absorbent de tels solvants, nécessitent ensuite une étape de récupération. Nos systèmes fibrillaires présentent l'avantage de pouvoir être utilisés comme membranes filtrantes, ce qui supprime l'étape de récupération (Figure 1).

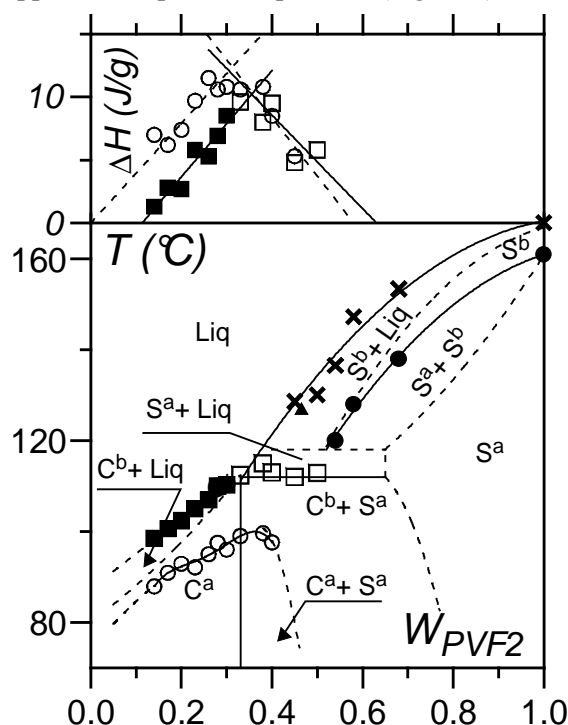


Figure 1: Diagrammes de phase température-concentration (bas) et diagramme de Tamman (haut) : cas du PVF<sub>2</sub>/ethyl acetoacetate qui présente une transition de type métatectique.

Sudip Malik, post-doctorant CEFIPRA, a étudié des systèmes sPS/solvant qui permettent de préparer des réseaux fibrillaires tout en formant un composé avec le polystyrène syndiotactique. Nous avons focalisé notre étude sur des solvants solides à température ambiante tels que le naphthalène, le biphenyl, le diphényle méthane. Ces solvants présentent la particularité de se sublimer facilement ce qui est un atout pour la préparation de chlathrates vides.

Nous avons établi les diagrammes de phase température-concentration en relation avec la structure cristalline et la morphologie.

Les conclusions du diagramme de phase sont corroborées par des études de diffraction des rayons-X, effectuées en temps réel à l'ESRF, et par la diffraction des neutrons. Cette dernière technique permet de différencier les composés polymère-solvant des non-composés.

Les systèmes sPS/biphenyl et sPS/diphényle méthane nous ont permis d'obtenir des composés polymère-solvant avec des mailles cristallines plus grandes. En effet, la première réflexion se situe à 3.9 nm<sup>-1</sup> au lieu de 5.5 nm<sup>-1</sup> pour la forme δ usuelle.

Notre étude a donc permis d'obtenir des composés polymère-solvant avec des solvants sublimables, tel que le naphthalène, mais également de réaliser une maille cristalline plus "ouverte" avec le biphenyl et le diphényle méthane, permettant ainsi d'élargir la gamme de nanopores accessibles.

Nous avons aussi travaillé sur le système PVDF/camphre afin de préparer des structures poreuses avec un polymère capable de piéger d'autres types de polluants. Une étude parallèle par diffraction des rayons-X en temps réel a permis de conforter les conclusions tirées du diagramme de phase. En particulier, nous avons mis en évidence une transition métatectique pour les composés moléculaires de ce polymère. A notre connaissance c'est la première fois que l'on observe ce type de transition dans un système binaire polymère/solvant. (Coll. A. Thierry)

### **Perspectives**

Nous possédons désormais une bonne connaissance des systèmes binaires sPS/solvant, et nous allons donc aborder les systèmes ternaires PS/solvant1/solvant2. L'intérêt de tels systèmes est d'essayer de modifier la maille cristalline afin de moduler la taille des nanopores. En particulier, nous utiliserons des molécules qui forment entre elles des complexes solvant1/solvant2, tels que naphthalène/benzène ou naphthalène/biphényle. Notre expérience sur les gels d'agarose nous a montré que les systèmes ternaires possédaient des propriétés différentes des systèmes binaires.

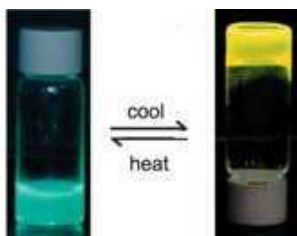
### **Matériaux hybrides : polymère+systèmes auto-assemblés.**

P03-ACL-053, P03-ACL-093, P03-ACL-095, P04-ACL-079, P06-ACL-047

L'aspect ayant trait à l'encapsulation de systèmes auto-assemblés dans des fibrilles de gels de polymères a redémarré avec la venue de C. Viswanathan, post-doctorant MRT. Nous avons en particulier étudié la possibilité de «gainer» des fibrilles de polymères avec les nanotubes synthétisés par Ph. Mésini. Les premiers résultats montrent que cela est faisable en formant d'abord le gel de polymère, qui est ensuite immergé dans une solution de molécules précurseurs des nanotubes. Ces dernières peuvent ainsi diffuser dans le gel. Ensuite, en refroidissant l'ensemble, on obtient un gainage des fibrilles du gel par les nanotubes comme le suggèrent les premières images AFM.

### **Perspectives**

Nous venons d'obtenir un nouveau contrat CEFIPRA pour l'étude de l'encapsulation de molécules d'*oligo(p-phénylènevinylène)* (OPV) dont la particularité est de posséder des propriétés photoniques différentes selon que l'on a des filaments ou non. En particulier, on observe un changement de couleur entre l'état SOL et l'état GEL (Figure 2).



**Figure 2 :** Aspect des systèmes OPVs selon qu'ils sont à l'état SOL (gauche) ou à l'état GEL (droite)

Ce contrat est établi en collaboration avec A. Ajayaghosh, chimiste organicien à Trivandrum (Inde). Ce dernier sera chargé de la synthèse des molécules OPV adaptées aux propriétés recherchées. Par ailleurs, nous collaborons avec Ph. Mésini pour continuer l'étude sur le gainage des fibrilles de polymère par des nanotubes. Pour l'heure, nous ne cherchons pas d'applications particulières, mais à maîtriser une technique physique de fabrication de nanomatériaux hybrides.

### **Structuration de surface**

(Coll. P. Muller, M. Maaloum)

Cet axe de recherche a été développé à l'ICS en collaboration avec P. Muller et M. Maaloum. Nous utilisons la propriété d'auto-organisation de certains tensioactifs sur des surfaces pour les utiliser comme masque et structurer le substrat avec des nanoparticules métalliques.

Nous avons ainsi pu obtenir des réseaux hexagonaux de nanoparticules d'or et d'argent en utilisant des alcanes semi-fluorés comme masque, connus pour former des héli-micelles dans un réseau hexagonal. Les analyses d'images AFM, spectre 2D et profils, montrent la qualité des réseaux, leur pas étant de 22 nm, et la taille (hauteur) des particules déposées, 1 à 3 nanomètres selon le temps d'évaporation. Pour caractériser de façon plus approfondie la taille des particules métalliques, nous avons suivi par infra-rouge à transformée de Fourier l'oxydation du monoxyde de carbone à basse température catalysée par les échantillons obtenus avec de l'or. La production de dioxyde de carbone à 100°C confirme que le diamètre moyen des particules est inférieur à 5 nm, en accord avec les données de la littérature.

Une deuxième approche pour synthétiser de très petites particules est l'utilisation de tensioactifs pour contrôler leur taille. Par exemple, la dissolution de chlorure de fer dans une solution de SDS permet d'obtenir, par un simple trempage d'un substrat de silicium oxydé, des nanoparticules monodisperses de 0.8 nm.

### **Perspectives**

Les surfaces structurées par des réseaux de nanoparticules (or et argent) seront utilisées pour étudier l'effet du confinement et de l'organisation sur la spectroscopie Raman exaltée (SERS) d'une part et sur la résonance des plasmons d'autre part. Nous ferons pousser des réseaux denses de nanotubes de carbone structurés par Ni, et étudierons l'hydrophobie de ces surfaces et leur application en émission de champ.

## Structure des nanotubes intercalés et des peapods

(P03-ACL-098, P05-ACL-096, P05-ACL-066, P06-ACL-025 (Coll. C. Mathis))

Les études de la structure des nanotubes de carbone intercalés ont été faites par diffraction de neutrons sur la ligne G6-1 du LLB sur des échantillons de compositions chimiques différentes en utilisant le lithium et le potassium comme alcalins.

Ces échantillons intercalés sont des composés ternaires  $AC_xTHF_n$ . Ils ont été réalisés sur  $LiC_6THF_n$ ,  $LiC_6TDF_n$  et  $KC_6THF_n$ . Les résultats expérimentaux et leur simulation numérique indiquent que la structure en faisceaux est conservée, que les nanotubes sont décorés d'une couche d'alcalin puis d'une couche de solvant. Le paramètre de réseau est de 21.3 Å pour  $LiC_6THF_n$  et  $LiC_6TDF_n$ , 23.4 Å pour  $KC_6THF_n$ . Un nombre minimal de molécules de solvant par alcalin de 0.8 a été estimé.

L'élucidation de cette structure doit nous permettre l'interprétation des mesures de diffusion inélastique de neutrons.

Les études structurales des peapods ont été faites sur plusieurs échantillons. Ils contiennent majoritairement des faisceaux de tubes, tous plus ou moins gros, des tubes isolés, tous plus ou moins remplis de  $C_{60}$  (la synthèse conduisant à un remplissage partiel n'est pas encore suffisamment maîtrisée aujourd'hui et conduit à un remplissage aléatoire). Nous avons montré que la concentration en  $C_{60}$  dans les tubes peut déplacer les positions des zéros d'intensité diffractée et conduire accidentellement à une extinction du pic (10) dans le profil de diffraction. Un abaque permettant d'estimer le taux de remplissage des échantillons ainsi que la distance moyenne entre  $C_{60}$  a ainsi été établi.

## 2. Polyélectrolytes

Nous étudions la structure des solutions aqueuses de polyélectrolytes (état de dispersion et conformation), en utilisant principalement les techniques de diffusion de rayonnement. Cela recouvre : les polyélectrolytes de différentes architectures (linéaires, en forme d'anneau, d'étoile ou de peigne) ; les polyélectrolytes hydrophobes (hydrophobie introduite via les macroions ou via les contreions) ; l'interaction des macroions en présence d'ions multivalents. Les polyélectrolytes conjugués constituent un cas particulier que nous présentons à part. Nous laissons aussi de côté le problème de la structure de certains polyplexes que nous venons juste d'aborder.

### Polyélectrolytes saturés

(P05-ACL-090) (Coll. J.-M. Catala, P. Lutz, )

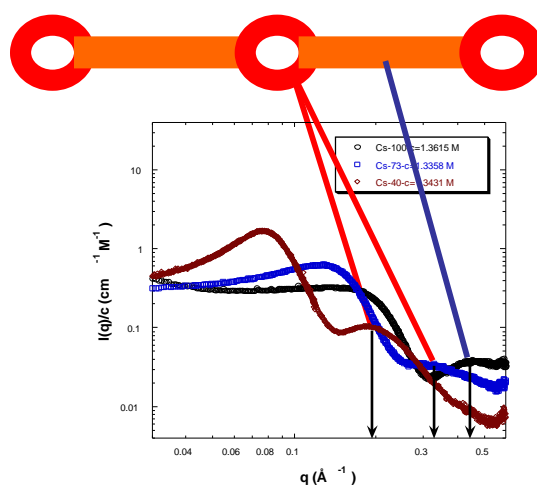
La structure des solutions semidiluées de macroions linéaires hydrophiles en présence de contreions monovalents est décrite par une loi d'échelle universelle, dans le cadre du modèle isotrope

proposé initialement par de Gennes. Avec les macroions fortement chargés, il faut toutefois tenir compte de la renormalisation de la charge due à la condensation d'une partie des contreions, en utilisant l'approche de Manning-Oosawa.

Le passage à des architectures moléculaires en forme d'anneau, d'étoile ou de peigne, est aussi riche d'informations structurales nouvelles. En particulier, en utilisant des macroions de polystyrène sulfoné ( $PSSO_3^-$ ) en étoile, nous avons démontré que l'on pouvait déterminer des caractéristiques intramoléculaires, comme le rayon de l'étoile ou le nombre de contreions piégés à l'intérieur de l'étoile, en analysant les fonctions de structure globales (sommées des corrélations intra- et inter-moléculaires).

En augmentant la résolution spatiale de nos expériences de diffusion, nous avons mis en évidence l'existence d'une conformation moyenne en collier de perles pour les polyélectrolytes hydrophobes à distribution de charge statique, ou « gelée ». Ainsi, quelles que soient l'architecture des macroions et la valence des contreions, les fonctions de structure mesurées par diffusion de rayons X présentent un maximum supplémentaire qui est une caractéristique intramoléculaire associée au facteur de forme des contreions condensés au voisinage des agrégats hydrophobes (Figure 2-I). En utilisant la diffusion de neutrons, ce maximum n'est évidemment observable que sur les fonctions de structure partielles relatives aux seuls contreions.

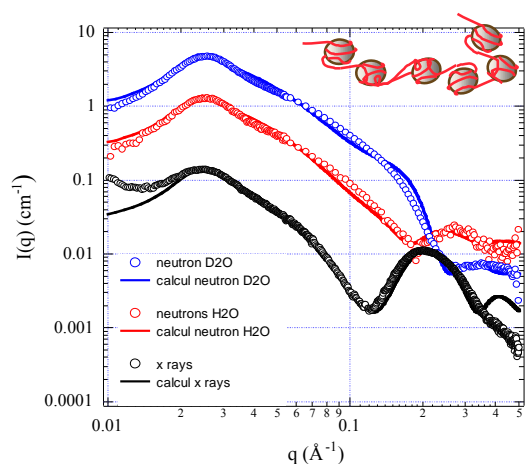
**Figure 2-I:** Fonctions de structure d'anneaux de  $PSSO_3Cs$ , de différents taux de sulfonation ( $\tau_s=40, 73$  et  $100\%$ ), mesurées par diffusion de rayons X aux petits angles. Les maxima qui apparaissent aux plus grands vecteurs de diffusion  $q$  correspondent aux premiers maxima des facteurs de forme des contreions condensés sur les perles ( $\tau_s=40$  et  $73\%$ ) ou les brins de  $PSSO_3^-$  ( $\tau_s=100\%$ ).



Nous avons également étudié l'influence de l'hydrophobie des contreions sur la structure des solutions de polyélectrolytes fortement chargés. L'originalité de notre approche provient du fait que nous n'introduisons aucune force ionique additionnelle (solutions aqueuses sans sel ajouté). Pour cela, nous avons considéré des chaînes de

polystyrène totalement sulfoné avec des contreions  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-N}^+\text{-(CH}_3\text{)}_3$ . En changeant la longueur de la chaîne alkyle ( $n=0, 5, 7$  et  $11$ ), nous avons modifié graduellement l'hydrophobie des contreions. Pour les chaînes alkyles les plus courtes ( $n=0,5$ ), la structure des macroions est inchangée, et reste gouvernée par les seules interactions électrostatiques. Pour les chaînes alkyles les plus longues ( $n=7,11$ ), on observe des structures agrégées constituées de micelles reliées les unes aux autres par des brins de macroion (micelles décorées). Ces structures ont été confirmées par diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles (Figure 2-II).

**Figure 2-II :** Fonctions de structure mesurées par diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles dans le cas  $n=11$ .



Certains monomères se retrouvent piégés à l'intérieur des micelles du fait qu'ils contiennent un cycle aromatique (hydrophobe). Ces résultats sont en accord avec les simulations numériques de C. von Ferber de l'université de Freiburg en Allemagne.

Finalement, nous avons abordé une étude de l'influence de la valence des contreions sur les interactions entre macroions, en considérant des macroions hydrophiles flexibles et en remplaçant progressivement leurs contreions monovalents par des contreions divalents. Les changements que l'on observe alors sur les fonctions de structure sont reliés à une variation de la charge effective tant que les contreions libres restent monovalents. Lorsque les contreions divalents deviennent libres, ils révèlent un changement conformationnel plus drastique correspondant à un effondrement partiel, ou une contraction, des macroions. On peut décrire cette contraction en invoquant l'existence de ponts réalisés par les contreions divalents. Toutefois, elle est plus probablement reliée à une variation brusque de la pression osmotique des solutions. Mais, cela reste à confirmer.

### Perspectives

Systèmes binaires : il s'agit tout d'abord de préciser un certain nombre de points restés obscurs dans les études structurales déjà réalisées. Par ailleurs, nous envisageons d'étudier l'influence de la chiralité des

contreions sur la conformation moyenne de macroions covalents. Nous devrions enfin aborder l'hydrodynamique, ou la rhéologie des solutions de polyélectrolytes en étoile et en peigne.

Systèmes multichargés : il s'agit de caractériser des systèmes mixtes afin d'étudier : les interactions polyélectrolytes-protéines et polyélectrolytes-tensioactifs ; les polyplexes ou, plus généralement, les complexes polycations-polyanions (avec, en particulier, des polyanions d'architectures branchées).

### Propriétés de latex amphiphiles à base de polyélectrolytes hydrophobes

Nous avons précédemment montré que des latex de copolymères statistiques styrène / acide méthacrylique pouvaient être solubilisés par passage à pH basique. L'évolution de la structure des systèmes colloïdaux initiaux vers des solutions homogènes a été suivie par diffusion de rayonnement aux petits angles (rayons-X et neutrons), en fonction des paramètres moléculaires des copolymères (masse molaire, composition) et du degré de neutralisation des fonctions carboxyliques. Contrairement à ce qui était attendu, l'hydrophilie accrue des polymères lors de leur neutralisation ne se traduit pas par un gonflement progressif des particules de latex avant leur dissolution finale. Le résultat marquant, et a priori plutôt surprenant, est que la solubilisation des latex est un processus apparemment "inhomogène". En augmentant progressivement le degré de neutralisation, il y a à chaque étape destruction sélective d'une fraction des particules, ce qui conduit à un nombre décroissant de celles-ci sans modification significative de leur taille. Pour les degrés de neutralisation intermédiaires, on a alors un système où des microdomaines sphériques constitués de polyélectrolyte hydrophobe en solution semi-diluée sont dispersés dans une solution diluée du même polyélectrolyte hydrophobe.

### Polyélectrolytes conjugués

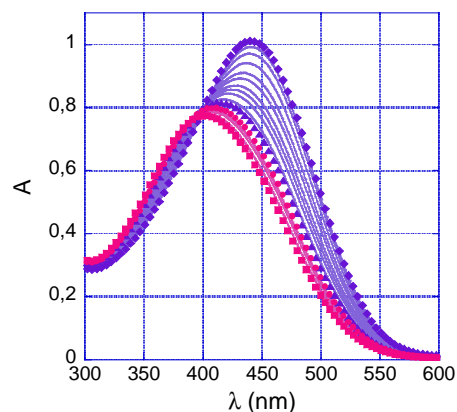
(P07-ACL-038, P07-ACL-039) (Coll. J.-M. Catala)

La thèse de P. Vallat a défini les conditions d'une synthèse reproductible du poly(thiophène-3-acide acétique) (P3TAA) régioaléatoire et du P3TAA régiorégulier. La synthèse du P3TAA régiorégulier est entièrement nouvelle, avec une première étape correspondant à une polymérisation contrôlée d'un monomère fonctionnalisé (fonction ester). Des titrages acido-basiques permettent de varier le degré d'ionisation  $f$  ainsi que la nature des contreions. Après une caractérisation exhaustive de ces polyacides, nous avons abordé l'étude de leurs structures électronique et macromoléculaire. Les résultats obtenus peuvent se regrouper en deux parties :

-La première partie concerne les solutions aqueuses de P3TAA régioaléatoire, dans la limite hydrophile, c'est-à-dire pour des degrés d'ionisation  $f$  proches de l'unité (plus précisément  $f^* < f < 1$ ). Des expériences de diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles ont permis de montrer que les macroions sont moléculairement dispersés et de conformation moyenne étirée. Ces conclusions résultent principalement d'une étude de la variation de la position du maximum des fonctions de structure avec la concentration et d'une étude de la variation de la concentration critique de recouvrement avec le degré de polymérisation. Elles sont toutefois confirmées par une analyse du facteur de forme des macroions. Les expériences de diffusion de neutrons et de rayons X montrent aussi que l'addition d'un sel monovalent ne provoque aucune agrégation des macroions. Le sel écran les répulsions électrostatiques sans pour autant que les forces de van der Waals, associées à la forte polarisabilité des squelettes conjugués, conduisent à une floculation, voire une démixtion. Ce comportement est probablement spécifique des macroions de P3TAA, ou encore du caractère flexible du squelette polythiophène. Corrélativement, des expériences de spectroscopie d'absorption UV-visible ont permis de caractériser la structure électronique des électrons  $\pi$  des macroions. Elles ont été réalisées en faisant varier le degré d'ionisation  $f$ , la force ionique des solutions aqueuses, la taille ou la nature des contreions et, grâce à un cryptant spécifique du potassium, la distance des contreions condensés au macroion, et démontrent que c'est l'interaction électrostatique avec les charges localisées sur les groupements latéraux et les contreions condensés qui contrôle la délocalisation des électrons  $\pi$ . Cette observation est importante car elle rend illusoire l'idée de pouvoir obtenir une information sur la conformation locale des macroions (rigidité ou longueur de persistance) en solution diluée par le biais d'expériences de spectroscopie d'absorption UV-visible.

-La seconde partie concerne les solutions aqueuses de P3TAA, dans le régime hydrophobe ( $f < f^*$ ) et utilise le couplage entre la structure électronique des électrons  $\pi$  et la conformation moyenne des macroions, c'est-à-dire une propriété cardinale des polymères conjugués, pour étudier l'instabilité de charge des polyélectrolytes hydrophobes à distribution de charge dynamique, ou « recuite ». Des expériences combinant titrage acido-basique et spectroscopie d'absorption UV-visible révèlent tout d'abord l'existence d'une transition discontinue (quasi premier ordre), entre un état étiré fortement chargé et un état effondré faiblement chargé des macroions de P3TAA, lorsque  $f$ , ou le pH, est inférieur à un certain degré d'ionisation critique  $f^*$ , ou un certain  $\text{pH}^*$  ( $f^{**} < f < f^*$  sur la Figure 2-III).

**Figure 2-III :** Évolution du spectre d'absorption UV-visible d'un P3TAA régioaléatoire ( $N=125$ ) dans le régime hydrophobe (solution aqueuse diluée à  $T=20^\circ\text{C}$  et sans sel ajouté) : le degré d'ionisation est abaissé graduellement : de  $f^*=0.67$  (losanges) à  $f^{**}=0.37$  (triangles) puis de  $f^\circ=0.34$  (ronds) à  $f^\circ=0.13$  (carrés). On observe deux transitions de couleur successives auxquelles sont associées deux points isobestiques distincts).



Nous avons étudié les caractéristiques de cette transition en fonction de la distribution en degré de polymérisation, de la force ionique et de la température. Tous nos résultats s'accordent avec les prédictions théoriques de Raphaël-Joanny et les simulations numériques plus récentes de Uyaver-Seidel. Ils constituent les premières évidences expérimentales de l'instabilité de charge des polyélectrolytes hydrophobes à distribution de charge dynamique. Par ailleurs, dans l'état effondré, les macroions subissent une seconde transition conformationnelle lorsque l'on continue à abaisser le pH de la solution ( $f^\circ < f < f^\circ$  sur la Figure 2-III). Cette seconde transition est attribuée à un compactage additionnel dû à l'établissement de liaisons hydrogène entre groupements carboxyliques. Elle est de nature distincte de la première et, en particulier, devrait pouvoir être décrite par un modèle d'Ising comme la transition hélice-pelote des polypeptides.

### Perspectives

La suite de ce travail portera sur les systèmes mixtes associant polyélectrolytes conjugués et composés multivalents de charge opposée (polymères, colloïdes ou tensioactifs). Nous étudierons notamment la dynamique des complexes en exploitant les propriétés optiques spécifiques des polyélectrolytes conjugués et nous chercherons à identifier les longueurs caractéristiques de la structure des agrégats, ou complexes. Nous examinerons enfin la mise en œuvre de films nanostructurés à partir de ces systèmes.

## Sels de nanotubes de carbones

(P04-ACL-097, P05-ACL-046, P07-ACL-020 )

Les propriétés physiques des nanotubes sont très sensibles à la qualité des échantillons. Il est nécessaire de les purifier pour tenter d'éliminer les impuretés carbonées et les catalyseurs nécessaires à leur synthèse. Or, jusqu'à présent, les deux types de purification utilisés, attaque acide ou utilisation d'un médiateur (tensioactif ou polymère), présentent de gros inconvénients. Dans un cas, l'intégrité des tubes n'est pas préservée, dans l'autre, la présence du médiateur à la surface des tubes masque leurs propriétés.

Tout récemment, nous avons mis au point une méthode novatrice de dissolution des tubes. Cette méthode, contrairement à toutes les méthodes utilisées jusqu'à présent, permet de disposer de nanotubes de carbone dans un solvant sans aucune détérioration de leur structure, ni écrantage de leurs propriétés. Les tubes ont été réduits par le sel d'ion radical du naphthalène pour conduire à un sel polyélectrolyte. Ce sel est spontanément soluble dans les solvants organiques polaires sans apport d'énergie (sans sonication). Cette dissolution des tubes polyélectrolytes, que nous avons appelée *dissolution douce* par référence à la chimie douce, conduit à de réelles solutions (c'est à dire stables par opposition aux dispersions métastables obtenues par les autres méthodes) de tubes non coupés et non modifiés. Il s'agit d'une ouverture très prometteuse pour la mise en forme optimale des tubes sans rien perdre de leur intégrité

### Perspectives

La solubilité des nanotubes de carbone dépendant de leur composition chimique, nous tenterons, en partant des solutions de tubes les plus chargés, d'en faire le tri binaire en fonction de leurs propriétés de conduction (métalliques vs semi-conducteurs). Projet TRICOTRA supporté par l'ANR PNANO 2006-2009)

## 3. Systèmes mixtes

### Systèmes mixtes associant polymères et nano-particules

(Coll. C. Mathis)

Nous nous intéressons à la stabilité de systèmes mixtes associant polymères et colloïdes. Pour étudier l'interaction de déplétion, nous considérons des systèmes pour lesquels l'adsorption des polymères sur les colloïdes est négligeable. De plus, nous nous plaçons dans une limite qui, jusqu'à présent, a été peu étudiée : l'association de petits colloïdes et de longs polymères (« protein limit »).

Les questions générales auxquelles nous souhaitons donner une réponse sont :

-Que se passe-t-il lorsque l'on essaie de faire coexister des petits colloïdes, ou des nano-particules, et des longues chaînes de polymère en solution ?

-Quel est l'effet des polymères sur la stabilité, ou l'état de dispersion, des nano-particules ?

-Réciproquement, quel est l'effet des nano-particules sur la conformation moyenne et l'état de dispersion des polymères ?

Il s'agit d'obtenir une description des phénomènes macroscopiques (équations d'états, diagrammes de phases) à partir des propriétés des systèmes à l'échelle moléculaire (potentiels ou forces d'interactions moléculaires). Sur le plan expérimental, cela revient à réaliser une étude des propriétés thermodynamiques et structurales. Une étroite collaboration avec des théoriciens, et en particulier avec M. Fuchs de l'université de Konstanz en Allemagne, est évidemment essentielle dans ce projet qui a reçu un soutien de l'ANR.

Nous avons commencé par étudier les propriétés structurales de systèmes mixtes constitués de nano-particules de fullerène ( $C_{60}$ ), sur lesquelles sont greffées 6 courtes chaînes de polystyrène (PS), et de très longues chaînes de PS. Des nano-particules de différentes longueurs de branche ainsi que des chaînes de PS, aussi bien hydrogénées ( $PS_H$ ) que deutériées ( $PS_D$ ), de grande masse ont été synthétisées. Ces macromolécules ont été caractérisées par chromatographie d'exclusion stérique et diffusion de lumière quasi-élastique. Les expériences de diffusion de lumière nous ont permis aussi de contrôler la solubilité à l'échelle moléculaire des nano-particules dans les solvants organiques les plus usuels du PS. Des expériences de diffusion de neutrons ont été réalisées sur plusieurs systèmes mixtes en solution dans le  $CS_2$ , le THF et le  $THF_D$ . Elles ont permis, en particulier, de déterminer les fonctions de structure des nano-particules de  $C_{60}$ . Des expériences de diffusion de lumière ont donné des informations complémentaires sur la conformation moyenne des longues chaînes de PS. Finalement, les résultats expérimentaux ont été comparés aux prédictions théoriques.

Les expériences de diffusion de neutrons montrent clairement que l'addition de longues chaînes de PS conduit à des interactions attractives entre nano-particules. Un processus d'agrégation est d'ailleurs observable pour certaines nano-particules lorsque la concentration en chaînes de PS augmente. Des expériences supplémentaires sont néanmoins nécessaires pour décrire plus précisément l'état de dispersion des nanoparticules de  $C_{60}$  ainsi que la structure interne des longues chaînes de PS. De façon surprenante, nous n'observons aucun collapse des longues chaînes de PS lorsque la concentration de nano-particules augmente. L'interaction (attractive) de déplétion, induite par les nano-particules, ne contrebalance pas l'interaction (répulsive) de volume exclu entre les monomères des longues chaînes de PS. Il nous faut toutefois explorer un domaine de concentration en nanoparticules plus large et reproduire nos expériences avec d'autres systèmes pour conclure

définitivement sur ce point. Il est aussi probable que les couronnes diffuses de PS greffées sur les molécules de C<sub>60</sub> ne soient pas suffisantes pour annuler les forces de dispersion associées à la forte polarisabilité des molécules de C<sub>60</sub> (fonctionnalité faible des étoiles de PS à cœur de C<sub>60</sub>).

### **Perspectives**

Pour éviter la forte polarisabilité du C<sub>60</sub>, et ainsi s'assurer que seules les interactions de déplétion jouent un rôle, nous envisageons d'utiliser comme nano-particules modèles des étoiles de PS avec un cœur de divinylbenzène. On prévoit aussi de s'intéresser aux systèmes constitués de nano-particules de Silice (SiO<sub>2</sub>) et de longs polymères hydrosolubles.

Une approche théorique tenant compte du volume exclu pour la statistique des chaînes est développée. Elle devrait nous permettre de faire des comparaisons plus réalistes avec les résultats expérimentaux.

Pour compléter l'étude structurale, nous envisageons de réaliser des mesures de pression osmotique et de caractériser les interactions entre les nano-particules et les polymères en établissant des isothermes d'adsorption.

À plus long terme, nous souhaitons aborder le problème des interactions des polymères conjugués avec les particules de fullerène. Il s'agit d'un problème central pour la réalisation de piles photovoltaïques à base de particules de fullerène.

Finalement, il nous semble utile d'étudier la rhéologie et la structure hors-équilibre (sous cisaillement) de ces systèmes mixtes.

## **4. Divers**

### **Copolymères branchés :**

#### **Polyacrylamide-Dextrane.**

(P05-ACL-030, P06-ACL-048, P06-ACL-049)

Nous étudions la conformation en fonction de la température d'un copolymère branché de très haut poids moléculaire formé d'un squelette central de Dextrane et de greffons polyacrylamide (PAA). Ce thème est développé par R. Souchko, préparant une thèse en cotutelle avec N. Kutsevol de l'université Taras Shevchenko de Kiev (Ukraine). Outre l'aspect fondamental de l'étude de ce type de copolymère, l'aspect appliqué est aussi présent à travers la préparation d'agents flocculants.

R. Souchko a mené à bien à Kiev la synthèse d'une série des copolymères en variant la taille de la chaîne de Dextrane ainsi que de la longueur des greffons formés par les chaînes de polyacrylamide.

Les mesures de viscosimétrie ont mis en évidence un pseudo-effet « polyélectrolyte », la viscosité augmentant avec la diminution de la concentration en copolymère dans des mélanges de solvants du type eau/DMF.

Nous avons tenté d'expliquer ce phénomène, qui n'est pas dû à des problèmes de charges électriques, par la formation d'un complexe entre les chaînes de

polyacrylamide et le solvant binaire. Nous avons fait l'hypothèse qu'en diluant, on casse les agrégats de complexes sans changer drastiquement la taille de l'objet mais en changeant sa masse. La théorie Weill-DesCloizeaux on montre alors que la viscosité peut augmenter avec la dilution. Des mesures par diffusion des rayons-X aux petits angles montrent une agrégation dans ces solvants binaires ce qui conforte l'hypothèse de la formation d'un complexe ternaire PAA/eau/solvant2.

### **Perspectives**

Nous comptons bien évidemment approfondir l'étude de ce phénomène pseudo-polyélectrolyte afin de tester notre hypothèse. En particulier, des expériences de RMN sont susceptibles de donner des informations sur les interactions PAA/solvant1 /solvant2. L'interaction des ces polymères avec des métaux lourds sera étudiée dans l'optique des les utiliser pour la purification de l'eau par floculation. Nous utiliserons dans ce but également des dextrans sulfonés.

## **Synthèse de microgels super-absorbants**

L'objectif était de mettre au point une nouvelle méthode de synthèse en milieu purement aqueux de matériaux super-absorbants sous forme de particules individualisées de quelques dizaines de microns. L'idée de base était d'effectuer une "polymérisation précipitante" de l'acide acrylique grâce à la présence un agent complexant à base de POE, susceptible de rendre le polymère formé insoluble en raison d'interactions par liaisons hydrogène. La difficulté majeure à surmonter est que la cinétique de polymérisation s'est avérée extrêmement sensible aux fluctuations du taux de complexation entre les macroradicaux poly(acide acrylique) en croissance et les chaînes POE. Le milieu réactionnel peut alors diverger soit vers la gélification totale, soit vers la précipitation totale. L'obtention effective de suspensions de microgels a nécessité l'examen détaillé de plusieurs paramètres expérimentaux : composition du milieu réactionnel, pH, mode d'addition des réactifs (continu ou séquentiel), nature de l'amorceur, température, ...

## **Flow Field-Flow-Fractionation (FFF)**

*Collaboration A. Rameau (Service Caractérisation)*

Cette technique nouvellement acquise à l'ICS est destinée à la caractérisation de différents types de particules en solution ou en suspension. Elle permet notamment de caractériser la distribution en masse molaire des polymères hydrosolubles quand la Chromatographie d'Exclusion Stérique est inapplicable (adsorption sur les colonnes, dégradation des grandes masses molaires). Des études systématiques sur divers polymères hydrosolubles ont permis de mieux préciser l'influence des conditions expérimentales de l'analyse et de mettre en évidence les avantages et les difficultés de cette technique.

### **Structure du polyvinylidène difluoré (PVDF) en solution** (P06-ACL-084)

Le PVDF est un polymère semi-cristallin utilisé de manière extensive dans la fabrication de membranes de filtration ou de culture de bactéries. La qualité (microporosité, tenue mécanique...) des membranes obtenues par nappage sur un non-solvant (l'eau), de solutions de ce polymère dans l'acétone est très dépendante des conditions thermodynamiques de départ.

Les mesures expérimentales des fonctions de diffusion ont été décrites par un modèle théorique prenant en compte un assemblage de domaines de bâtonnets eux-mêmes assemblés en cylindres ou cristallites. La distance calculée entre ces domaines varie en fonction de la thermodynamique du système et permet de rendre compte des déplacements du pic en fonction de la concentration.

#### **Perspectives**

La suite des études s'oriente vers des corrélations fines entre mauvais et bons solvants opérant sur la solvation des chaînes et jouant sur de légers déplacements des pics d'ordre, en fonction du vecteur d'onde  $q$ . Cette observation permettrait de moduler lors du process industriel, la taille des pores des membranes en fonction de la solvation et la constante diélectrique du milieu dispersif.

### **Etudes sous conditions extrêmes de température et de pression**

(P05-ACL-092, P06-ACL-087)

**Nanotubes bruts** : Nous avons étudié les effets de la pression en utilisant l'argon comme milieu transmetteur et à deux longueurs d'onde excitatrices (632.8 et 514.5 nm exaltant respectivement les tubes métalliques et semi conducteurs). Nos résultats montrent une augmentation monotone de la fréquence des modes tangentiels jusqu'à 40GPa de même que celle des modes de respiration jusqu'à 10 Gpa, pression au-delà de laquelle ils ne sont plus observables. Associé à ce déplacement des modes tangentiels, un changement progressif dans leurs profils est observé : ils deviennent identiques pour les deux longueurs d'ondes utilisées, indiquant la perte du caractère résonant. Nous avons interprété ces résultats comme indiquant un changement progressif dans la structure électronique des tubes, probablement lié à une modification de leur diamètre.

#### **Perspectives :**

Notre objectif est de tenter de synthétiser des structures cages de type chlatrate composées uniquement de carbone (ACI Nanoscience Nano-extrême, 2003-2006).

### **Vieillessement physique de verres colloïdaux**

(P05-ACL-095, P06-ACL-099)

La laponite est une argile dont les solutions peuvent former un solide fragile en quelques heures après l'arrêt de toute agitation mécanique. La dynamique collective des particules d'argile ralentit continuellement au cours du temps, et la suspension devient un fluide à effet de seuil capable de soutenir une certaine contrainte avant de s'écouler. Ce solide présente un phénomène de vieillissement, comme les verres usuels trempés thermiquement hors équilibre. L'arrêt de l'agitation mécanique est l'analogie d'une trempe en température. L'âge du système,  $t_w$ , est le temps écoulé depuis la trempe. Le vieillissement du système se traduit par l'augmentation, avec  $t_w$ , d'un temps caractéristique de relaxation de la matrice,  $\tau_m$ , ou d'un temps de diffusion de particules Browniennes diluées dans la matrice,  $\tau_s$ . Ces temps peuvent être mesurés par des techniques originales de diffusion quasi-élastique de lumière utilisant des détecteurs CCD.

Dans cette étude, nous avons mesuré l'évolution de  $\tau_s$  après la trempe mécanique d'une suspension de laponite. Nous avons ainsi montré la succession de deux phases de vieillissement : une phase exponentielle avec un comportement diffusif,  $\tau_s \sim q^{-2} \exp(\gamma_w)$  et  $\gamma \sim q^0$ , suivie d'une phase linéaire avec un comportement surdiffusif,  $\tau_s \sim t_w q^{-1.25}$ . En conséquence, l'âge  $t_{wc}$  marquant la transition entre ces deux régimes de vieillissement augmente faiblement avec le vecteur de transfert  $q$ . Nous concluons également que la phase exponentielle est très probablement liée à la trempe plutôt qu'au vieillissement proprement dit. Ceci implique que l'état vitreux est d'abord atteint aux grandes échelles de longueur dans ces systèmes. Dans des conditions expérimentales équivalentes, le vieillissement linéaire s'observe pour des âges d'autant plus courts que l'échelle sondée est plus grande. Un diagramme résume le comportement dynamique de ces systèmes en fonction de l'âge, du vecteur de transfert, de la concentration et de l'échelle sondée.

### **Nanocomposites polymère-argile :**

#### **Perspectives**

Ce nouveau projet développera le suivi en ligne de la morphologie d'un composite élaboré dans un micromélangeur à partir de polymère biodégradable et d'argile minérale, en collaboration avec R. Muller et L. Averous (projet blanc ANR).





# *M<sup>3</sup> : Membranes et Microforces*

<http://ludfc39.u-strasbg.fr>

## **Responsable : Carlos Marques**

### **Chercheurs et Enseignants Chercheurs**

Thierry Charitat	MC
Patrick Kékicheff	DR
Carlos Marques	DR
André Schröder	CR
Fabrice Thalmann	MC

### **ITA et IATOS**

Marc Basler	T
Jean Iss	IE

### **Non-permanents**

#### **Post-docs**

Paula Haddad		7 mois	2003/2004
Shridhar Heddarimanne		16 mois	2003/2004
Vladimir Baulin	CNES	24 mois	2003/2005
Wilker Caetano	MESR	12 mois	2004/2005
Marystela Ferreira	CNRS	6 mois	2005
Christopher Haluska	CNRS LEA	24 mois	2005/2007

#### **Thésards**

Vincent Billot	MESR	Soutenu 09/2005
Sigolène Lecuyer	MESR	Soutenu 09/2006
Marie-Laure Hisette	MESR	Soutenance 10/2007
Omar Mertins	Capes, Brésil	Soutenance 05/2008
Marylin Clauzel	MESR	Soutenance 12/2006
Armelle Zinck	MESR	début 01/10/2003
Suzanne Barber	Chateaubriand	Soutenance 2008
Linda Malaquin	CEA	début 01/10/2006
Trifat Mohammed	MESR	début 01/10/2007

#### **Visiteurs**

Josep Bonet Avalos	Université Tarragone	1 mois	2005
Rosângela Itri	Université São Paulo	4 mois	2005, 2007
Maria Kilfoil	Université McGill	3 mois	2007



Le groupe « M<sup>3</sup> : Membranes et Microforces » s'est constitué en janvier 2005 à l'ICS, fruit du regroupement d'une équipe du laboratoire de Dynamique des Fluides Complexes et de plusieurs permanents et non-permanents de l'ICS. Ses membres i) partagent un intérêt commun pour les interfaces complexes en général et les systèmes auto-assemblés de phospholipides en particulier, ii) étudient le comportement de ces systèmes d'un point de vue physique et iii) possèdent une culture expérimentale commune, maîtrisant des techniques de micromanipulation et les mesures de microforces. Les travaux décrits ci-dessous concernent donc l'activité scientifique que les membres de cette équipe ont développée pendant les quatre dernières années. Des informations complémentaires sur l'équipe, ses membres et leur activité de recherche peuvent être consultées sur le site de l'équipe sur la toile <http://ludfc39.u-strasbg.fr>.

Une des originalités de notre activité est d'associer à une forte composante expérimentale un important effort de modélisation. Nous développons et utilisons un grand nombre de techniques expérimentales adaptées à nos systèmes, certaines de ces techniques étant uniques. Nous sondons la structure et la dynamique des interfaces depuis l'échelle du nanomètre à celle du millimètre en combinant des techniques de diffusion de rayonnement et de microscopie optique. Nous décrivons aussi la réponse de ces systèmes aux forces appliquées avec des techniques de mesures de force en situation de confinement et de micromanipulation.

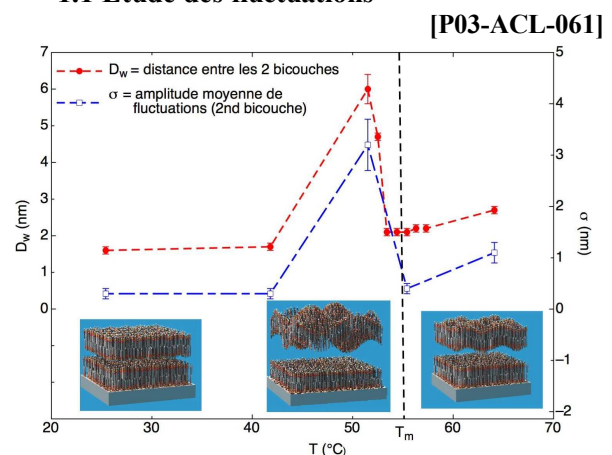
L'activité du groupe est organisée suivant trois axes de recherche : i) bicouches de lipides : vésicules et membranes déposées, ii) surfaces : mesures directes de forces de surface et dynamique de chaînes et iii) systèmes hors-équilibre : formes et mécanique.

## 1. Bicouches de Lipides : Vésicules et Membranes Déposées.

Les membranes biologiques jouent un rôle crucial dans la structuration et le fonctionnement des cellules vivantes. Elles délimitent aussi bien la cellule, séparant son contenu du milieu extérieur, que les organites ou le noyau dans les organismes eucaryotes. Constituées pour une grande partie de phospholipides, des molécules amphiphiles organisées en bicouche fluide, les membranes accueillent aussi un grand nombre d'autres espèces biochimiques qui assurent le transport d'ions à travers la membrane, qui contrôlent l'adhésion avec d'autres parois ou qui permettent encore la détection et l'interprétation des signaux extérieurs, induisant des réponses adaptées de la cellule aux changements dans son environnement.

Le comportement à l'équilibre des bicouches fluides reconstituées sous la forme de vésicules ou de membranes déposées sur des substrats est maintenant bien connu. Les développements de la physique des membranes au cours des deux dernières décennies ont en effet contribué à écrire un chapitre passionnant de la Physique Statistique. L'image qui en découle constitue le paradigme des membranes auto-assemblées : des bicouches fluides homogènes, dont le comportement, induit par les forces caractéristiques des suspensions colloïdales, est essentiellement déterminé par la résistance à la courbure et à l'étirement. Nous pensons qu'une nouvelle étape s'ouvre désormais pour l'étude de ces systèmes et voulons placer l'équipe M<sup>3</sup> au cœur de la recherche française et internationale dans ce domaine. Pour cela, nous développons des systèmes et des techniques originales qui nous ont déjà permis depuis le début de cet effort, d'obtenir un certain nombre de percées remarquées. Nous avons en particulier étudié les fluctuations des membranes dans une large gamme d'échelles spatiales mais aussi en présence d'une contrainte de cisaillement. Nous nous sommes aussi intéressés aux changements topologiques des membranes dans différentes situations : vésiculation spontanée, électroformation de vésicules, rupture de la membrane...

### 1.1 Etude des fluctuations



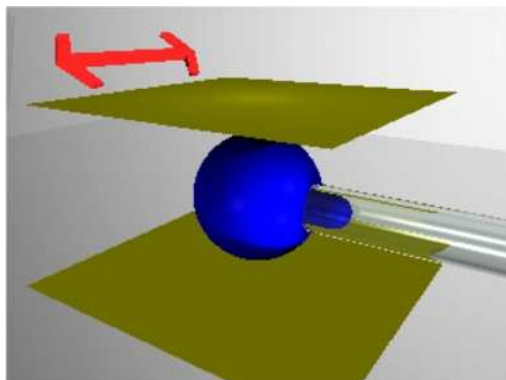
**Figure 1.** Décollement d'une membrane unique au voisinage de la transition gel/fluide observé par réflectivité spéculaire de neutron : (●) distance en les deux membranes ; (○) amplitude moyenne de fluctuations de la bicouche libre. Une théorie auto-cohérente permettant de décrire l'effet des fluctuations dans un potentiel asymétrique permettant d'interpréter ces mesures comme une décroissance du module de courbure de la membrane à la transition.

Nous avons étudié récemment des bicouches uniques quasi-libres par diffusion de rayons X aux petits angles. Nous nous sommes attachés à étudier par réflectivité de neutrons l'influence de la transition de fusion des chaînes lipidiques (transition gel/fluide) sur la stabilité de la bicouche libre.

Nous avons ainsi pu montrer que les quadricouches de phospholipides restaient stables au-dessus de la température de transition principale. C'est un résultat important qui permet d'envisager d'utiliser la bicouche libre en phase fluide comme modèle de membrane biologique. Nous avons aussi mis en évidence une augmentation spectaculaire de l'épaisseur du film d'eau séparant les deux bicouches à la transition, corrélée à une forte augmentation de l'amplitude moyenne des fluctuations de la seconde bicouche (voir figure 1).

**[P04-ACL-105, P04-ACL-106]**

Dans de nombreuses situations pratiques de formation, de conservation ou d'utilisation de systèmes de membranes, ceux-ci sont soumis aux contraintes visqueuses engendrées par des écoulements fluides. Il est donc important de connaître l'influence de ces champs sur le comportement des bicouches fluides. Nous avons mis au point un montage original – voir figure 2 - qui permet de mesurer la tension interne d'une vésicule géante placée dans un champ de cisaillement alternatif.



**Figure 2.** Schéma de la micropipette rhéologique permettant de cisailier des vésicules.

Le résultat majeur est que les fluctuations de la membrane sont supprimées en présence de cisaillement, conduisant à une modification de la relation constitutive des membranes, dite équation d'Helfrich, qui relie les fluctuations de la membrane à leur tension. Nous avons par ailleurs étudié les interactions des membranes de phospholipides avec plusieurs molécules d'origine biologique.

**[P04-BRV-003]**

La cyclodextrine alpha ( $\alpha$ -CD) a un effet lytique sur les liposomes et les érythrocytes, au-delà d'une concentration en solution de l'ordre de 10mM. Nous avons montré qu'un effet de destruction membranaire a également lieu à des concentrations plus basses, pour des liposomes dont la membrane comporte une fraction notable, de quelques pourcents, d'un phospholipide modifié chimiquement, par greffage d'une chaîne poly-éthylèneglycol (PEG). Cette découverte pourrait représenter une nouvelle voie de contrôle du déclenchement du relargage du contenu de

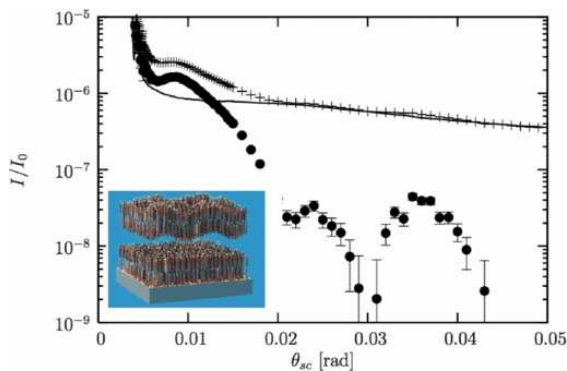
liposomes furtifs (stealth liposomes®) en environnement 'in-vivo', un domaine actif de recherches pour le traitement de certaines maladies dites lourdes.

**[P03-ACL-073]**

Nous avons proposé en collaboration avec K. Mecke et F. Graner, une approche théorique auto-cohérente permettant de décrire les fluctuations d'une membrane dans un potentiel arbitraire. Cette approche nous a permis d'exploiter nos résultats expérimentaux pour déduire la valeur du module de courbure simultanément en phase gel et en phase liquide pour les lipides. On observe une décroissance très forte du module de courbure à la transition de phase.

**[P05-ACL-077, P07-ACL-025]**

Analyser plus finement les fluctuations de la membrane suppose de mesurer complètement le spectre de fluctuations de la membrane, c'est-à-dire l'amplitude des fluctuations à toutes les échelles. Dans cet objectif, nous avons entrepris de réaliser des expériences de réflectivité hors spéculaire de Rayon X avec J. Daillant et A. Braslau (CEA Saclay). Le faible volume diffusant des échantillons nous conduit à travailler en dessous de l'angle critique, où seule l'onde évanescente pénètre dans le substrat. Il reste néanmoins une contribution importante de la diffusion par le volume d'eau qui reste un ou deux ordres de grandeur supérieure au signal de la membrane, voir figure 3. Une série d'expériences préliminaires a permis de montrer que la technique était applicable aux membranes fluides. Nous avons pu ainsi affiner le protocole expérimental d'acquisition, optimiser la soustraction du signal diffusé par le volume d'eau et finalement développer les outils nécessaires à l'analyse des données. Nous avons montré que la technique de réflectivité hors-spéculaire est très sensible aux paramètres physiques intéressants : module de courbure, tension de surface et adhésion. Elle nous a permis de déterminer pour la première fois le spectre de fluctuations d'une membrane dans le domaine submicronique. Des expériences récentes nous ont permis d'augmenter sensiblement la résolution de l'expérience à petits vecteurs d'onde, ce qui nous permet de mettre en évidence des corrélations entre la bicouche et le substrat. L'analyse fine actuellement en cours dans le cadre de la thèse de L. Malaquin de ces expériences est prometteuse. Elle devrait en effet permettre d'obtenir des informations précieuses sur le potentiel d'interaction de la membrane avec le substrat. Cette étude est de plus complétée par des mesures fines du coefficient de diffusion des lipides par FRAPP (Fluorescence Recovery After Patterned Photobleaching) permettant de tester l'influence du substrat sur la mobilité des lipides et sur la transition de phase gel/fluide.

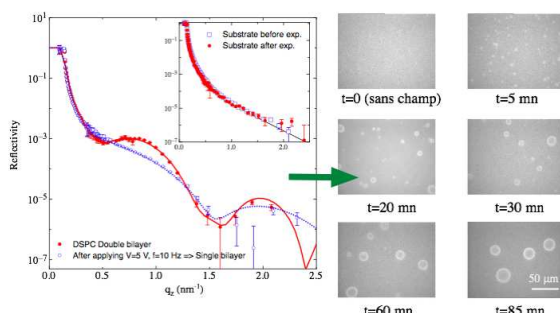


**Figure 3.** Diffusion hors-spéculaire : + signal total; -- diffusion par le volume ; ● signal soustrait, diffusion par la bicouche. En insert, représentation schématique de la double bicouche.

## 1.2 Changement de topologie

[P06-ACL-033, P06-ACL-132]

Les mécanismes dynamiques hors équilibre à l'origine des transformations topologiques de membranes fluides sont aujourd'hui mal compris. On peut citer l'activation des fluctuations de membranes par des canaux ioniques, la rupture de vésicules sous l'effet de petites molécules ou la formation de vésicules par déstabilisation de membranes. On peut imaginer que les bicouches supportées peuvent aider à comprendre ces mécanismes. Nous avons entrepris dans le cadre de la thèse de S. Lecuyer de comprendre comment déstabiliser une membrane unique et conduire à la formation de vésicules. Pour certains substrats, le décollement de la bicouche libre lors du passage de la température de transition pouvait être total, et conduire à la formation de vésicules. C'est à notre connaissance la première fois que l'on peut observer la formation de vésicules à partir d'une bicouche unique dans une géométrie très contrôlée.



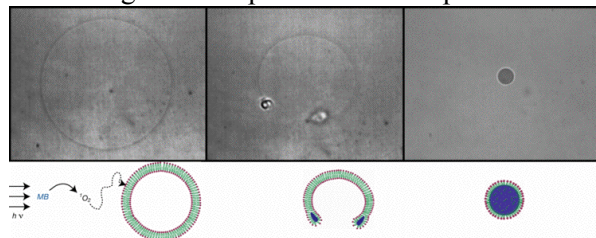
**Figure 4.** Bicouches supportées sous champ électrique. A gauche : mise en évidence par diffusion de neutrons de la déstabilisation d'une bicouche. Les lignes correspondent à des ajustements avec un modèle à 2 bicouches (rouge) et 1 bicouche (bleu). A droite : formation de vésicule à partir d'une membrane supportée unique.

L'étape suivante consiste à étudier l'influence d'un champ électrique sur une membrane unique, pour comprendre le mécanisme d'électroformation de vésicules. La réflectivité

spéculaire de neutrons nous a permis de montrer que le champ électrique a pour effet d'augmenter les fluctuations de la bicouche et l'épaisseur du film d'eau jusqu'à conduire à la déstabilisation complète de la membrane et à la formation de vésicules (figure 4).

[P07-ACL-051]

Il est connu que l'illumination de solutions aqueuses de Bleu de Méthylène (MB) génère des oxygènes singulets, état excité de la molécule  $O_2$ , qui détruisent les doubles liaisons des phospholipides insaturés, créant diverses espèces chimiques et détruisant les membranes. Nous avons étudié en détail, à l'échelle du micromètre, l'évolution de la membrane de vésicules géantes en présence de MB photoexcité.

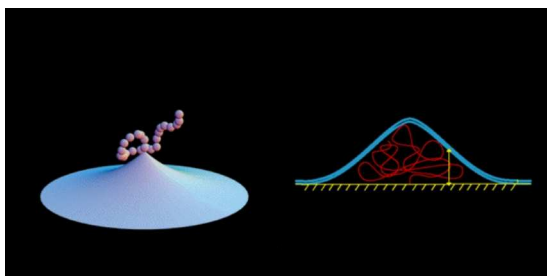


**Figure 5.** Images de microscopie optique et schéma de destruction par irradiation d'une vésicule géante immergée dans une solution aqueuse de bleu de méthylène.

Un aspect intéressant est la formation de lentilles dans la membrane, stabilisés par les phospholipides, et encapsulant les résidus de la photooxydation ainsi que du bleu de méthylène. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un domaine de recherche actif : la thérapie photo-dynamique (PDT), et il est réalisé en collaboration avec deux équipes de l'Université de São Paulo au Brésil.

[P06-ACL-074]

Dans de nombreuses situations, les suspensions de membranes fluides ne sont pas pures, mais contiennent des macromolécules. Ainsi, les membranes biologiques sont en contact avec différents types de protéines et d'autres biopolymères. De même, les phases de membranes utilisées en cosmétique ou dans l'industrie pharmaceutique incorporent de nombreux additifs. Un problème majeur de la physico-chimie des tensioactifs est de contrôler la forme et la topologie des membranes. Les transitions entre différentes géométries sont gouvernées par un petit nombre de paramètres tels la température, la pression osmotique ou les concentrations ioniques. Mais ces derniers ne sont pas toujours ajustables et il peut être plus intéressant d'agir directement sur les constantes élastiques. Dans cet esprit, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont porté sur la contribution des polymères à l'énergie de surface des bicouches.



**Figure 6.** Deux configurations d'interaction polymères membranes. Gauche : la surface de greffage est déformable. Droite : la surface déformable enveloppe le polymère.

En découvrant que les modifications imposées sur les bicouches par les polymères sont de nature locale, et que cela peut être exprimé par une pression inhomogène, nous avons montré que les polymères peuvent être vus comme des outils nanométriques de pression. Ces résultats théoriques ont inspiré des travaux expérimentaux très originaux que nous menons dans notre groupe, dans le cadre d'une thèse de doctorat.

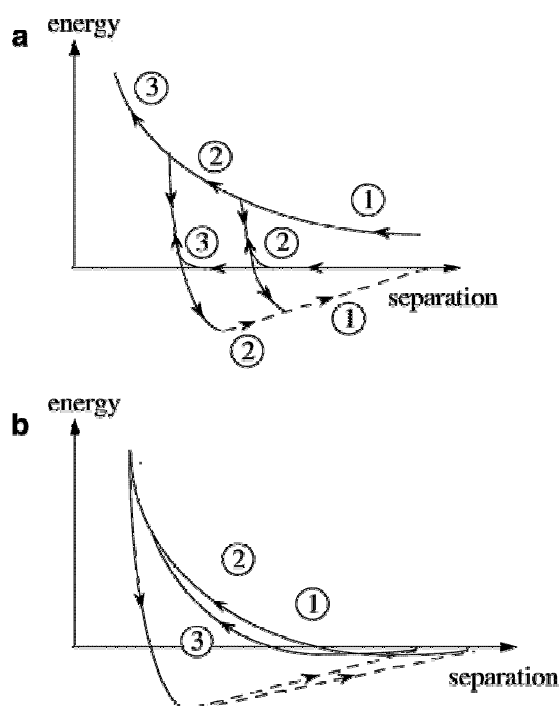
## 2. Surfaces : Mesures directes de forces de surface et dynamique des chaînes

### 2.1 Etude de films de polyélectrolytes

[P04-ACL-019, P05-ACL-011]

Il a été suggéré que le mécanisme de construction couche par couche (LBL) de films de polyélectrolytes résulte de la diffusion d'au moins un des deux polyélectrolytes à l'intérieur de la multicouche. Nous avons étudié par mesure directe de force comment des polyélectrolytes en configuration de multicouches interagissent. Les films de multicouches sont formés par déposition successive et alternée de polycations (poly-L-lysine, PLL) et de polyanions (acide poly-L-glutamique, PGA). Ce système a été choisi, dans le cadre d'une collaboration avec P. Schaaf de l'I.C.S. et l'équipe de J.-C. Voegel de l'INSERM à Strasbourg, car il conduit à une croissance de film particulière : la masse et l'épaisseur de ces films croissent exponentiellement avec le nombre de paires de couches déposées. La réponse mécanique du film sous des contraintes de compression a permis de fournir des informations relatives à la structure sous-jacente du film et donc à son mécanisme de construction en couches. Les propriétés de ces films ont d'abord été optimisées : homogénéité, rugosité, organisation des différentes couches, adhésion entre couches successives et avec le substrat, nature des interactions (de double couche électrique, caractère stérique, etc). Les observations en mesure directe de force (SFA)

révèlent qu'à grandes séparations, une attraction de faible amplitude mais de longue portée est présente, voir figure 6. Cette attraction est remplacée par une répulsion lorsque les multicouches s'interpénètrent au fur et à mesure que la séparation entre les surfaces est réduite. L'interaction répulsive a un profil exponentiel dont la longueur de décroissance, bien supérieure à la longueur d'écrantage électrostatique de Debye à ces fortes salinités, peut s'analyser dans un modèle voisin de celui qui a été proposé par Alexander et de Gennes pour des chaînes greffées à des surfaces. À très forte compression des films, la répulsion exponentielle est remplacée par une interaction de type stérique. Nous avons aussi étudié les comportements adhésifs et d'hystérèse dans les profils de force-distance. Les différents régimes qui apparaissent peuvent être reliés à la structure des films et à la formation de complexes entre chaînes de polyélectrolytes de charge opposée.



**Figure 7.** Représentation schématique de courbes de force pendant des cycles consécutifs de compression et séparation. a) PAH/PSS, film à croissance linéaire et b) PLL/PGA, film à croissance exponentielle.

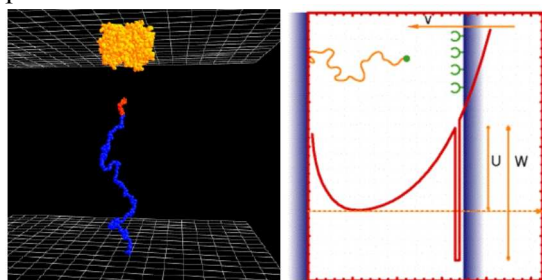
Les études ont continué sur les interactions entre films multicouches de charge similaire ou de charge opposée, et sur le comportement des films à croissance linéaire, où il y a absence de diffusion interne des chaînes de polyélectrolytes. Le système polyallylamine (PAH) / polystyrene sulfonate (PSS) a ainsi été étudié (figure 7). Lorsque les deux surfaces du SFA recouvertes de multicouches s'approchent, une séparation seuil est atteinte au-dessous de laquelle une répulsion prend naissance, jusqu'à ce qu'elles deviennent pratiquement incompressibles. Des cycles successifs de charge – décharge des films montrent qu'une fois comprimés les films

restent dans leur état de compression. Ceci indique que les multicouches apparaissent dans un état gelé et se comportent comme des verres. De plus la déformation structurale des films sous contrainte ne concerne que leurs parties externes et non pas leur cœur.

## 2.2 Dynamique des polymères aux interfaces et adhésion

[P03-ACL-102, P04-ACL-107, P04-ACL-108, P06-ACL-118]

La maîtrise des phénomènes de bio-reconnaissance et de bio-adhésion dépend de façon cruciale de notre capacité à comprendre la relation entre la structure moléculaire des couples ligand récepteur et la portée de leur interaction, ainsi que de la possibilité de connaître le temps nécessaire pour qu'une connexion s'établisse. Nous avons depuis plusieurs années développé des outils conceptuels dans le cadre de la théorie de réaction-diffusion pour expliciter et prévoir le rôle joué par les espaceurs polymères ou la dynamique colloïdale dans la cinétique de l'adhésion spécifique. Nous poursuivons des collaborations avec plusieurs équipes expérimentales du domaine.

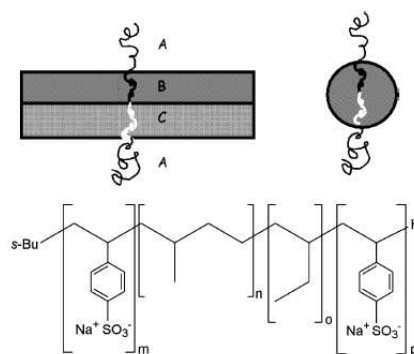


**Figure 8.** Adhésion spécifique entre deux surfaces, par pontage impliquant un récepteur et un ligand attaché à un polymère greffé.

Le pontage entre des particules colloïdales peut conduire à la formation d'agrégats fractals. Dans les théories traditionnelles de formation d'agrégats par réaction limitée par la diffusion (DLA), on considère des agrégats rigides. Motivées par des expériences récentes sur des solutions de guar, un polymère naturel qui s'agrège en solution, nous avons étudié les effets de flexibilité dans les connexions entre les différentes particules. Curieusement, deux effets contraires s'annulent dans ce cas, les agrégats résultants sont très similaires aux structures DLA. En effet, la flexibilité n'induit pas un effondrement partiel de la structure, car des effets de volume exclu, typiques des architectures très branchées conduisent à un gonflement qui rappelle par exemple celui des étoiles polymère.

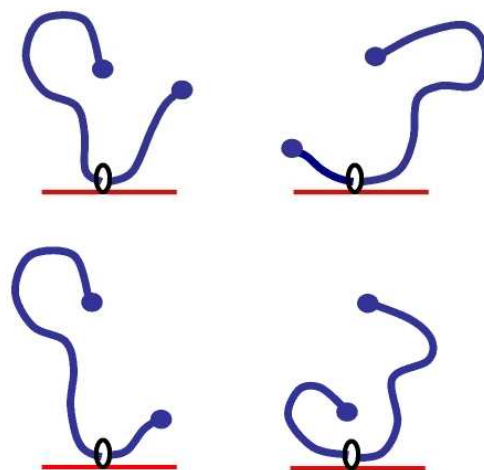
[P05-ACL-036, P05-ACL-040, P05-ACL-041, P06-ACL-076, P06-ACL-106]

Nous menons une activité théorique importante dans le domaine de l'auto-assemblage. En effet, nous poursuivons notre activité de compréhension des phénomènes d'auto-association de copolymères diblocs. Nous associons aussi notre expertise théorique et le savoir faire d'équipes expérimentales pour la conception de nouvelles structures de macrotensioactifs. Nous avons, en particulier collaboré avec une équipe de Berkeley en Californie pour la synthèse puis la caractérisation d'une architecture originale de copolymère tetrabloc représentée sur la figure 9, qui a la potentialité de s'agréger sous la forme de structures planes. Nous pensons aussi que des molécules de cette famille d'architectures peuvent mener à la formation de vésicules spontanées en solution.



**Figure 9.** Architecture d'une chaîne copolymère tetrabloc. L'architecture a été optimisée de façon à conduire à des objets auto-assemblés plans.

Plus récemment, nous avons aussi étudié théoriquement des nouvelles structures interfaciales qui se forment lorsque le point de greffage d'une chaîne polymère sur la surface permet le glissement de la chaîne dans le greffon (figure 10). Ceci peut être obtenu en combinant des cyclodextrines et des polymères fonctionnalisés par des molécules bouchon.



**Figure 10.** a) gauche : schéma de greffage de polymères glissants. b) droite : architecture de la chaîne copolymère tetrabloc.



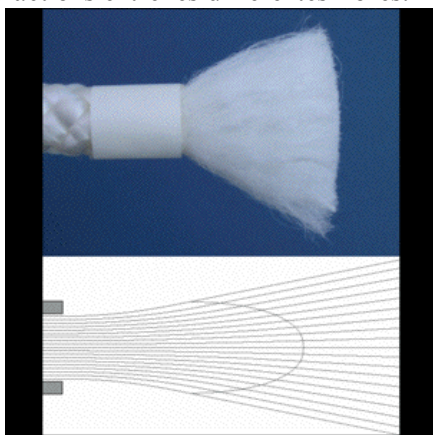
### 3. Systèmes hors-équilibre : formes et propriétés mécanique.

Les propriétés volumiques des polymères sont aujourd'hui relativement bien comprises, même si des efforts restent à faire par exemple dans le domaine des systèmes vitreux ou des polymères chargés. Les propriétés des polymères aux interfaces sont plus mystérieuses. On peut penser à des interfaces solides (dynamiques des brosses, mécanisme de frictions, dynamique des films minces...) mais aussi à des surfaces où interfaces *molles* (micelles, membranes). Notre approche de ces problèmes combine à la fois une démarche expérimentale et un important effort théorique.

#### 3.1 Mécaniques d'un faisceau de fibres

[P03-ACL-056]

Depuis quelques années, les physiciens s'intéressent aux propriétés mécaniques - module de compression, module de Poisson - ou dynamiques de systèmes non thermalisés présentant un désordre de forme ou un désordre topologique comme dans les milieux granulaires. Nous nous sommes intéressés aux systèmes denses de fibres, que l'on retrouve dans de nombreux objets naturels tels les cheveux ou le coton, ou synthétiques comme les cordes (voir figure 11) ou les matériaux isolants. Leurs propriétés macroscopiques dépendent a priori des caractéristiques intrinsèques des fibres qui les constituent. Néanmoins, pour pouvoir prédire le comportement mécanique ou dynamique de ces systèmes, il est nécessaire de prendre en compte les interactions entre les différentes fibres.



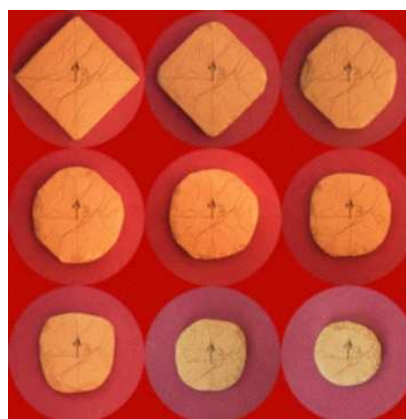
**Figure 11.** Haut : cône d'expansion du bout d'une corde. Bas : trajectoire moyenne calculée des fibres.

Nous avons proposé un calcul du module de compressibilité d'un système dense de fibres macroscopiques, où le rôle de la température est joué par un désordre de courbure spontanée distribuée le long des fibres. Cette étude des interactions dans les systèmes denses de fibres élastiques macroscopiques nous a permis de déterminer le module de compression  $B$  de ces faisceaux. Elle ouvre un certain nombre de perspectives pour des travaux futurs.

#### 3.2 Formation de galets

[P06-ACL-075, P07-ACL-052]

Comme chacun sait, les galets sont tous à peu près plats et ronds, alors qu'ils résultent d'une érosion de cailloux ou de coquillages de formes initiales très diverses. Mais peut-on aller au-delà de cette simple constatation ? Si les premières tentatives remontent à Aristote, aucun modèle physique n'est parvenu jusqu'à présent à expliquer de façon quantitative la forme d'un galet. Inspirés par nos travaux d'analyse de forme d'objets mous, nous venons d'ouvrir une voie prometteuse en proposant une nouvelle façon de caractériser la forme d'un galet et en démontrant sa pertinence par des expériences simples. Dans le passé, les galets ont souvent été décrits au moyen de rapports d'aspect - par exemple un rapport entre un grand axe et un petit axe. Nous proposons une mesure de type statistique faisant intervenir une grandeur microscopique directement concernée par l'érosion : la courbure en chaque point du périmètre d'un galet. Plus précisément, notre descripteur de forme est la fonction  $f(C)$  qui, à chaque valeur  $C$  de la courbure, associe la fraction du périmètre du galet dont les points ont une courbure inférieure à  $C$ .



**Figure 12.** Evolution de la forme d'érosion d'un carré plat. Toutes les formes sont différentes, mais elles partagent une distribution de courbures commune.

La dérivée de cette fonction  $f$  n'est autre que la loi de distribution statistique des valeurs de la courbure pour le contour considéré. Nous avons montré lors d'expériences d'érosion en laboratoire que cette distribution tend vers une forme stationnaire au cours du processus d'érosion (voir figure 12), elle est aussi indépendante des formes initiales. Ce travail a eu un écho important dans la presse française et internationale.

### 3.3 Croissance de microtubules

[P07-ACL-053]

Dans un domaine plus proche des objets d'intérêt biologique, nous avons aussi étudié la croissance de microtubules, et en particulier la naissance spontanée de phases orientées (figure 13). Nous avons en effet montré que, contrairement aux systèmes nématiques habituels, où l'ordre est un état d'équilibre gouverné par les interactions de volume exclu, l'ordre est ici engendré par la dynamique de croissance et décroissance des microtubules.

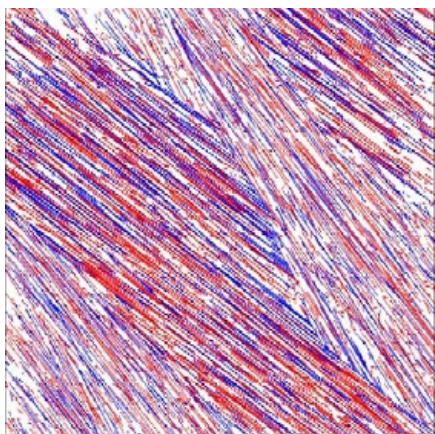


Figure 13. Ordre nématique dans un système de microtubules, obtenu par simulation numérique. Les deux couleurs indiquent directions de croissance vers le haut et vers le bas.

## 4. Projets

Les travaux et découvertes scientifiques présentés dans les paragraphes précédents reflètent bien l'identité du groupe de recherche M<sup>3</sup>, qui est bâtie non seulement sur nos compétences et intérêts, mais résulte aussi d'une réflexion stratégique sur les projets qu'il nous paraît important de développer dans les années à venir. Dans les prochains paragraphes, nous esquissons les lignes directrices de ces projets sans toutefois les détailler. Plus d'informations sur certains projets en cours ou programmés à court terme peuvent être obtenues sur le portail du groupe.

En ce qui concerne les bicouches de phospholipides nous voulons comprendre comment provoquer et contrôler les déformations, changements topologiques ou ruptures d'une membrane, de façon à pouvoir induire sur des zones localisées le transport de matière d'un côté à l'autre de la membrane. Les phospholipides étant les constituants principaux des membranes cellulaires, ce contrôle est un enjeu important par exemple pour la conception de biocapteurs ou encore dans le domaine pharmaceutique, lorsqu'il s'agit d'encapsuler des doses contrôlées de molécules actives et de les relarguer de façon

ciblée à des fins thérapeutiques. Nous nous intéressons plus particulièrement aux problématiques physiques associées à ces enjeux biologiques ou biotechnologiques, c'est-à-dire aux mécanismes mis en jeu aux différentes échelles caractéristiques du système : l'échelle moléculaire, celle de la membrane, celle de la contrainte, et à leur couplage. Un projet franco-brésilien impliquant notre équipe et des collègues chimistes et physiciens de l'Université de São Paulo est en cours, il exploite ces idées en couplant les potentialités de l'action photo-oxydative de certaines molécules et la structuration membranaire en petits domaines par séparation de phase. Le projet ANR PNANO SLIDTETHERLIG porté par le groupe M<sup>3</sup> est aussi en cours de démarrage, il vise à concevoir, synthétiser et caractériser une nouvelle famille d'objets pour l'assemblage par biorecognition de dispositifs nanotechnologiques. Les résultats de ce projet conduiront en pratique à la possibilité d'ajuster la cinétique de pontage et de contrôler finement la portée des forces d'interaction entre des surfaces portant ce nouveau type de paire ligand-récepteur. On espère réaliser ainsi une brique biotechnologique pour l'élaboration de nouvelles surfaces nanostructurées et pour l'autoassemblage d'un nouveau vecteur liposome.

La collaboration que nous avons démarrée avec l'équipe du professeur Maret à l'Université de Constance, dans le cadre du collège doctoral européen « Matière Molle », nous a en pratique permis de développer un certain nombre de systèmes basés sur les tapis d'ADN, de surfaces sur lesquelles on greffe par un bout ces longs polymères d'origine biologique. Nous pouvons ainsi étudier la molécule d'ADN elle-même sous étirement ou confinement, ou les effets de son interaction avec des membranes de phospholipides. Un développement technologique important en cours dans le groupe permettra à terme par exemple d'identifier le changement de structure qui résulte de l'étirement de la molécule d'ADN où l'orientation des paires de bases est fortement modifiée par rapport à l'axe de la double hélice. L'approche proposée consiste à construire un peigne de molécules d'ADN toutes parallèles les unes aux autres entre les deux surfaces hémi-cylindriques du SFA. Les taux de couverture obtenus sont de l'ordre de 0.2 et 0.3 molécules/ $\mu\text{m}^2$ . Ces molécules d'ADN, sélectivement attachées par leurs extrémités aux surfaces, sont progressivement étirées, et la force résultante est enregistrée en fonction de la séparation des surfaces. Le degré d'orientation des bases peut être déterminé par diffraction de rayons X par un micro-faisceau perpendiculaire au peigne de molécules, grâce au couplage SFA – rayons X actuellement en développement.

Notre activité théorique a une forte composante de compréhension de phénomènes irréversibles ou de l'évolution de systèmes hors-équilibre. Ainsi, nous poursuivons nos travaux pour la compréhension des aspects dynamiques de l'adhésion spécifique, domaine dans lequel nous avons une compétence reconnue, et qui fait l'objet de plusieurs collaborations en cours, dont un projet avec un groupe de la Corée du Sud. Les efforts à court terme porteront sur l'adaptation aux phénomènes d'adhésion spécifique membranaire des techniques de réaction-diffusion que nous avons utilisées avec succès dans d'autres

domaines. Il s'agit ici d'un problème inspiré directement par l'interaction quotidienne entre la théorie et les expériences dans notre groupe. Nous poursuivons aussi nos efforts d'évolution de formes dans des systèmes non thermalisés. Nos compétences en analyse de formes nous avait en particulier conduit à initier une réflexion sur l'origine des formes d'érosion, telles celles des galets. Ces travaux ont eu un retentissement international très important, et nous collaborons actuellement avec plusieurs équipes aux Etats-Unis, en Allemagne et au Brésil pour le développement de cette activité.

# *Mécanique Physique des Polymères Solides*

**Responsable : Robert Schirrer**

## **Chercheurs et enseignants-chercheurs**

Christophe Fond	PR	
Christian Gauthier	PR	
Robert Schirrer	DR	
Sandrine Braymand	MC	partie le 1/06/2005
Vincent Le Houerou	MC	depuis le 01/09/2006
Hervé Pelletier	MC	délégation CNRS 01/09/200606
Katerina Vysochina	MC	depuis le 01/09/2006

## **ITA – IATOS**

Damien Favier	AI
---------------	----

## **Non permanents**

### **Post-docs**

Sébastien Lafaye	ATER	10 mois	2002/2003
Vincent Le Houerou	ATER	11 mois	2004/2005

### **Visiteurs**

Ahmed Bennaceur		1 mois	2005
-----------------	--	--------	------

### **Thésards**

Ibrahim Demirci	bourse Région	Soutenance 30/11/2004
Olivier Bondil	CIFRE	Soutenance 19/09/2006
Eric Charrault	MESR	début 01/10/2004
Mohamad Alchikh	bourse syrienne	début 01/10/2005
Thibaud Chatel	MESR	début 01/10/2006
Mathieu Solar	Région	début 01/10/2006
Guillaume Boisot	CIFRE	début 01/09/2006
Mansha Muhamad	Financement Pakistanais	début 01/10/2007



De 2003 à 2007, l'activité de l'équipe « mécanique physique des polymères » se concentre sur 3 thèmes dont les titres génériques sont : i) *Transition entre ruptures ductiles et fragiles*, ii) *Frottement et rayure des surfaces de polymères* iii) *Contact entre surfaces de matière molle*. En filigrane on trouvera en plus dans chacun de ces thèmes une recherche en *simulation numérique*

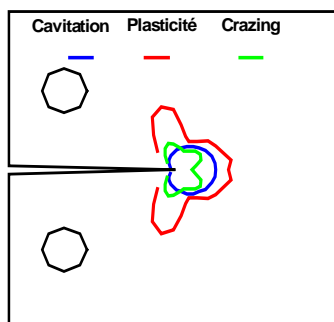
## 1. Transition Ductile-Fragile :

(P03-ACL-062, P04-ACL-018, P04-ACT-005.)

Tous les polymères à usage structural, quelle que soit l'optimisation de leur microstructure, ont la particularité de voir leurs propriétés d'endommagement et de rupture se dégrader considérablement en dessous d'une température particulière, appelée température de transition ductile-fragile. Il est très difficile de quantifier l'ensemble des mécanismes qui accompagnent la création de nouvelles surfaces par rupture dans des polymères résistants au choc. En effet les microstructures de ces matériaux optimisés sont toujours très complexes. Nos travaux réalisés ces dernières années ont tenté d'établir *un changement d'échelle complet pour décrire la globalité des mécanismes, du microstructural au macroscopique en sommet de fissure*.

Pour le PMMA renforcé au choc la microstructure a 3 niveaux : des particules à cœur dur (PMMA) enrobées d'élastomère, le tout noyé dans une matrice (PMMA). L'élastomère cavite sous l'effet des déformations et la matrice subit de la plasticité.

La figure suivante montre les limites des zones endommagées par chacun des trois mécanismes plasticité, cavitation, craquelure. Ces limites d'endommagement sont le résultat d'une *modélisation mixte analytique et numérique* (en mécanique des milieux continus) remontant toutes les échelles dimensionnelles de la couche élastomère (10 nm) à la taille centimétrique de l'échantillon. Elle montre que pour le cas particulier du matériau modélisé la plasticité est le mécanisme le plus envahissant



Ce calcul a été réalisé à partir de trois critères d'endommagement réalistes. Le degré d'envahissement (en surface normée) des trois mécanismes d'endommagement représentés sur la figure précédente permet de déduire la *température de transition ductile-fragile* qui correspond au point de croisement entre craquelure et plasticité. La comparaison de ces prédictions avec l'expérience est très satisfaisante

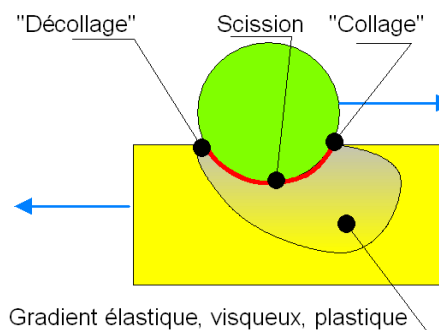
## 2. Le coefficient de frottement vrai

(P05-ACL-035, P06-ACL-041, P06-ACL-128)

### a) Le frottement local :

Le coefficient de frottement apparent (Force tangentielle / Force normale) est toujours la résultante d'une contrainte de scission interfaciale (propriété surfacique) et d'une contrainte d'écoulement de la vague d'étrave qui précède le frotteur (propriété volumique).

Les divers mécanismes en friction sont les suivants : un gradient de déformation viscoélastique-viscoplastique envahissant le matériau dans un volume du même ordre de grandeur que l'enfoncement, un « collage » à l'avant du frotteur, un décollement à l'arrière, et une scission à l'interface. La *scission est une propriété de surface*, contrairement au gradient en profondeur qui est une propriété volumique.

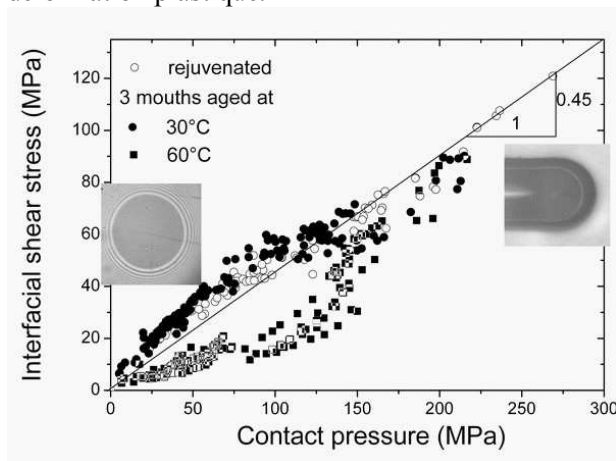


Dans les polymères, la part surfacique peut-être plus ou moins masquée par la part volumique. Un *travail théorique* important a été réalisé pour déconvoluer ces deux grandeurs à partir de mesures de coefficient de frottement apparent, afin de déterminer la véritable *propriété surfacique* débarrassée de la composante volumique. Les lignes d'écoulement du solide autour du frotteur ont été modélisées pour en extraire l'intégrale de la contrainte de scission locale, donc le *coefficient de frottement local vrai*. Cela permet de constater que cette grandeur purement surfacique ne suit pas exactement les mêmes lois de dépendance en vitesse et en température que les propriétés volumiques. On note par exemple que le pic d'absorption (en fonction de la température) de cette propriété

interfaciale n'est pas confondu avec celui du frottement apparent.

**b) la recouvrance structurale de la surface**

Tout comme les autres propriétés mécaniques, nous avons constaté (et c'est une « première ») que le coefficient de frottement vrai local dépend de la *recouvrance structurale* (vieillessement physique). On sait que cette recouvrance structurale est annulée par la déformation plastique (rajeunissement), et on se heurte à cette situation paradoxale qui fait que le coefficient de frottement est sensible à la recouvrance structurale mais aussi qu'il peut annuler cette recouvrance si la pression locale est suffisante pour générer une déformation plastique.



Un échantillon vieilli 3 mois à 100°C a un coefficient de frottement (contrainte de cisaillement sur pression de contact) à faible pression plus faible que le même échantillon rajeuni. Aux fortes pressions, la rayure « rajeunit » le polymère et la recouvrance structurale du vieillissement est annulée.

**3. Rayure et endommagement de la surface :**

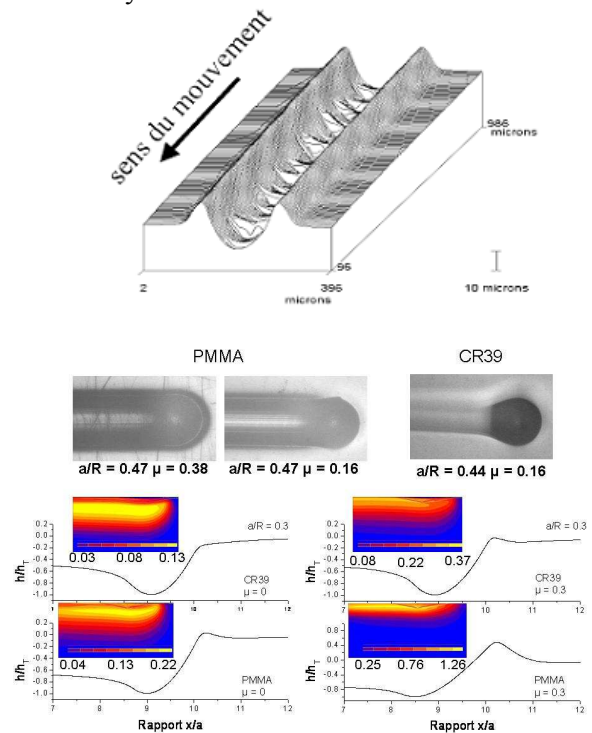
(P05-ACL-034, P05-ACL-114, P06-ACL-040, P06-ACL-042, P06-ACL-129, P06-OS-007)  
 Contrats 501563, 501589, 501595, 501608, 501636

Lorsque le frottement est effectué avec suffisamment de pression locale, la surface est rayée, voire endommagée plus brutalement encore par des fissures. Ce problème très concret conduit à imaginer des stratégies pour améliorer les polymères qui sont peu performants dans ce domaine. Avant même de comprendre le fonctionnement des revêtements anti-rayure, il faut analyser l'endommagement des surfaces nues.

**Polymères nus :**

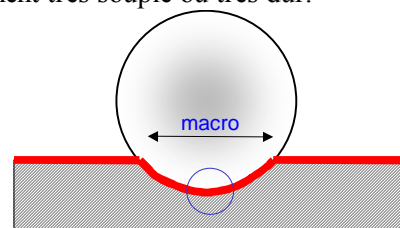
Grâce à l'examen du comportement de plusieurs polymères ayant un comportement de rupture volumique différent (bande de cisaillement,

craquelure, rupture), on a pu montrer que *le comportement d'endommagement surfacique est piloté par le comportement volumique avec un champ de contrainte qui lui-même dépend du coefficient de frottement vrai*. Les champs de contrainte et déformation sous le contact ont été analysés par éléments finis et mis en correspondance avec les endommagements expérimentaux. Ces observations et modèles numériques ont permis de corriger quelques « idées reçues » couramment admises mais infondées concernant le lieu d'apparition des endommagements qui sont variables en fonction du polymère. La figure ci-dessous illustre un profil expérimental d'endommagement par une rayure sur du PMMA et un profil de contrainte obtenu par simulation numérique dans le volume sous la rayure.



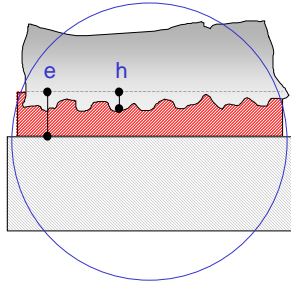
**Polymères revêtus :**

Grâce à un *revêtement anti-rayure* on peut améliorer notablement le comportement de la surface. Le mode d'action d'un tel revêtement n'est pas simple, car on peut arriver à un bon résultat de diverses manières, en diminuant le coefficient de frottement, en augmentant le seuil de déformation élastique, en choisissant un revêtement très souple ou très dur.

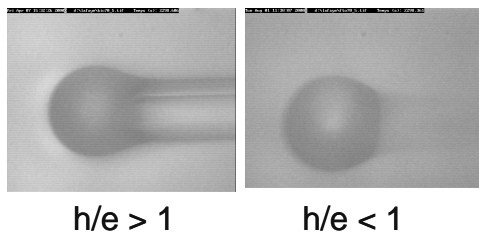


A l'échelle macroscopique, une couche mince par rapport à l'indentateur frottant, ne peut pas en

principe changer le champ moyen des déformations et contraintes dans le substrat. On a pu montrer que l'un des paramètres importants est le rapport entre la rugosité ( $h$ ) du frotteur et l'épaisseur ( $e$ ) de la couche anti-rayure indépendamment des ses autres propriétés mécaniques. Il en découle que la couche antirayure doit être épaisse par rapport à la rugosité du frotteur et que sa limite élastique de déformation doit être aussi élevée que possible. Dans ces conditions, une mince couche antirayure va avoir un effet sur le champ moyen et protéger le substrat même si le frotteur est grand par rapport à la couche.



Si l'action de la rugosité du frotteur est confinée dans la couche anti-rayure, le substrat peut ne pas subir pas de déformation irréversible et relaxe le champ moyen après passage du frotteur comme le montre les clichés ci-dessous.

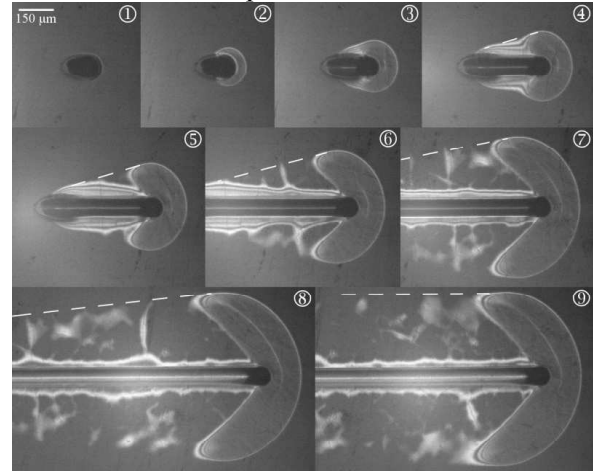


#### Rupture de la couche protectrice :

Trois principaux mécanismes d'endommagement ont été observés selon la température, l'influence de la vitesse de rayage apparaissant négligeable pour la gamme considérée. Ces mécanismes sont caractérisés par l'ordre d'apparition des deux phénomènes de rupture principaux en fonction de la température : *rupture interfaciale* (cloquage) et/ou *rupture du film* (conduisant à l'écaillage final). Dans certains cas simples, le phénomène de cloquage adopte une géométrie baptisée de « croissant » comme illustré sur la figure suivante.

Nous avons suivi l'évolution de l'aire délaminiée pendant ce cloquage. Après l'apparition du cloquage qui intervient par amorçage d'une fissure interfaciale, la croissance de l'aire délaminiée suit d'abord un état transitoire où la cloque croît, puis un état stationnaire où la cloque se propage de manière stable aux grands déplacements. Un modèle par bilan d'énergie global du cloquage du film durant les tests de rayage est en cours de réalisation, tenant compte de la contribution de chaque phénomène en jeu :

plasticité dans le substrat, perte dans le frottement, élasticité emmagasinée dans le matériau, rupture interfaciale. A terme, il doit permettre de déterminer l'adhésion interfaciale du système, paramètre clé du problème, au travers du test de rayure qui constitue un essai proche des sollicitations subies par le matériau durant sa vie.



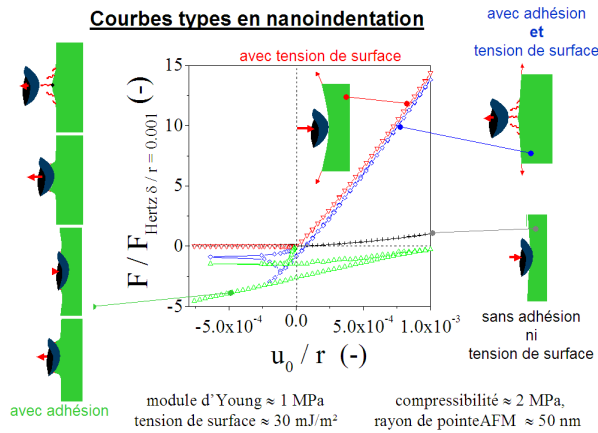
#### 4. Modélisation numérique moléculaire et analyse en mécanique des milieux continus

La modélisation moléculaire des propriétés mécaniques (développée à l'ICS dans l'équipe « théorie ») est maintenant capable de prendre en compte des volumes de matière suffisamment grands pour se rapprocher des plus petits volumes élémentaires représentatifs de la mécanique des milieux continus. Nous avons l'ambition d'établir un pont entre la modélisation numérique en mécanique des milieux continus (MMC) et la simulation numérique en dynamique moléculaire (DM).

Pour qu'ils restent valables, il faut intégrer aux modèles de la MMC des forces de surface telle que la tension de surface ou l'adhésion. La confrontation avec la dynamique moléculaire permet de préciser le domaine de validité de ces approches MMC ainsi qu'une possibilité de complément, voire de prolongement, d'une vision par une autre. Parmi les domaines présentant des applications on peut citer, par exemple, la formation des cavités, des bandes de cisaillement, l'adhésion, le frottement, la rupture aux interfaces asymétrique ou la nanoindentation. Dans certains cas, la MMC ne sait pas traiter convenablement les mécanismes liés à une singularité, dans d'autres la DM nécessite de connaître des conditions aux limites liées au comportement moyen, éventuellement non linéaire, de la matière environnante. Enfin, le problème de la notion de volume élémentaire représentatif peut être revisité selon que l'on étudie un comportement moyen ou une localisation des déformations.



La figure montre un exemple typique de l'apport de la MMC à la compréhension d'une courbe relevée en nanoindentation.



## 5. Contact en surfaces de matière molle

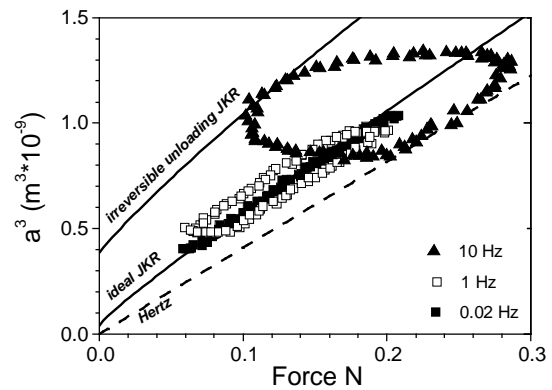
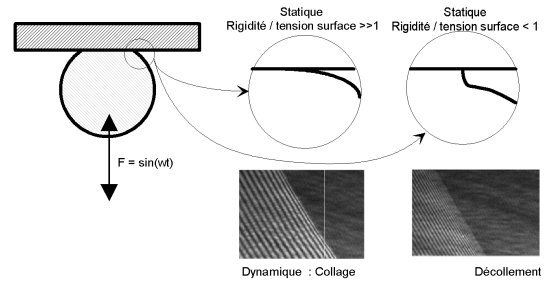
(thèse E. Charrault, fin 2007 )  
(C-322, C-334, C390, C391 + soumissions 2007 J. Polymer Sci. & Langmuir)  
Participation GDR 2796 "Dynamique interfaciale sous contrainte mécanique"

Les propriétés mécaniques *apparentes* des surfaces sont une combinaison de diverses *propriétés volumiques et de surface*. Selon la nature du polymère (matière molle ou dure), l'une ou l'autre des composantes est parfois négligeable. Or dans le cas de matière molle, aucune d'entre elle n'est négligeable, et c'est donc le cas le plus compliqué. Nous allons donc explorer l'influence des divers paramètres *adhésion, frottement et viscoélasticité* dans ce cas complexe où ils doivent tous être pris en compte.

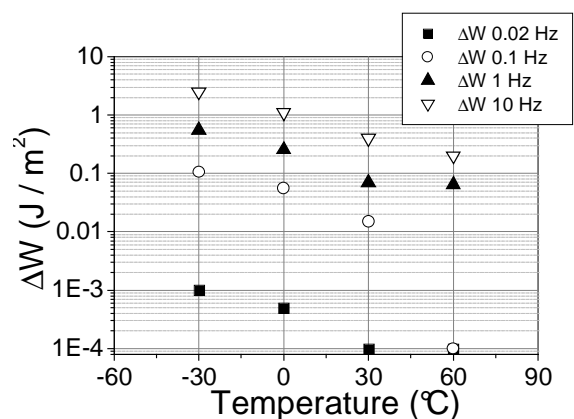


Pour cela nous avons réalisé un appareil « JKR », du nom des 3 inventeurs d'une des modélisations de cette propriété. Notre « JKR » est *dynamique*, fonctionne de  $-70$  à  $+120^\circ\text{C}$ , en environnement gazeux contrôlé, et à des vitesses de sollicitation de 0 à 30 Hz. C'est un inédit expérimental.

On peut suivre le diamètre du contact « a » et le profil interférométrique de détachement d'une sphère qui entre en contact dynamique avec une surface plane, l'une au moins ou les deux étant en matière molle.



Un tel instrument permet l'investigation du *contact dynamique* entre une surface molle et rigide ainsi qu'en deux surfaces molles. On peut ainsi « voir » l'effet considérable de la fréquence de sollicitation sur les *interactions d'adhésion interfaciale* entre deux surfaces de PDMS. Nous avons examiné en détail la signification physique et l'analyse mécanique de ce que l'instrument mesure, et les effets d'un traitement hydrophile et hydrophobe des surfaces en contact. On peut en déduire par exemple un comportement détaillé de l'*énergie de contact*  $\Delta W$  entre les deux surfaces.



## 6. Projets :

### **Cavitation, endommagement et rupture :**

Le premier objectif est le passage de l'étude des polymères modèles « simples » à 2 phases (tels le PMMA choc) à celle des polymères de microstructure compliquée, comme les semi cristallins. Le saut qualitatif à effectuer pour la modélisation et la physique est considérable. En effet, dans un semi cristallin il y a coexistence d'au moins 3 phases (cristalline, amorphe, et renforts), chacune d'entre elle ayant en plus une sous structure. Cela crée des difficultés instrumentales (comment savoir à quelle phase attribuer l'endommagement) et également des difficultés théoriques (les phases ont des formes aléatoires et des propriétés souvent anisotropes). D'autre part, l'analyse de l'endommagement, même dans les polymères modèles, est compliquée pour une expérience au cours de laquelle on étire l'échantillon : deux paramètres varient simultanément (la déformation locale et la contrainte locale) et par conséquent la cinétique de cavitation est difficile à modéliser.

Enfin, l'effort sera poursuivi pour appliquer à des phénomènes expérimentaux connus à la fois une modélisation moléculaire et une modélisation en mécanique des milieux continus pour faire converger ces deux points de vue d'une même réalité.

### **Mécanique des surfaces, frottement, rayure :**

Ce thème est récent et beaucoup reste à faire. Cependant la compréhension des mécanismes mécaniques des surfaces nues exprimés par rapport aux propriétés massiques du matériaux est déjà assez claire suite à nos travaux, au moins qualitativement. Les projets en mécanique des surfaces sont de trois ordres :

#### *a) Techniques expérimentales :*

-La spectrométrie mécanique de surface est utilisée par les chercheurs en indentation normale au plan avec beaucoup d'intérêt pour l'analyse des propriétés de surface. De la même manière, la spectrométrie de surface analysée tangentiellement au plan doit être développée et notre prototype doit être modifié en conséquence. Cette méthode est pour le moment très peu utilisée. On peut espérer obtenir ainsi des informations originales sur les propriétés mécaniques de cisaillement des surfaces revêtues de couches minces.

-L'achat programmé d'un nanoindenteur adapté aux polymères rigides, (dont le module est bien plus faible que celui des aciers pour lesquels les

nanoindenteurs sont faits). Ce nanoindenteur devra être instrumenté spécifiquement (par le laboratoire) pour la spectrométrie tangentielle, la mesure du coefficient de Poisson local, et pour le nano-rayage dynamique sur une large gamme de température.

#### *b) Compréhension amont :*

-On a vu que la rugosité du frotteur joue un grand rôle dans la recouvrance des rayures. Mais une question fondamentale se pose : à partir de quelle valeur de rugosité celle-ci devient-elle inopérante ? On sait que cette valeur existe, mais elle est mal connue et pas du tout comprise. Elle introduit une sorte de longueur interne propre au matériau, probablement une combinaison de rayon de courbure de la rugosité, tension de surface du polymère, de module l'élasticité et de seuil de plasticité.

-On a vu aussi que la recouvrance structurale du polymère affecte beaucoup plus violemment le coefficient de frottement vrai qu'elle n'affecte le module d'élasticité ou le seuil de plasticité. Cela se conçoit aisément dans la mesure où les molécules en surface (le frottement) sont plus libres de retourner à l'état structural de base en surface. Mais rien n'est clairement compris. Il faudra des mesures fines, de la modélisation mécanique et de la modélisation moléculaire.

-Comprendre pourquoi le coefficient de frottement local vrai (ou scission interfaciale) est étrangement non linéaire pour des très petites pressions de contact. Cela a été observé (mais pas étudié) par un laboratoire Australien, et nous avons aussi noté cela sans pouvoir donner d'explication.

-L'effet d'une nano-structuration des surfaces sur le coefficient de frottement est un domaine presque vierge que nous projetons d'explorer, grâce aux capacités de création de ces surfaces disponibles à l'ICS.

#### *c) Applications et débouchés pratique*

-La modélisation en mécanique des milieux continus des propriétés de rayure doit être développée fortement aussi bien dans le cas des surfaces nues que dans le cas des surfaces revêtues de couches anti-rayure. En particulier, il faut développer des codes capables de supporter des lois de comportement réalistes, non linéaires, viscoélastiques, viscoplastiques.

-Les mécanismes de rupture des surfaces nues rayée, ou du revêtement anti-rayure, ou de l'interface substrat-revêtement doivent être élucidés et modélisés proprement, en analytique ou numérique.

-Enfin, cette connaissance doit déboucher sur la mise au point ou du moins sur des recommandations pour obtenir des surfaces de

polymères peu sensibles à la rayure ou capables de cicatriser une rayure en un temps assez court.

### **Contact dynamique entre surfaces de matière molle :**

Nous en sommes au point de départ de l'étude mécanique et physique de cette question. L'appareil de mesure « JKR dynamique » est tout juste en fin de mise au point, et tout reste à faire du point de vue des mesures et modélisation. Le champ d'application est infini, de l'écran d'ordinateur tactile, aux relations psychosensorielles du toucher, à l'anti-rayure élastomère cicatrisant ....

Sur le plan conceptuel on étudiera prioritairement :

- a) La modélisation difficile à mi-chemin entre les 2 cas extrêmes : celui des forces de surfaces dominantes et celui lorsqu'elles sont négligeables par rapport aux autres forces en jeu dans le contact.
- b) Le contact dynamique lorsque l'on change la nature hydrophobe ou hydrophile des surfaces.
- c) L'effet de la micro ou nano structuration de la surface
- d) La relation entre le contact dynamique normal et le coefficient de frottement dynamique tangentiel





# *Morphogenèse de Polymères et Matériaux Moléculaires*

## **Responsable Annette Thierry**

### **Chercheurs et enseignants chercheurs**

Martin Brinkmann	CR	
Jean-François Legrand	PR	depuis le 01/09/2004
Bernard Lotz	DR Emérite	depuis le 01/09/2004
Annette Thierry	CR	
Jean-Claude Wittmann	DR	jusqu'au 31/08/2005

### **ITA – IATOS**

Marc Schmutz	IR
Christine Straupé	IE

### **Non-permanents**

#### **Post-docs**

Annamaria Buono	gvt italien	7 mois	2003
Sirapat Pratontep	contrat européen	16 mois	2003/2004
Jr-jeng Ruan	contrat industriel	24 mois	2003/2005
Francesca Morale	contrat européen	6 mois	2005
Giovanni Talarico	gvt italien	2 mois	2007
Youn Jung Park	gvt coréen	7 mois	2007

#### **Visiteurs**

Libero Zuppiroli	EPFL Lausanne	6 mois	2002/2003
Akiyoshi Kawaguchi	Université Ritsumeikan	4 mois	2003
Thomas Haber	Université de Graz	3 mois	2004
Daniel Alcazar	Université de Barcelone	4 mois	2005/2006

#### **Thésard**

Bruno Schmaltz	MENRT	codirection C.Mathis	soutenance 31/08/2005
Christelle Vergnat	MENRT	codirection J F. Legrand M. Brinkmann	arrivée 01/10/2006



L'activité de l'équipe « Morphogénèse de Polymères et Matériaux Moléculaires » (MPMM) s'articule autour des deux axes de recherche suivants:

- Matériaux Polymères et moléculaires de fonction (mots-clés : Polymères covalents, architectures pour l'optoélectronique, fils moléculaires)

- Systèmes moléculaires organisés (mots-clés : Auto-assemblage, Cristallisation 2D et 3D, Gels, Nanotubes, Micelles, Copolymères à bloc).

En raison de sa compétence en analyse morphologique et structurale, l'équipe participe aussi, à divers titres, aux autres axes de recherche:

1) Elle caractérise les systèmes suivants :

- Biomatériaux et systèmes d'intérêt thérapeutique (mots-clés : Vésicules)

- Chimie des polymères et catalyse (mots-clés : architectures à base de  $C_{60}$ )

2) Elle développe des substrats orientants :

- Fonctionnalisation et structuration de surfaces (mots-clés : nano-structuration).

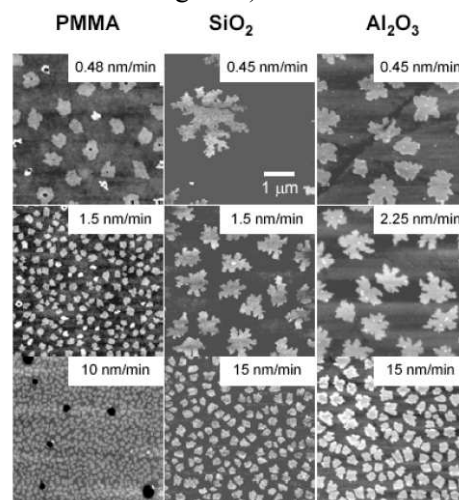
L'équipe étudie la structure et l'organisation aux échelles nano et meso-scopiques de la matière molle (polymères semi-cristallins, matériaux moléculaires, systèmes auto-assemblés et biomatériaux). La connaissance de la structure des matériaux est essentielle pour améliorer leurs propriétés et en concevoir de nouveaux. Nos travaux ont en commun une analyse à l'échelle locale grâce aux diverses microscopies (optiques (MO), électroniques (MET), à champ proche (AFM)). Cette analyse est souvent complétée par une analyse à une échelle plus globale associant des techniques de diffraction et diffusion de RX et de neutrons. L'interprétation et l'exploitation des résultats utilisent les méthodes numériques et statistiques de modélisation et d'analyse cristallographique.

## 1. Mécanismes de croissance et étude structurale de matériaux moléculaires conjugués en films minces.

L'étude de la nucléation et de la croissance de films minces de systèmes conjugués sur différents substrats (organiques ou inorganiques, cristallins ou amorphes) permet d'appréhender leurs mécanismes de formation, puis, à terme, de mieux maîtriser l'orientation des molécules et la densité de défauts dans ces films et de manière ultime à contrôler les propriétés électroniques des films.

La croissance de films de **pentacène** (PEN) est étudiée sur de nombreux substrats diélectriques (P03-ACL-019, P06-ACL-031). En régime sub-monocouche sur substrats inorganiques ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ) et sur substrat polymère (Polyméthacrylate de méthyle: PMMA et polytétrafluoroéthylène), la nucléation d'îlots de PEN est homogène et le régime de croissance corrélée (P04-ACL-068,

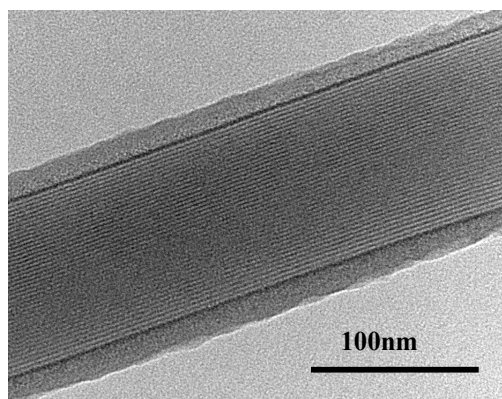
P04-ACL-074). Les différences d'énergie d'activation de la nucléation, 0.38eV et 0.76eV sur PMMA et  $SiO_2$  respectivement, révèlent les différences d'énergies de désorption du PEN (P05-ACL-091 et Figure 1).



**Figure 1:** Images topographiques en AFM d'îlots de PEN déposés à 50°C sur trois substrats à trois vitesses différentes (Épaisseur nominale du film 0.5 nm).

Ces résultats ont servi de base pour l'étude ultime des corrélations structure-propriétés de transport dans les transistors à effet de champ dans le cadre d'une collaboration étroite et suivie avec L. Zuppiroli de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (P05-ACL-022, P04-ACL-68). Les corrélations structure-propriétés ont aussi été étudiées pour différents polymorphes de la tris-(8-hydroxyquinoline) gallium (III) (P04-ACL-075), ainsi que pour les dérivés du 2,5-di-n-octyloxy-1,4-bis(styryl)styryl)benzène en collaboration avec G. Hadziioannou de l'ECPM, (P05-ACL-022).

L'orientation extrêmement complexe du **para-sexiphenyl** (PSP) déposé sur des substrats monocristallins (Mica(100), KCl(100),  $TiO_2(110)$  et  $Al(111)$ ) est étudié en collaboration avec R. Resel de l'Université technique de Graz. Le polymorphe déposé est toujours la forme  $\beta$ .



**Figure 2:** Franges du réseau cristallin (2.6nm) parallèles à l'axe d'une aiguille de PSP

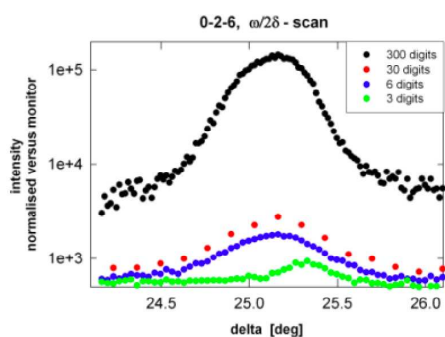
Néanmoins, plans de contact et morphologies varient selon le couple substrat-PSP considéré. Sur le mica (P03-ALC-022, P04-ALC-016) croissent des aiguilles et des nano-fibres



singulières à structure composite, trois plans de contact sont associés dans des micro-domaines d'environ 20 nm parallèles ou orthogonaux à l'axe des cristaux. Sur KCl (P05-ALC-085, P06-ALC-120) trois types d'aiguilles et des plaquettes révèlent quatre plans de contact avec une relation univoque morphologie-plan de contact. La microscopie haute résolution dévoile la qualité de certaines aiguilles parfaitement monocristallines (Figure 2)

*Ces modes complexes de croissance sont, au niveau moléculaire, les marqueurs des interactions PSP-dipôle pour le mica et PSP-cations  $K^+$  pour KCl.*

Malgré les difficultés liées au PSP (faible facteur diffusant) et au  $TiO_2$  (substrat très réactif) nous avons pu mener à bien la première expérience de croissance in-situ d'un film organique (Figure 3) sur la ligne SUV (BM32) au synchrotron à Grenoble. Les cristallites sont parfaitement formés dès la première monocouche (P06-ACL-121).



**Figure 3 :** « $\omega/2\delta$  scan » du pic (0-2-6) des cristallites de PSP déposés sur  $TiO_2$  en fonction de l'épaisseur du film mince. La largeur à mi-hauteur du pic pour la première monocouche (courbe verte) est remarquablement faible.

De même, l'orientation d'**oligothiophènes**, l' $\alpha$ - $\omega$ -dihexyl-quaterthiophène ( $\alpha$ - $\omega$ -DH4T) (P04-ACL-032, P05-ACL-084), le quaterthiophène (4T) (P03-ACL-010), le sexthiophène (6T) (P06-ACL-006) sur la silice ou sur monocristaux de phtalate acide de potassium (KAP) présente des morphologies en aiguilles et en plaquettes. Ces modes de croissance étudiés en collaboration avec A. Sassella de l'Université Bicocca de Milan et la présence de micro-macles analogues à celles qui sont observées pour PSP/GaAs, montrent que les interactions cristal-cristal prévalent sur les interactions cristal-substrat. Notons enfin que des dérivés du **squarylène**, colorants conjugués à haut potentiel technologique, ont été orientés sur des films de téflon (P04-ALC-095), et caractérisés en collaboration avec K. Gritsenko de l'Institut de Physique de Kiev.

## 2. Polymères semi-cristallins.

Les techniques de mise en œuvre de films minces orientés de polymères semi-cristallins sont maîtrisées depuis de nombreuses années par notre

équipe. Elles ont permis l'étude structurale et morphologique des polyoléfines les plus courantes (polyéthylène (PE), polypropylène isotactique (iPP) (P04-ACT-001) et syndiotactique (P03-ACL-033), etc) et l'étude de la germination hétérogène provoquée de ces polyoléfines. Ces études se tournent maintenant vers : i) l'analyse des évolutions structurales dans les processus de fusion et cristallisation, ii) l'étude de polyoléfines moins classiques et de polymères conjugués (P3HT), iii) l'élaboration de surfaces polymères orientées et nanostructurées.

### Structure et nucléation de polyoléfines

Bien qu'anciennes, **les théories de cristallisation des polymères** sont encore controversées. Elles doivent être régulièrement ré-évaluées à la lumière des résultats expérimentaux.

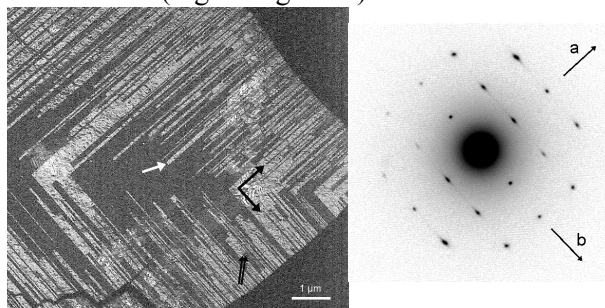
En collaboration avec M. Dosière (U. Mons) et D. Ivanov (U. Bruxelles), nous avons étudié les monocristaux de polyéthylène (PE) et de poly(di-n-propyl siloxane) (PDPS). Pour le PE, nous avons mis en évidence une différence d'inclinaison de  $8^\circ$  des chaînes entre les secteurs (110) et (200) du monocristal. Il en découle des repliements de chaînes différents, d'où une différence de  $1^\circ C$  dans les températures de fusion et une différence de  $2 \text{ mJ/m}^2$  des énergies de surface pour les surfaces de repliements (P03-ALC-026). Pour sa part, la mobilité des chaînes centrales lors de la transformation réversible entre la phase  $\alpha$  pseudo-hexagonale du PDPS et la phase hexagonale (LC) à chaînes latérales fondues explique les épaisseurs cristallines singulièrement élevées observées pour les monocristaux de PDPS. De plus, l'existence de cette phase liquide-cristalline intermédiaire entre le fondu et le cristal se répercute lors de la fusion. Deux orientations bien définies de la phase LC sont observées qui s'expliquent par des relations cristallographiques entre le monocristal « source » en phase  $\alpha$  et la phase LC en croissance (P06-ACL-003).

Une autre classe originale de polyoléfines permet de tester les récentes théories de cristallisation. Ce sont les **polyoléfines à substituant latéral chiral (POS LC)**. À l'état fondu, le substituant latéral impose à la chaîne centrale une conformation préférentielle ( $tg^+$  par exemple). Cette préférence est répétée le long de la chaîne, d'où une « amplification de chiralité ». En conséquence, ces POS LC cristallisent en deux étapes. Au cours du refroidissement, elles forment d'abord une phase liquide-cristalline (LC) (s'étendant sur un domaine de températures exceptionnellement large ( $\sim 80^\circ C$ )) puis la phase cristalline proprement dite. Le changement de conformation de la moitié des hélices pour engendrer cette phase cristalline chirale justifie l'étendue du domaine liquide-cristallin. Les cristaux tétraogonaux de Poly((S)-4-Methyl-Hexene-1)

isotactique (P(S)4MH1) (P05-ALC-038) issus d'un seul domaine liquide-cristallin présentent trois orientations de la maille cristalline, qui reflètent la symétrie hexagonale de la phase parente.

Dans les deux cas, PDPS et P(S)4MH1, les orientations cristallines sont multiples, et sont un reflet des processus en deux étapes impliquant une phase liquide-cristalline. *Donc, a contrario, l'absence de telles orientations multiples lors de la cristallisation des polymères « ordinaires » (non chiraux) remet en question les théories récentes proposant une cristallisation via un intermédiaire liquide-cristallin.*

Nos études très récentes sont centrées sur des polyoléfines moins banales, à **point de fusion élevé**. Avec l'évolution des méthodes de synthèse, ces polyoléfines naguère cantonnées au rôle de curiosité de laboratoire commencent à émerger dans la production. Notre attention s'est portée sur le poly(vinylcyclohexane) (PVCH) isotactique. Le PVCH est un analogue à substituant latéral saturé du polystyrène isotactique, il fond au dessus de 400°C. Deux résultats originaux, décrits pour la première fois dans le cas de monocristaux de polymères, ont été obtenus avec les cristaux de PVCH. En premier lieu, les monocristaux préparés en solution présentent *des macles multiples originales (domaines maclés perpendiculaires aux faces de croissance)* dont les dimensions latérales varient dans une gamme de 30 à 150 nm (Figure 4 gauche).

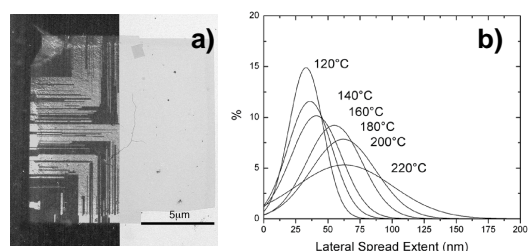


**Figure 4 :** Gauche, Image en Champ sombre d'un monocristal maclé de PVCH. Les zones claires et sombres correspondent à des domaines maclés. Droite : cliché de diffraction de la partie supérieure du cristal (Noter les stries parallèles à b).

En outre la diffraction diffuse observée uniquement pour certaines taches spécifiques (Figure 4 droite) dans un secteur de croissance donné permet de remonter à un mécanisme de *nucléation secondaire singulier que nous avons qualifié de « fractionnel »* (P06-ACL-004). Dans le plan de croissance, de part et d'autre du plan de macle, les chaînes sont décalées d'un quart du paramètre cristallin (0,54nm). Ces déplacements ont pu être visualisés en HREM (microscopie électronique à haute résolution) (P06-ACL-073). *Ce mécanisme de croissance remet en cause les*

*concepts classiques concernant les différents régimes de croissance cristalline.*

L'étude de ces monocristaux de PVCH mettant en lumière les secteurs de croissance formés de petits domaines maclés et allongés a permis d'évaluer un paramètre important des théories de cristallisation des polymères, pour lequel il n'existait à ce jour que des hypothèses. Il s'agit du "lateral spread", c'est-à-dire de la largeur du dépôt sur une face de croissance que peut générer l'étape de germination secondaire. Lorsqu'une chaîne se dépose sur la face de croissance en position maclée, les chaînes qui viennent s'accoler à elle adoptent la même orientation: le dépôt lié à une seule "germination secondaire" (le dépôt initié par une seule nouvelle travée) peut donc être visualisé par microscopie électronique en champ sombre (P06-ACL-073). Pour la première fois, la valeur moyenne et la distribution de ces dépôts sur les faces de croissance (le "lateral spread") ont pu être mesurées. Nos résultats confirment que l'ampleur du dépôt augmente avec la température de cristallisation en raison de la moindre fréquence de la germination secondaire Figure 5. La largeur du « stem » élémentaire étant de 1.1nm, la largeur des domaines correspond à 10% près au nombre de « stems » déposés sur une face de croissance.



**Figure 5 :** Images en champ sombre, noir et clair de macles exceptionnellement élevée à gauche, en champ clair à droite d'un monocristal de PVCH cristallisé en solution diluée dans le squalane à 220°C a), variation de la largeur des domaines maclés en fonction de la température de cristallisation (ajustement avec une gaussienne des points expérimentaux) b).

Le PVCH est un agent de germination polymère pour le polypropylène isotactique (PPi), utilisé de façon industrielle. L'analyse du mode d'action était restée en panne, malgré plusieurs tentatives dans des laboratoires universitaires et industriels. Nous avons pu démontrer que les interactions sont de type épitaxial. Il existe une complémentarité *structurale originale et étonnante, pour ne pas dire unique, entre les topographies de surface des plans cristallographiques (110) du PPi et la face (200) du PVCH*, malgré les différences de conformation (hélices 3<sub>1</sub> et 4<sub>1</sub>) et de géométrie de maille (monoclinique et tétragonale respectivement). L'orientation des cristaux de PPi formés sur les cristaux de PVCH devient alors une "sonde morphologique", qui permet de déterminer

la rotation des hélices de PVCH à l'intérieur de sa maille cristalline (P06-ACL-072).

Deux structures cristallines originales de polyoléfines à longs branchements latéraux ont été résolues, une forme de poly(4-méthyl-pentène-1) isotactique (P4MP1) et une forme d'un copolymère propylène isotactique hexène. Une forme cristalline du poly(4-méthyl-pentène-1) isotactique (P4MP1) peu fréquente, mais dont l'existence était connue depuis de nombreuses années a pu être résolue (P06-ACL-068). Cette forme illustre l'impact (soupçonné, mais pas encore mis en évidence) de l'existence des plis (repliement des chaînes) sur la structure cristalline. Dans les polyoléfines, deux travées cristallines liées par un pli ne peuvent pas être à la fois antichirales (hélices droites et gauches) et anticlines (hélices "montantes" et "descendantes"), alors que la structure "logique" (incluant un centre de symétrie) voudrait qu'elles le soient. Le repliement des chaînes impose donc une symétrie *moindre* que la symétrie "logique". Les clichés de diffraction des monocristaux de cette Forme II du P4MP1 confirment cette symétrie moindre: les deux hélices de la maille (monoclinique) sont antichirales mais isoclines. Certains monocristaux P4MP1 présentent en outre des structures branchées très singulières (P06-ACL-005). Une forme cristalline originale du PPI avait été observée par des collègues polonais et américains. Elle est formée par des copolymères de propène et d'hexène-1, dans des limites étroites de composition (entre 12 et 25% d'hexène). La structure cristalline n'avait pas été résolue. Nous avons interprété le cliché de diffraction publié comme indiquant une structure analogue à celle de la Forme I du poly(butène-1) isotactique (PBU). La masse pondérée des deux chaînes latérales du copolymère est en effet assez comparable au PBU. Cette analyse met en évidence, pour la première fois, une maille qui comporte tous les éléments attendus de l'hélice du PPI: symétrie ternaire et caractère racémique (hélices droites et gauches), alors que la structure beta du PPI est, elle, chirale (P06-ACL-064).

### **Chiralité moléculaire et structurale, orientation et organisation de copolymères séquencés :**

La notion de **chiralité** est fondamentale dans la science des polymères. Les différentes échelles d'organisation des polymères, notamment cristallisables, peuvent être chirales: hélices droites ou gauches, sens d'enroulement des lamelles vrillées dans les sphérolites « annelés », etc. Etablir les liens entre ces différentes échelles de chiralité reste un challenge majeur de l'étude structurale des polymères en masse.

Plusieurs travaux effectués en collaboration avec des équipes américaines ont traité de ces thèmes.

Un article (avec S. Cheng, U. Akron) a analysé la structure des lamelles vrillées des sphérolites annelés et des mécanismes moléculaires mis en jeu (asymétries de structure, chiralité, etc) (P05-ACL-002). La structure en rouleau de lamelles de polyamide 66 a été expliquée par l'asymétrie de la structure des plis, formés soit de quatre, soit de six atomes de carbone (avec C. Li, Drexel University, Philadelphie) (P04-ACL-008).

Les hélices gauches et droites peuvent être observées et distinguées (par AFM). Les processus de sélection de cette chiralité renseignent donc sur les mécanismes de croissance cristalline (P05-ACL-102.), mécanismes de croissance que nous avons par ailleurs résumés dans un article-revue (avec S. Cheng, U. Akron, P03-ACL-004).

Les copolymères à blocs ont enregistré un regain d'intérêt, notamment aux USA. Il a été possible de déterminer à partir de quel moment une molécule de PS attachée sur un substrat (ici, un monocristal de la séquence POE) est contrainte par ses voisines (P04-ACL-040).

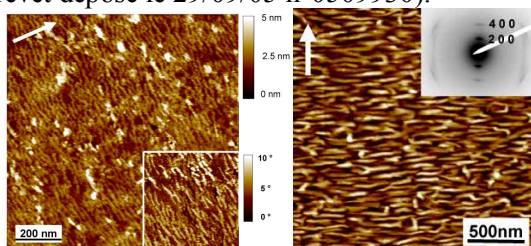
Les copolymères à bloc POE-PS forment à l'état fondu toute une gamme de structures en lamelles, cylindres, sphères, hexagones perforés, etc et offrent donc la possibilité d'étudier, lors du refroidissement, la cristallisation des polymères en milieu fortement confiné. Des variations de structure (e.g. inclinaison des chaînes, etc) ont été mises en évidence en fonction de la température de cristallisation et de la structure préexistante (P03-ACL-012, P04-ACL-030, P04-ACL-039).

Enfin, la maîtrise de l'**orientation** des structures de copolymères à bloc (lamelles, cylindres, etc) est souvent recherchée. Avec Edwin Thomas (MIT) et C. De Rosa (U. Napoli), nous avons exploité la possibilité de créer de telles orientations en étendant l'utilisation des substrats cristallins déjà utilisés au laboratoire, combinant de ce fait épitaxie et orientation dans un champ de cristallisation directionnel (P03-ACL-018). Dans le même esprit, des copolymères associant des séquences PLLA et POE ont été orientés et caractérisés (avec R.M. Ho, Taiwan, P03-ACL-034).

### **Substrats orientants basés sur des polymères semi-cristallins :**

Les surfaces polymères à chaînes orientées et/ou nano structurées jouent un rôle essentiel dans la fabrication d'objet d'intérêt technologique (écrans LCD, compact-disques, etc...). Il s'avère primordial d'élaborer des surfaces polymère présentant des degrés d'ordre élevé à différentes échelles. A cet effet, nous avons mis au point un nouveau procédé très simple de préparation de surfaces polymères orientées et nanostructurées (SPONs). Ces surfaces présentent un pouvoir orientant très fort (cf Fig. 6) pour un nombre

important de matériaux variés (photo-conducteurs organiques, nanoparticules métalliques, cristaux liquides et colorants organiques). Ce procédé a fait l'objet d'un dépôt de brevet par le CNRS (brevet déposé le 29/09/05 n°0509930).

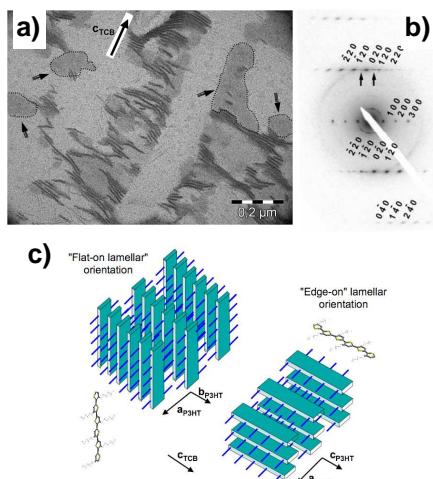


**Figure 6.** Gauche : Substrat polymère orienté et nanostructuré, Droite : film mince de ZnPc déposé sur le substrat polymère de gauche (flèches le long de la direction de frottement).

Actuellement, nous cherchons à déterminer la structure cristalline des films de PC par diffraction X en incidence rasante afin d'établir les relations épitaxiales potentielles avec les dépôts orientés de (ZnPC), dans le cadre de la thèse de Christelle Vergnat.

### Polymères et copolymères à séquence conjuguée.

La maîtrise de l'orientation et de la nanostructuration de matériaux polymères pi-conjugués est une étape essentielle vers l'optimisation de dispositifs électroniques (OFETs). Nous avons démontré que différents poly(alkylthiophène)s régio-réguliers peuvent être orientés par cristallisation épitaxiale sur le 1,3,5-trichlorobenzène (TCB). Nous avons mis en évidence la structure semi-cristalline de ces polymères conjugués i.e. l'alternance périodique de zones cristallines et amorphes par microscopie électronique en transmission (MET) en champ clair et champ sombre, diffraction électronique et microscopie AFM. Le mécanisme d'orientation du P3HT sur le TCB implique une épitaxie 1D.



**Figure 7.** a) Image TEM-DF d'un film orienté de P3HT ( $M_w = 7.3kDa$ ) montrant des lamelles orientées à plat et perpendiculairement au substrat. Des flèches indiquent les lamelles cristallines à plat, b) Cliché de diffraction en sélection d'aire d'une lamelle de P3HT à plat correspondant à l'axe de zone  $[0\ 0\ 1]$ , c) schéma des lamelles avec des orientations  $(0\ 1\ 0)$ ,  $(0\ 0\ 1)$ .

Par ailleurs, nous avons étudié l'effet de la masse moléculaire sur la cristallisation épitaxiale du P3HT. En comparant l'orientation épitaxiale de différents échantillons de P3HT de masse croissante, nous avons montré l'existence d'un transition entre un régime de cristallisation typique d'un oligomère sans repliement de chaîne ( $M_w < 10kDa$ ) et un régime semi-cristallin ( $M_w > 10kDa$ ) avec repliement de chaîne (P06-ACL-011 et P07-ACL-005).

Cette méthode d'orientation a été utilisée pour fabriquer des matériaux hybrides à base de P3HT et de nanocristaux de CdSe (sphères et nanorods) (P07-ACL-024). Ainsi, nous avons montré que les nanoparticules de CdSe sont rejetées vers les zones interlamellaires amorphes du P3HT, ce qui donne lieu à un matériau présentant une alternance de lamelles cristallisées de P3HT et de zones interlamellaires amorphes chargées avec les nanoparticules de CdSe. Les propriétés de transport et de luminescence de ces films minces orientés sont actuellement étudiées par le LEMOH (Grenoble), en particulier pour évaluer leur potentiel dans le domaine des applications photovoltaïques

Eu égard à leurs applications potentielles en électronique plastique, il est important de mettre au point de nouvelles stratégies d'organisation d'espèces électro-actives telles le  $C_{60}$ . En collaboration avec Claude Mathis, deux voies complémentaires sont explorées pour obtenir une organisation à l'échelle nanoscopique du  $C_{60}$ : i) l'incorporation d'étoiles  $(PS)_x C_{60}$  dans une matrice structurante d'un copolymère PS-b-PI et ii) la synthèse d'étoiles copolymères à cœur  $C_{60}$  et branche PI-b-PS. Nous avons obtenu toute une palette de microstructures (lamelles, cylindres, gyroïde) au sein desquelles les  $C_{60}$  adoptent différents types d'organisation (en fils moléculaires, plans de  $C_{60}$  ou réseau bicontinu). Ce travail a fait l'objet de la thèse de B. Schmaltz. En collaboration avec l'ECPM, l'auto-organisation de copolymères rigide-flexible à base de PPV fait l'objet d'études par MET (P06-ACL-030), en particulier afin de déterminer l'impact de la longueur relative des blocs sur les microstructures formées en films minces.

### **Gels physiques et systèmes supramoléculaires complexes.**

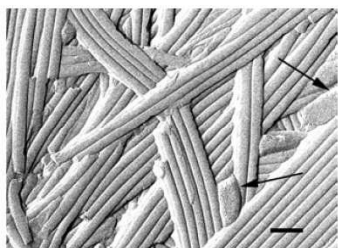
L'équipe de J.-M. Guenet a acquis une expertise incontestable dans le domaine de l'étude physico-chimique et structurale des gels physiques thermo-réversibles et des complexes moléculaires de type cristallosolvates. Nos compétences et outils pour l'analyse structurale sont tout à fait complémentaires. Nous avons donc établi, depuis plusieurs années, une collaboration régulière et fructueuse. Les travaux récents ont porté sur l'organisation de systèmes solvatés de polystyrène iso- ou syndio-tactique, sur des complexes du fluorure de poly(vinylidène) et sur l'encapsulation par des gels de polymère de complexes de cuivre à propriétés magnétiques singulières (cf rapport correspondant à l'équipe de J.-M. Guenet).

### **3. Structure de systèmes moléculaires auto-assemblés**

(Coll. M.-P. Krafft, C. Marquès, P. Mésini)

L'auto-organisation des briques élémentaires de la matière molle en milieu solvaté (eau ou solvant organique) fournit, à l'échelle nanométrique, une large variété de structures. Diverses équipes du laboratoire synthétisent et étudient des gels polymères ou petites molécules et des systèmes vésiculaires dont nous étudions la structure par microscopie électronique.

Ces travaux nous ont amenés à développer au sein de l'équipe la « microscopie électronique en solvant organique » (cryo-fracture et cryo-microscopie en films minces). Les résultats de ces travaux sont décrits dans les chapitres correspondants de ce rapport. Nous illustrons ici les potentialités de la technique par trois exemples. Nous avons prouvé la formation de nanotubes dans les gels organiques de diamides (Figure 8).



**Figure 8 :** Réplique de la surface de cryofracture de gels de diamides montrant la formation de nanotubes. Barre d'échelle 100nm

Nous avons montré l'insertion d'alcane fluorés dans des bicouches lipidiques. Nous avons aussi observé les structures dynamiques formées par deux monomères homoditopiques hétéro-complémentaires synthétisés dans le groupe de J.M. Lehn.

### **Collaborations universitaires hors Strasbourg :**

Universités de Graz (TUG et KFRUG) (Autriche), MPI de Stuttgart (Allemagne), EPFL et ETH (Suisse), Bruxelles et Mons (Belgique), Barcelone (Espagne), Bordeaux (ENSCP, LCPO) (France), Grenoble (CEA SPrAM), Milan (Bicocca) et Naples (Italie), Tsukuba et Ritsumeikan (Japon), Hsinchu (Taiwan), Akron, Drexel (Philadelphie), MIT (Cambridge), Storrs (Connecticut) (USA)

### **Supports financiers :**

Communauté Européenne (Contrat RTN Eurofet), Milliken (USA), Arcelor et Cardinal Health (France). Contrat PAI Franco Thaïlandais "Nanostructured Interfaces in Electroactive Organic Architectures"

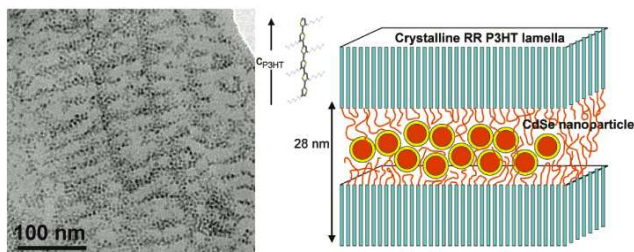
## **4. Perspectives et Projets de Recherches**

### **Structuration multi-échelle de matériaux moléculaires et polymères pi-conjugués.**

Le premier axe de recherche concernera les polymères conjugués et solubles tels le poly(3-hexylthiophène) ou le poly(9,9'-di-n-octyl-2,7-fluorène) (PFO) qui sont assez peu étudiés d'un point de vue structural. Or, la connaissance précise de la position relative des chaînes dans la maille est nécessaire afin de pouvoir calculer les intégrales de transfert et ainsi modéliser les propriétés de transport de ces matériaux largement utilisés pour élaborer des transistors à effet de champ. Il est donc essentiel de déterminer la structure (maille et positions des chaînes polymères, conformation des chaînes alkyl latérales) de ces polymères. La préparation de systèmes polymères orientés par épitaxie est une étape importante vers une meilleure compréhension de la structure de ces systèmes. Notre recherche s'orientera surtout vers l'épitaxie en solvant cristallisable (1,3,5-trichlorobenzène). Notre approche impliquera une combinaison de microscopie électronique dans l'espace réel et en diffraction électronique pour résoudre la structure de ces polymères. Cette méthode d'orientation sera étendue à des systèmes copolymères pi-conjugués.

Le second axe de recherche concerne l'exploitation de surfaces polymères orientées et nanostructurées (SPONs) pour l'organisation de systèmes pi-conjugués. Les surfaces de polymères semicristallins orientés peuvent servir de template pour l'organisation de couches électroactives et permettent d'orienter les nanocristaux de certains semiconducteurs moléculaires. La méthode récemment développée au laboratoire pour fabriquer de telles surfaces par combinaison de brossage et de cristallisation en vapeur de solvant sera approfondie. Nous envisageons d'étudier les points suivants :

- L'impact de l'architecture moléculaire de matériaux semi-conducteurs sur leur mécanisme d'orientation sur les SPONs
- l'extension de la méthode de fabrication des SPONs à de nouveaux polymères semi-cristallins,
- l'application des SPONs à la fabrication d'OFETs à isolants de grille polymère
- l'utilisation des SPONs pour l'élaboration de systèmes moléculaires mixtes donneurs-accepteurs par homoépitaxie organique (ex. : F<sub>16</sub>CuPc/CuPc/SPON).



**Figure** Application de l'orientation par épitaxie directionnelle en solvant cristallisable du P3HT à la fabrication de systèmes hybrides P3HT-nanocristaux de CdSe. Image en champ clair d'un hybride (gauche) et schéma illustrant la nanostructuration du matériau hybride (droite).

Un troisième axe de recherche sera développé. Des résultats intéressants ont récemment été obtenus pour la fabrication de matériaux hybrides nanostructurés périodiquement. Nous avons montré que la structure lamellaire des poly(3-alkylthiophènes) peut être mise à profit pour structurer des nanocristaux de CdSe fonctionnalisés en surface par différents groupements chimiques (TOPO, 3-octylthiophène, pyridine, etc...). Ce travail se fait en étroite collaboration avec le LEMOH (Laboratoire d'électronique moléculaire, organique et hybride) au CEA à Grenoble. Le LEMOH sera en charge de la préparation des nanoparticules et de la caractérisation des propriétés de transport des films minces de matériaux hybrides. Nous envisageons d'étendre cette approche à d'autres nanoparticules telles les nanoparticules d'or ou d'argent fonctionnalisées en surface. Par ailleurs, nous étudierons la possibilité de réaliser une solubilisation ciblées d'espèces électron-accepteur (C<sub>60</sub>, PCBM, etc...) au sein des zones interlamellaires amorphes du P3HT.

### Croissance cristalline et structure des polymères semi cristallins.

Les polymères semi cristallins sont les seuls composés formant des entités cristallines (monocristaux ou lamelles) dont l'épaisseur soit très inférieure à la longueur moléculaire. Ces cristaux à chaînes repliées constituent les briques élémentaires du polymère semi cristallin à l'état solide.

Cinquante ans après la découverte de ce mode unique de cristallisation, les théories de cristallisation sont encore controversées et la cristallisation en partie incomprise. Les causes de l'extrême diversité du polymorphisme structural des polymères semi cristallins ne sont pas élucidées. Or les propriétés physiques de ces polymères sont tributaires de l'organisation à l'échelle moléculaire (maille élémentaire) et de la morphologie cristalline. Dans ce contexte, eu égard aux répercussions sur les propriétés physiques, nous continuerons l'étude des polymères semi cristallins.

En particulier, nous aborderons l'étude des évolutions structurales du polymère au cours des processus de fusion-cristallisation. Nous étudierons aussi les répercussions des contraintes topologiques du repliement de chaîne sur les morphologies. Nous étudierons des polyoléfines plus complexes à substituant latéral chiral en mettant l'accent sur les répercussions de la chiralité sur la symétrie de la maille d'une part et sur la formation de phases liquides cristallines d'autre part.

Nous explorerons aussi la structure de nouvelles polyoléfines accessibles grâce aux récentes générations de catalyseurs "métallocène" (polyoléfines à point de fusion élevé, polyoléfines basées sur deux co-monomères, comme propylène-hexène ou propylène-butène par exemple).

De plus, nous analyserons les défauts cristallins; un travail récemment démarré avec le polyvinylcyclohexane isotactique montre les conséquences de la présence de défauts sur les vitesses macroscopiques de croissance cristalline, donc sur les cadences de mise en forme et les propriétés.

Notre équipe continuera aussi à examiner la germination hétérogène provoquée grâce à des agents nucléants, germination utilisée pour moduler les propriétés finales, optiques et mécaniques. Notre projet s'appuie sur nos études antérieures qui ont permis de classifier les interactions épitaxiales polymères agents nucléants en différents types (géométrique, topographique, moléculaire). Nous analyserons tous les mécanismes d'actions des agents nucléants connus sur les polymères. Puis, nous utiliserons les résultats de ces travaux pour concevoir de nouveaux agents plus performants (agents spécifiques, agents clarifiants).

Enfin, nous mettrons à profits notre expérience sur les mécanismes de croissance cristalline des polymères et sur la structure de films minces pour poursuivre nos collaborations internes au laboratoire sur les complexes moléculaires et intercalates de polymères semi cristallins.

## Etude structurale de systèmes auto- assemblés

- *Amélioration de la résolution.* Avec l'acquisition d'un nouveau microscope, nous serons à même d'analyser plus précisément les mécanismes d'interactions entre des molécules ou macromolécules avec une bicouche lipidique. La compréhension de ces mécanismes est importante pour l'élaboration de drogue et l'étude du processus complexe de l'internalisation de substances au sein d'une cellule. Ces études se font en collaboration avec les équipes de C. Marques et M.P Krafft.

- *Développement d'un nouveau type de cryo-microscopie.* La cryo-microscopie électronique a été développée en milieu aqueux et nous avons étendu cette technique aux solvants organiques avec des résultats encourageants permettant de préserver la structure à haute résolution de système auto assemblé (de l'ordre de 0,7 nm). À cette résolution, qui pourra encore être améliorée, nous pensons raisonnablement résoudre la structure moléculaire de l'auto assemblage de nos systèmes après analyse d'images et ainsi mieux comprendre les mécanismes moléculaires de l'auto assemblage. Pour rendre cette approche novatrice plus aisée, nous avons conçu et construit une chambre de congélation spécifique qui est en cours de test actuellement. Et d'autre part en collaboration avec l'équipe de Philippe Mésini des molécules « modèles » ont été synthétisées pour disposer d'un ensemble d'outils performants.

- L'expertise unique que nous avons acquise dans la méthode de cryo fracture en solvant organique va encore être améliorée par la mise au point de nouvelles approches de préparation des répliques dans l'optique d'améliorer nettement la résolution actuellement limitée à 2nm. Pour cela nous allons utiliser de nouveaux alliages métalliques, améliorer le vide dans l'enceinte de cryo fracture et mettre au point les approches d'ombrage rotatif sous incidence rasante.

# *Systemes Organisés Fluorés à Finalités Thérapeutiques*

**Responsable Marie Pierre Krafft**

## **Chercheurs et enseignants-chercheurs**

Marie Pierre Krafft	DR
Gilles Waton	CR

## **ITA – IATOS**

Nicole Benoît (1/2)	T
---------------------	---

## **Non permanents**

### **Post-docs**

Guifang Zhang	MESR	22 mois	2002/2004
Margarita Sanchez-Dominguez	CEE	24 mois	2004/2006
Alfredo Gonzalez-Perez	Gvt Espagnol	12 mois	2005/2006
Simona Rossi	CEE	12 mois	2007/2008

### **Visiteur**

Osamu Shibata	Univ. Fukuoka, Japon	2 mois	2004
---------------	----------------------	--------	------

### **Thèses en cours**

Frédéric Gerber	industrie	codirection T. Vandamme	soutenance 26/01/2006
Elisabeth Maillard	CED	codirection S. Sigrist	début 15/09/2004
Caroline De Gracia	BDI CNRS		début 01/10/2007



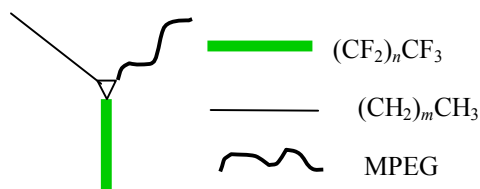


L'activité scientifique de l'équipe SOFFT est focalisée sur la synthèse, l'auto-association et l'utilisation d'amphiphiles hautement fluorés comme composants de systèmes et interfaces moléculaires organisés complexes. Les thèmes abordés concernent l'élaboration et l'étude de micro- et nano-objets multicompartimentés. Le caractère à la fois extrêmement hydrophobe et lipophile des chaînes fluorées est utilisé pour induire la nanocompartimentation désirée et certaines propriétés critiques de systèmes organisés tels que monocouches, micelles de surface, vésicules, microtubules, émulsions et microbulles [P04-OS-004, P05-OS-001, P07-OS-004, P03-ACL-068, P06-ACL-059, P06-ACL-133, P07-ACL-032].

Dans la période 2003-2007, nous avons élaboré, caractérisé et étudié des assemblages d'amphiphiles fluorés, dont certains sont destinés aux sciences des matériaux (templates), et à la médecine (surfactant pulmonaire, transport d'oxygène, diagnostic par ultrasons).

## 1. Synthèse d'amphiphiles « triaffines » en étoile

La synthèse de nouvelles molécules fluorées est la clé de l'élaboration de systèmes originaux. Nous avons synthétisé des amphiphiles tri-affines en étoile possédant simultanément une chaîne hydrocarbonée, une chaîne poly(éthylène glycol) monométhyléther (MPEG) et une chaîne fluorée.



Une bibliothèque de six 3-*F*-alkyl-3-alkyloxypropanoates de MPEG, purs et monodisperses,

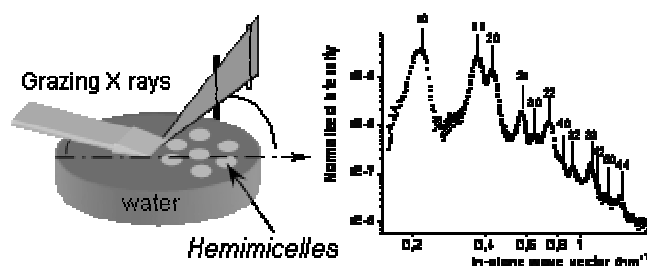
$(C_nF_{2n+1})(C_mH_{2m+1}O)C=CHC(O)(OCH_2CH_2)_yCH_3$   
 ( $n = 5, 7$  ;  $m = 8, 10, 14$  et  $y = 2-7$ ), a été obtenue à partir d'une seule synthèse multi-étape impliquant le MPEG 350, mélange commercial de 6 oligomères.

Les fortes répulsions qui existent entre ces trois types de chaînes devraient conduire ces amphiphiles à s'organiser dans l'eau ou les solvants organiques en créant des systèmes possédant plusieurs types différents de nanodomains juxtaposés. Des observations préliminaires ont montré que ces amphiphiles forment des micelles de surface présentant des facettes.

## 2. Auto-assemblages d'amphiphiles fluorés

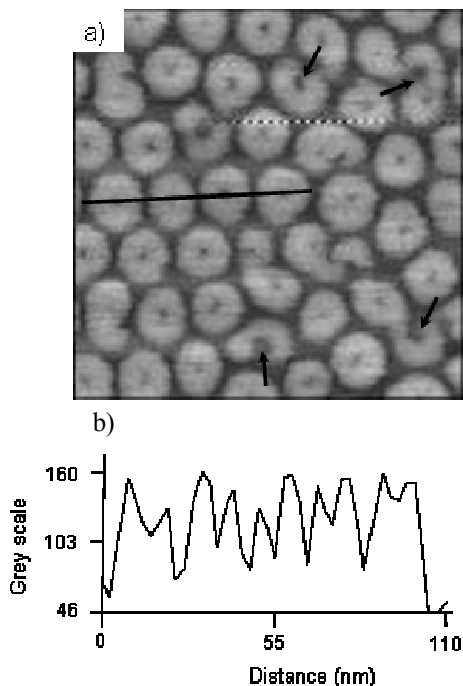
### Hémimicelles de surface

Nous avons caractérisé des hémimicelles de surface circulaire monodisperses et stables dans des monocouches de Langmuir d'alcane semi-fluorés  $C_nF_{2n+1}C_mH_{2m+1}$  (FnHm), ( $n = 6, 8, 10$  ;  $m = 14, 16, 18, 20$ ) directement à la surface de l'eau (Fig. 1) [P05-ACL-055, GI-SAXS, ESRF Spotlight 2005] ou après transfert sur substrat solide (silicium, verre) (Fig. 2) [P05-OS-010, P03-ACL-070, P04-ACL-048, P05-ACL-097].



**Fig. 1:** Monocouche de Langmuir de F8H16 comprimée à  $5 \text{ mN m}^{-1}$ . Intensité diffractée des RX en fonction du vecteur d'onde (Grazing Incidence Small-Angle X-ray diffraction, GI-SAXS). L'indexation des pics montre un arrangement hexagonal de domaines circulaires de  $33,5 \text{ nm}$  de diamètre.

Ces micelles de surface, qui ont un diamètre de quelques dizaines de nanomètres, diamètre que l'on peut contrôler en ajustant la longueur du segment hydrocarboné, constituent des gabarits organiques auto-assemblés prometteurs pour l'élaboration de surfaces nanostructurées [P05-ACL-097]. La formation des hémimicelles dépend d'une concentration de surface critique, et leur morphologie est contrôlée par la structure moléculaire, indépendamment des conditions de compression [P07-ACL-064]. Les micelles de surface des diblocs FnHm ont fait l'objet d'une étude théorique qui indique, en particulier, que les micelles sont stabilisées par des interactions électrostatiques entre les moments dipolaires des liaisons  $CF_2-CH_2$  (A. Semenov, ICS) [P06-ACL-056].



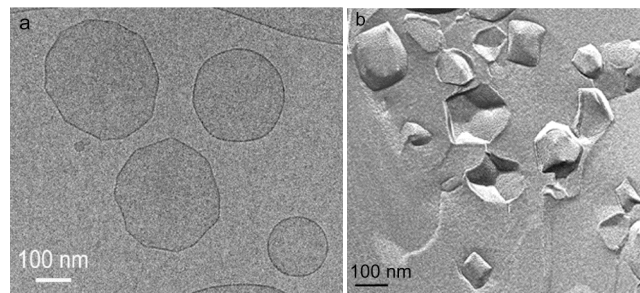
**Fig. 2:** a) Image AFM (336 x 336 nm) d'hémimicelles de F8H18 transférées sur un wafer de silicium à 8 mN m<sup>-1</sup>. Ces micelles présentent un trou en leur centre, comme le montre le traitement par analyse d'image (b). Les flèches indiquent des micelles incomplètement refermées.

### Séparation de phase verticale dans une monocouche

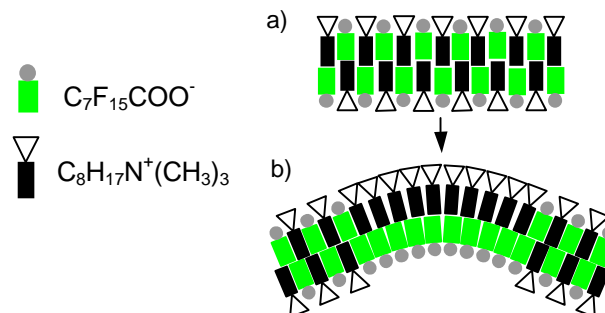
Nous avons, d'autre part, mis en évidence une séparation de phase verticale, contrôlée par la pression, dans une monocouche de Langmuir mixte formée de phospholipides et de diblocs F<sub>n</sub>H<sub>m</sub> [P04-ACL-022]. Durant la compression, les micelles de F<sub>n</sub>H<sub>m</sub> sont éjectées progressivement de la surface de l'eau, et glissent sur la couche de phospholipides jusqu'à la recouvrir totalement. Le phénomène est réversible.

### Vésicules fluides à facettes

Nous avons étudié la formation de vésicules isolées polyédriques de perfluorooctanoate d'octyltriméthylammonium C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COO<sup>-</sup> C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (OTAPFO) [P07-ACL-011]. Cet amphiphile catanionique mi-fluoré/mi-hydrocarboné forme d'abord des vésicules sphériques. Ces vésicules évoluent dans le temps en vésicules facettées (Fig. 3) tout en conservant une membrane à l'état fluide. C'est le seul exemple connu de vésicules à facettes dont la bicouche est à l'état fluide, et non pas à l'état gel comme dans le cas des vésicules polyédriques précédemment décrites. Une ségrégation entre anions fluorés et cations hydrocarbonés pourrait être à l'origine de cette structure (Schéma 1). Cette ségrégation induirait localement une courbure non nulle de la bicouche, et donc la formation d'un angle.



**Fig. 3:** a) Cryo-TEM and b) FF-TEM de systèmes auto-assemblés formés dans l'eau par OTAPFO (11 mmol L<sup>-1</sup>). Les vésicules polyédriques facettées sont majoritaires après un mois à 25°C.



**Schéma 1:** a) Bicouche symétrique formée par la paire d'ion OTAPFO (courbure spontanée nulle). b) Le flip-flop de quelques molécules induirait une asymétrie dans la bicouche, conduisant à la formation d'un angle (courbure spontanée non nulle), et par conséquent à une vésicule facettée.

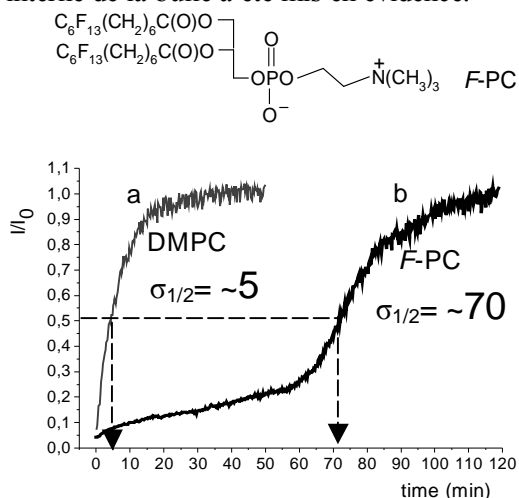
### Micelles, vésicules et tubules

Les propriétés viscoélastiques de micelles allongées d'amphiphiles mixtes fluorés / hydrocarbonés [P06-ACL-083, P04-ACL-104] ainsi que les propriétés des films noirs de ces amphiphiles (Collab. J.-J. Benattar, CEA Saclay) [P04-ACL-011] ont été étudiées. L'auto-assemblage de phospholipides avec des alcanes semi-fluorés conduit à des vésicules possédant un film interne fluoré, c'est à dire une structure similaire à celle des vésicules obtenues à partir de phospholipides perfluoroalkylés [P03-ACL-011]. Ces vésicules, plus stables et moins perméables que les vésicules hydrocarbonées classiques, sont des templates intéressants pour des réactions de polymérisation. Des microtubules composés d'amphiphiles fluorés non chiraux ont été caractérisés [P03-ACL-063].

### Microbulles

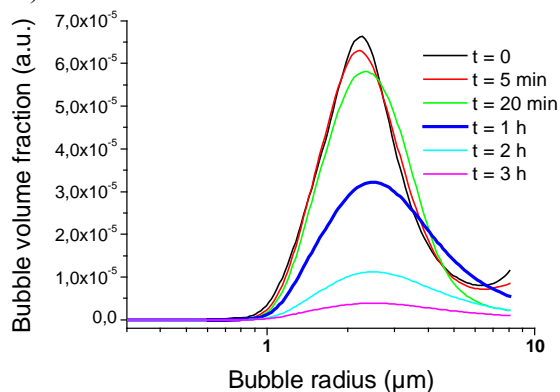
Des microbulles gazeuses, stabilisées osmotiquement par un gaz fluoré, ont récemment été identifiées comme vecteur potentiel de l'oxygène in vivo. Ces microbulles sont aussi des agents de contraste très efficaces pour le diagnostic par ultrasons [P05-ACL-081]. Pour ces deux champs d'application, il est nécessaire d'obtenir des bulles petites, stables et peu dispersées en taille. Dans le cadre d'un projet soutenu par l'ANR (PNANO, JeuxBulles), nous

avons montré que des phospholipides fluorés (F-PC), formant la paroi des bulles, augmentent d'un ordre de grandeur la durée de vie des bulles dans un champ ultrasonique (Fig. 4) [P06-ACL-060, P07-ACL-028]. De plus, un effet synergique entre le phospholipide fluoré et le gaz fluoré formant la phase interne de la bulle a été mis en évidence.



**Fig. 4 :** Variation de l'intensité transmise des ultrasons en fonction du temps pour des microbulles d'environ 15  $\mu m$ , contenant du perfluorohexane et stabilisées par de la DMPC(a) ou un phospholipide perfluoroalkylé F-PC (b). La demi-durée de vie des bulles est augmentée d'un ordre de grandeur par l'amphiphile fluoré.

A la différence des phospholipides hydrocarbonés qui conduisent à des populations bimodales de bulles, les tensioactifs fluorés permettent d'obtenir des populations monomodales dans une large gamme de taille (de 20 à 2  $\mu m$ ) en fonction de la structure moléculaire. En particulier un tensioactif fluoré monocaudal dérivé de la phosphocholine,  $C_8F_{17}(CH_2)_{11}OP(O_2)^-(CH_2CH_2)_2N^+(CH_3)_3$  (F8H11PC) permet la formation de microbulles très stables ( $\sigma_{1/2} \sim 1h$ ) ayant une dispersion de taille étroite, centrée sur 2  $\mu m$ , et de suivre leur évolution sous ultrasons. Ces petites bulles, à la différence des bulles de taille supérieure ( $\sim 15\mu m$ ), disparaissent sans dégonflement (Fig. 5). Le mécanisme de ce phénomène (buckling ou cristallisation de la paroi) est à l'étude.



**Fig. 5 :** Evolution temporelle de la distribution de taille de bulles de F8H11PC sous ultrasons ( $\sigma_{1/2} \sim 1h$ ). Les bulles disparaissent progressivement sans changer de taille.

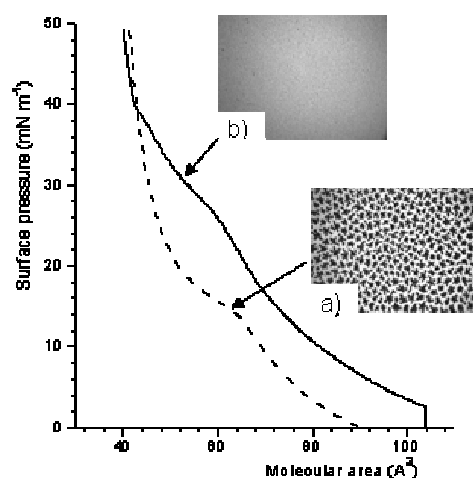
### 3. Les auto-assemblages d'amphiphiles fluorés comme biomatériaux et systèmes d'intérêt thérapeutique

#### Fluorocarbures et surfactant pulmonaire

Nous avons étudié les interactions entre un gaz fluoré et une monocouche de Langmuir de dipalmitoyl phosphatidylcholine (DPPC), qui est le composant majoritaire du surfactant pulmonaire (Collab. T. Vandamme, Fac. Pharmacie, Illkirch) [P05-ACL-054, P06-ACL-061, P07-ACL-031] (Fig. 6).

Le gaz fluoré inhibe l'apparition de la phase liquide condensée de la DPPC durant la compression de la monocouche, et facilite le ré-étalement des molécules lors de l'expansion, ré-étalement indispensable dans une respiration normale. Le contact du gaz fluoré avec les cristallites déjà formées les fait disparaître. Le gaz fluoré permet aussi de limiter l'insertion de protéines sériques dans le surfactant pulmonaire [P07-ACL-030]. L'effet fluidifiant remarquable induit par le gaz fluoré permet d'envisager l'élaboration de nouveaux substituts synthétiques de surfactant pulmonaire destiné au traitement du prématuré et de l'adulte. Un brevet a été déposé [P04-BRV-004].

Des études menées en collaboration avec une société pharmaceutique ont montré que la capacité respiratoire de lapereaux prématurés, déficients en surfactant pulmonaire, était significativement améliorée avec le fluorocarbure.



**Fig. 6 :** Isothermes de compression de la DPPC sous une atmosphère de  $N_2$  (pointillés) ou sous une atmosphère de  $N_2$  saturée en bromure de perfluorooctyle (PFOB) (trait continu). Images en microscopie de fluorescence de a) la monocouche de

DPPC à  $15 \text{ mN m}^{-1}$ , montrant les domaines cristallins et b) la monocouche fluide de DPPC en contact avec le PFOB ( $30 \text{ mN m}^{-1}$ ).

Nous avons également entrepris l'évaluation d'émulsions et microémulsions inverses eau-dans-fluorocarbure pour la délivrance de médicaments et de matériel génétique par la voie pulmonaire [P03-ACL-005, P04-ACL-047]. Les conditions de formation de ces microémulsions ont été précisées [P04-ACL-082]. L'interaction de ces microémulsions avec une monocouche de Langmuir de DPPC, prise comme modèle de surfactant pulmonaire, a été étudiée [P03-ACL-006, P03-ACL-067].

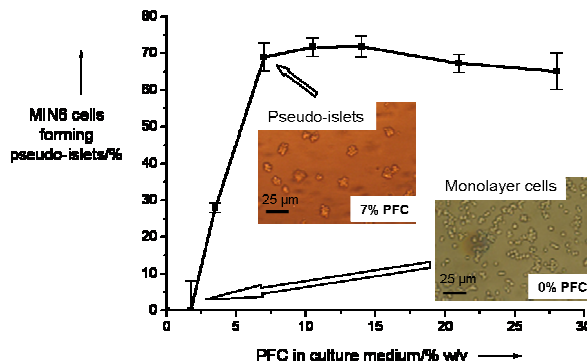
### Emulsions de fluorocarbures et transport d'oxygène *in vivo*

Dans le domaine des émulsions directes de fluorocarbure utilisées comme vecteurs d'oxygène, nous avons montré qu'un alcane semi-fluoré permettait d'abaisser la tension interfaciale entre un fluorocarbure et une dispersion aqueuse de phospholipides [P04-ACL-093]. Ceci démontre de façon non ambiguë la localisation, au moins partielle, de l'alcane semi-fluoré à l'interface et constitue un argument fort, bien qu'indirect, pour un mécanisme de "cheville moléculaire" dans la stabilisation d'émulsions de fluorocarbures par de tels fluoroalcanes [P03-ACL-069]. En collaboration avec P. Menu (Lab. Hématologie, Nancy), nous avons montré un effet bénéfique des émulsions de fluorocarbure stabilisées par des alcanes semi-fluorés dans un modèle de choc hémorragique sévère chez le lapin, avec une oxygénation accrue du muscle squelettal, sans effet délétère sur le métabolisme de ce muscle [P06-ACL-058]. Une étude de l'influence de cette émulsion sur la viscosité du plasma humain et du sang complet en présence de solutions colloïdales classiquement utilisées en chirurgie aussi a été réalisée [P06-ACL-116].

### Emulsions de fluorocarbures et adhésion cellulaire

Dans le cadre d'un projet européen (NMP3-CT-2003-505614), coordonné par le Centre Européen d'Etude du Diabète (CeeD, Hautepierre) et visant à élaborer un pancréas bioartificiel, nous avons montré que les émulsions de fluorocarbures limitent l'adhésion des cellules aux boîtes de culture, et induisent le détachement des cellules déjà adhérentes [P06-ACL-057]. Les émulsions de fluorocarbures provoquent par exemple le détachement des cellules adhérentes  $\beta$  MIN6 et induisent leur agrégation en pseudo-îlots (Fig. 7). Ces pseudo-îlots sont capables de sécréter de

l'insuline, alors que les cellules isolées n'en sécrètent pas. Cet effet est particulièrement bénéfique dans le cas des cellules pancréatiques, les îlots de Langerhans, étant très sensibles aux nécroses. Ces émulsions, fines et stables, incorporent les milieux nutritifs spécifiques aux îlots et ne perturbent pas leur viabilité.



**Fig. 7 :** Expérience d'anti-adhésion: Variation du pourcentage de cellules adhérentes aux parois de la boîte de Petri en fonction de la concentration en fluorocarbure dans le milieu de culture (DMEM). Temps d'incubation: 24 h ( $n = 6$ ,  $p < 0,001$ \*\*\*).

## 4. Projets et perspectives

L'équipe SOFFT développera l'étude des propriétés acoustiques de bulles fluorées, la synthèse de nouveaux amphiphiles « triaffines » en étoile et poursuivra l'étude physico-chimique de monocouches d'amphiphiles fluorés à différentes interfaces (air, fluorocarbure,  $\text{CO}_2$ ) et des vésicules à facettes. Nous développerons aussi nos recherches sur les interactions entre fluorocarbures et monocouches et bicouches de phospholipides. Enfin, nous évaluerons, en collaboration avec l'industrie, le potentiel de nouveaux surfactants pulmonaires synthétiques basés sur des fluorocarbures et de microbulles stabilisées par des tensioactifs fluorés.

### Microbulles

Dans le cadre d'un projet soutenu par l'ANR (Programme Blanc) qui a permis le recrutement d'une chercheuse post-doctorale (S. Rossi), nous étudierons la réponse acoustique de bulles renforcées par le système synergique gaz interne fluoré/amphiphile fluoré. L'optimisation d'amphiphiles fluorés adaptés devrait nous permettre d'obtenir des bulles inférieures au micron et suffisamment stables pour être utilisables comme transporteurs intravasculaire d' $\text{O}_2$ . Deux dispositifs expérimentaux, récemment développés, nous permettront d'étudier la réponse des microbulles à une excitation ultrasonore,

d'une part en transmission (taille et durée de vie des microbulles), et d'autre part en diffraction (génération d'harmoniques). Nous étudierons la stabilité des bulles en présence de phospholipides, de tensioactifs et de protéines. Un autre projet consiste à immobiliser un plan de microbulles dans un champ d'ultrasons. Cette expérience de «pincettes acoustiques» devrait faciliter l'étude des interactions entre microbulles et fluides biologiques (suspension d'érythrocytes, plasma) ou de modèles cellulaires (vésicules géantes).

### ***Synthèse d'amphiphiles schizophréniques, vésicules à facettes et hémimicelles de surface***

Les amphiphiles tri-affines en étoile récemment synthétisés forment des micelles de surface, possédant une structure à facettes originale. Dans le cadre de la thèse de C. De Gracia (début oct. 07), nous synthétiserons de nouvelles molécules avec des architectures plus contraintes, et tenterons de rationaliser les relations entre la structure moléculaire des amphiphiles et leur auto-association à 2D et à 3D. Les tensioactifs tri-affines formant des films extrêmement élastiques à l'interface eau/fluorocarbure, nous explorerons leur capacité à stabiliser des bulles. Nous étudierons aussi la structure des vésicules polyédriques récemment obtenues à partir d'amphiphiles fluorés catanioniques. Nous tenterons, en particulier, de mettre en évidence par RMN les domaines ségrégués créés au cours de la lente réorganisation des bicouches. Ces domaines pourraient être détectés via les couplages dipolaires homo et hétéronucléaires des atomes de fluor et d'hydrogène. Un traitement théorique de ces objets sera entrepris en collaboration.

D'autre part, nous élaborerons des surfaces décorées de nanostructures métalliques ou polymériques en utilisant des hémimicelles de surface comme nano-masques organiques. Plusieurs approches sont envisagées, le dépôt d'atomes métalliques en phase vapeur (*Collab. P. Petit*), l'utilisation de complexes métalliques amphiphiles, et la radiolyse de cations métalliques en solution dans la sous-phase d'hémimicelles déposées à la surface de l'eau (*Collab. M. Goldmann, INSP, Paris*).

### ***Rhéologie de l'interface phospholipides / fluorocarbures. Interaction fluorocarbures / bicouches.***

Une méthode de tensiométrie avec déformation contrôlée de la goutte (ou de la bulle) (Tracker®, IT Concept) nous a permis de déterminer les

caractéristiques rhéologiques de films de phospholipides à différentes interfaces. Nous étudierons la rhéologie de la paroi, renforcée par des amphiphiles fluorés, des microbulles destinées à l'échographie ou au transport d'O<sub>2</sub>. Cette technique permettra aussi de simuler le comportement dynamique d'une alvéole pulmonaire et d'étudier les effets des gaz fluorés sur une monocouche de phospholipides en thérapie du surfactant pulmonaire. D'autre part, des expériences de RMN combinant les noyaux P31 et F19 devraient permettre d'étudier l'incorporation d'un fluorocarbure dans une bicouche de phospholipides. En effet, la mobilité des fluorocarbures insérés dans la bicouche devrait être fortement restreinte, cette dernière devant simultanément perdre de sa rigidité (anisotropie de la raie dipolaire du phosphore).

### **Les tensioactifs fluorés et le CO<sub>2</sub> supercritique**

En collaboration avec F. Boury (*U646 INSERM, Angers*), nous avons montré que l'espaceur hydrocarboné situé entre la chaîne fluorée et la tête polaire de tensioactifs dérivés de la phosphocholine jouent un rôle décisif sur la nature et les propriétés d'émulsions inverses eau-dans-scCO<sub>2</sub>. Ces émulsions permettront de synthétiser des particules inorganiques. Nous poursuivrons cette collaboration afin de sélectionner les tensioactifs les plus adaptés à la formation contrôlée de micro- et nanoparticules minérales et polymères dans le CO<sub>2</sub>.

### ***Evaluation d'effets thérapeutiques***

L'évaluation de l'efficacité, sur des lapereaux prématurés, de ces nouveaux surfactants pulmonaires, entreprise en collaboration avec une société industrielle (*Collab. T. Vandamme*), sera poursuivie. Le potentiel des microbulles pour le transport d'oxygène in vivo sera exploré (*Collab. C. Lundgren, Buffalo, USA*). L'étude des interactions entre émulsions de fluorocarbures et îlots de Langerhans sera poursuivie (*Collab. A. Belcourt, Centre Européen d'Etude du Diabète*).

### ***Collaborations hors Strasbourg :***

CEA (Saclay), Universités de Paris VI (INSP), Angers (INSERM), Nancy (Lab. Hématologie), Nice (CMOM), Fukuoka et Nagoya (Japon), St Jacques de Compostelle (Espagne), MIT (Cambridge, USA), Buffalo (NY, USA).

### ***Supports financiers***

Ministère de la Recherche (bourses post-doc), CNRS (BDI), Europe (STREP # NMP3-CT-2003-505614, 2004-2007), ANR (Programme blanc 06), BQR ULP (06), Spanish Ministry of Education and Science.



# *Synthèse et Propriétés Optiques et Magnétiques de Matériaux Moléculaires Macromoléculaires*

## **Rapport 2003-2005**

L'équipe a quitté l'ICS en décembre 2006

Il reste à l'ICS P. Baxter et B. Meurer

**Responsable Philippe Turek**

### **Chercheurs et enseignants-chercheurs**

Marguerite Barzoukas	PR	départ 15/12/2006
Paul Baxter	CR	
André Bieber	PR	départ 15/12/2006
Sylvie Choua	MC	départ 15/12/2006
Bernard Meurer	CR	départ 15/12/2006
Philippe Turek	PR	départ 15/12/2006

### **ITA – IATOS**

Maxime Bernard	IR	départ 15/012/2006
----------------	----	--------------------

### **Non permanents**

#### **Visiteurs**

Libero Zuppiroli	PR invité ULP	6 mois	2002/2003
Grossi Loris	Pr associé ULP	1 mois	2005

#### **Thésards**

Marianne Gaborieau	industrie	soutenance 10/03/2005
Al Ouahabi Abdelaziz	MESR	début 01/10/2005
Dallery Jérôme	MESR	codirection Djukic début 01/10/2005





L'équipe a pour objectif la compréhension des propriétés optiques non linéaires et des propriétés magnétiques des systèmes moléculaires in extenso (molécules isolées, macromolécules, systèmes d'intérêt biologique, phases condensées, couches minces). C'est un centre utilisateur de la spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et proposant un service commun pour cette instrumentation (resp. M. Bernard), tout en maintenant une activité de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) appliquée à l'étude des matériaux polymères. Un axe de collaboration transverse est établi avec l'IPCMS, au sein du NoE Européen «MAGMANet», portant sur les matériaux moléculaires magnétiques.

## 1. Magnétisme moléculaire et délocalisation électronique

Les molécules à haut spin résultant et les polymères magnétiques sont des objets fascinants, mais encore rares. On attend de ces matériaux de nombreuses et originales propriétés, telles que des états ordonnés magnétiques ou encore des effets photomagnétiques, ouvrant de nouvelles voies à l'électronique moléculaire : spintronique,

Schéma 1

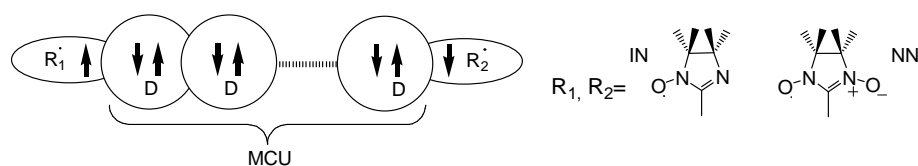
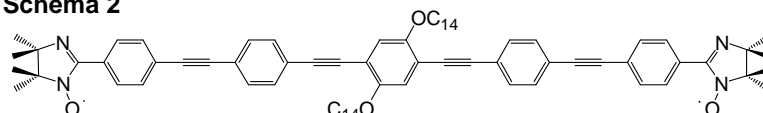


Schéma 2



Des travaux menés en collaboration nous ont également permis d'explorer les propriétés magnétiques d'autres matériaux avec l'acuité particulière que procure la spectroscopie de RPE. Ainsi les mécanismes de dopage à l'iode du pentacène ont été élucidés tant dans le matériau massif que dans les couches minces (P04-ACL-068). De même, nous avons récemment établi l'absence de ferromagnétisme dans les poudres de ZnCoO, matériau dont les propriétés sont très discutées, (Strasbourg) dans le cadre de l'électronique de spin (collab. A. Dinia, UMR 7504, Strasbourg; P05-ACL-079). La détermination des densités de spin électronique de radicaux imino-nitroxyde a pu être menée pour la première fois par la spectroscopie de double résonance ENDOR. En particulier, l'asymétrie des couplages hyperfins a été observée par ENDOR dans des radicaux chiraux (collab. P. Rey, DRFMC/CEA, Grenoble; P04-ACL-060).

bistables magnéto-optiques. Les potentialités de tels matériaux moléculaires devraient émerger dans les nanotechnologies, visant par exemple à l'élaboration d'ordinateurs quantiques, de machines magnéto-mécaniques.

Pour les activités relevant du **magnétisme moléculaire**, une série de travaux portant sur l'étude des mécanismes de couplage d'échange magnétique intra- et inter-moléculaire dans des polyradicaux organiques a été finalisée par la publication d'une série d'articles correspondants. Partant d'un schéma général (Schéma 1), il a été démontré que l'échange magnétique à travers la liaison chimique subsistait aux grandes distances au sein de biradicaux séparés par des unités phénylène éthynylène (Schéma 2; P03-ACL-025). Ces études ont été poursuivies et étendues en particulier pour des topologies de type méta-phénylène (P05-ACL-019), et pour des couplages magnétiques à travers des métaux diamagnétiques (P04-ACL-069). Cette problématique a également été abordée pour des systèmes insaturés (P04-ACL-067; P05-ACL-007) au sein desquels de fortes interactions d'échange antiferro magnétiques ont été établies.

La **communication électronique** entre deux métaux à travers un pont conjugué est très étudiée actuellement car la compréhension de ce phénomène élémentaire est à la base du développement de l'électronique à l'échelle nanométrique (Schéma 3). Le comportement de nouveaux complexes bimétalliques de ruthénium bis(acétylures) et bis(allénylidènes) est étudié par RPE (collab. S. Rigaut, Rennes) en générant in situ, par électrolyse à potentiel contrôlé, les espèces mono réduites ou oxydées. Ces études permettent de déterminer la densité de spin sur les structures et de vérifier si l'on obtient des systèmes à valences mixtes délocalisées, ou si la charge est localisée sur un centre métallique. Les études en cours privilégient les systèmes à valence mixte en faisant varier la nature de l'espaceur.

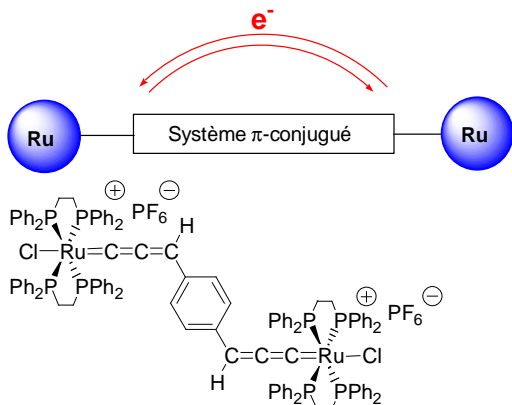


Schéma 3. Complexe bimétallique du ruthénium à ligands allénylidènes

## 2. Matériaux et systèmes d'intérêt biologique

L'étude des mécanismes réactionnels dans des systèmes modèles pour l'étude des *allergies de contact* est menée en collaboration avec les biochimistes strasbourgeois dans le cadre d'un programme européen « fragrance allergy ». Les enjeux et l'originalité de ces études relèvent de la dermatochimie (photochimie en particulier) pour différents allergènes. L'apport de l'équipe réside dans la mise en œuvre de la spectroscopie de RPE (en onde continue et pulsée, ainsi qu'en double résonance électron-noyau ENDOR, illumination optique in situ) pour l'étude de ces systèmes spécifiques : adaptation de l'équipement et définition des expérimentations pertinentes permettant de détecter et caractériser les radicaux et d'établir ainsi des chemins réactionnels (Schéma 4). Les résultats obtenus contribuent à la détermination des espèces présentes et de leur cinétique d'évolution dans les processus de dégradation photochimique et dans différents contextes environnementaux (présence ou non d'oxygène moléculaire, effet sur les acides aminés, les protéines de la peau ; **P05-ACL-044**).

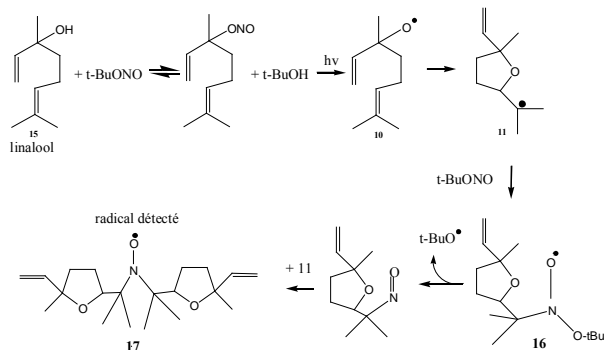


Schéma 4

## 3. RMN appliquée à la physico-chimie des polymères

La détermination directe de la taille des inclusions dans un mélange de polymères incompatibles finement hétérophasé est difficile par microscopie électronique en raison de la finesse des coupes et du manque de contraste. Une alternative est l'utilisation de la *diffusion de spin* en résonance magnétique nucléaire. Il existe différentes méthodes pour créer un déséquilibre dans l'aimantation nucléaire entre deux phases (une différence de température de spin) et pour suivre le retour à l'équilibre. Passer de l'évolution temporelle du signal à une taille caractéristique suppose que soit connu le « coefficient de diffusion de spin »  $D$ . Celui-ci peut varier notablement d'un polymère à l'autre en fonction de la distribution des distances interprotons. On utilise pourtant souvent pour les polymères une valeur unique obtenue sur les phases ordonnées de copolymères à blocs PS-PMMA dont les paramètres géométriques sont déterminés par diffraction des RX. Partant d'une idée de Maurice Goldman, nous avons mis au point une méthode permettant de mesurer  $D$  pour n'importe quel homopolymère, en y dispersant des centres paramagnétiques (radicaux stables ou complexes de métaux de transition). Deux processus peuvent alors contribuer au retour à l'équilibre de l'aimantation: la relaxation due aux fluctuations du spin électronique qui affecte les noyaux proches du centre paramagnétique, la diffusion de spin ailleurs. On peut se placer dans un régime où les deux processus sont en compétition en jouant sur l'angle de verrouillage de l'aimantation nucléaire dans une expérience de relaxation dans un référentiel tournant incliné par rapport au champ extérieur. Le retour à l'équilibre possède alors une forme non exponentielle caractéristique, dont les paramètres fournissent  $D$ . La méthode, que nous avons précédemment validée, a été appliquée à un verre organique et à une série de polymères. Elle montre des différences importantes dans les valeurs de  $D$  (**P05-ACL-080**). Des mesures sur le polyacétate de vinyle deutéré sur le méthyle et sur le polystyrène deutéré sur le phényle ont permis de mieux démontrer le rôle de ces chemins dipolaires sur  $D$ . (**P07-ACL-058**)

## 4. Metal-Assembled Hybrid Polymers and Conjugated Nanostructures:

### *Novel Multifunctional Supramolecular Assemblies for 21<sup>st</sup> Century Molecular Electronics. P. N. W. Baxter.*

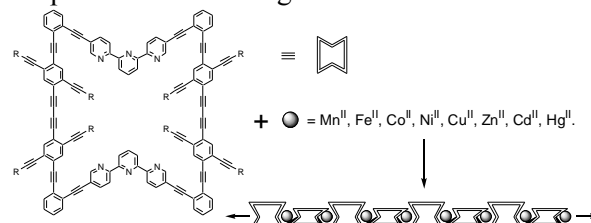
Four main themes of research have been developed at the Institut Charles Sadron (ICS) directed towards the synthesis and study of new multifunctional Supramolecular Polymers and Conjugated Nanostructures targeted towards future nanotechnological and molecular electronics applications. The projects have been undertaken with the following co-workers The themes are summarised below, and have been undertaken by the following co-workers : Al Ouahabi Abdelaziz MESR (Thésard), Piotr Jankowski (Socrates Scholar), Said Zahraoui (Etudiant de Master II Professionnel), Riad Dali-Youcef (Etudiant de DEA (chimie organique)).

#### **i) Autoassembled Nanostructured Metallopolymers.**

Materials that possess large channels and pores are currently the subject of intensive research, in that they may allow the uptake, storage and release of gases such as H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> as well as radioactive metal toxins and molecules with biomedical properties. They therefore offer important future possibilities for energy storage, sequestering environmental pollutants, biomedical filtration media and as drug delivery systems. We have therefore undertaken the synthesis of large macrocycles possessing rigid and preorganised nanosized cavities, solvent solubilising TIPS substituents and metal ion-binding sites.[2] In the example shown in [scheme 1](#), addition of appropriate metal ions will be expected to coordinate the binding sites and join the macrocycles together to form a polymer. Such a polymer represents a new class of polymer architecture in that it would be a polymer of nanostructures. A hybrid organic/inorganic material of this type would be expected to possess large nanosized channels of precisely defined diameter due to locking together of the macrocyclic rings in the solid state. Significantly, the channel structure may be disassembled or reassembled reversibly and controllably upon dissolution in particular solvents, or upon changes in concentration and/or upon the addition of metal decomplexants such as EDTA. The pore structure of the polymer may

thus exhibit unusual properties such as self-repairing and self-healing and may be recyclable upon removal and re-addition of the linking metal ions.

Polymers of this type may function as solid state luminescence sensors of particular organic compound vapours, solvents and gases and as selective nanofiltration media, allowing the separation and purification of mixtures of neutral molecules and ions according to size, shape and surface charges.



**Scheme 1.** Auto-assembly of a nanoporous polyring metallopolymer from first row transition metals and the shape persistent macrocycle 4 ( $R = Si(i-Pr)_3$ ).

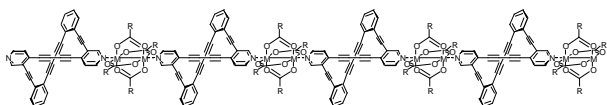
#### **ii) Functional Molecular Electronic Materials: Novel Organic/Coordination Polymers incorporating Dehydroannulenes as Structural Units.**

The second thematic involves the creation of new classes of n-dimensional ( $n = 1-3$ ) coordination network polymers incorporating pyrido-dehydroannulene macrocycles.[1, 3, 4] Dehydroannulenes are uniquely planar, rigid and cyclically conjugated and electrochemically active. Hybrid materials constructed from dehydroannulenes and metal ions would therefore be especially interesting in that they may be expected to display a rich variety of exploitable properties such as electrochemical, photochemical, magnetic, optical, catalytic, porous, sensory and mechanical behaviour. Materials of this type may possibly exhibit bulk ferromagnetism with high spin metal ions, as well as functioning as new types of porous electrically conducting films.

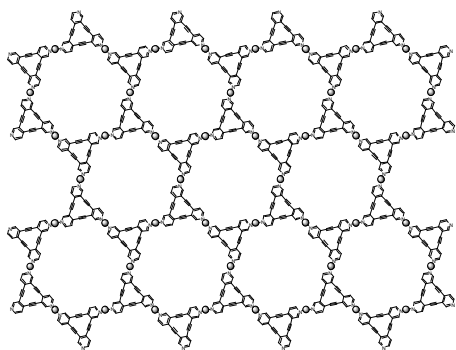
As part of our first results in these studies, we have successfully obtained x-ray crystal structures of the linear, 1-dimensional dehydroannulene polymers incorporating bridging dimetallic Cu<sup>II</sup> and Rh<sup>II</sup> carboxylate units ([top, scheme 2](#)). We are currently engaged in the synthesis of solubilised derivatives of these materials in order to obtain processable molecular wires.

We have also obtained crystal structures of 2-dimensional hexagonal polymeric networks of the type shown in [scheme 3](#). In these hybrid coordination polymers, metal nitrate salts,

$M(NO_3)_2$  ( $M = Mn, Co$  and  $Ni$ ), are coordinated to triangular dehydroannulene macrocycles to afford a hexagonal network structurally reminiscent of the all-carbon polymer graphyne. Unfortunately, the R1 factors of the crystal structures are above 10% due to solvent and anion disorder. We are experimenting with different anions and solvents in order to improve this situation. The magnetic properties of these networks will be investigated.



**Scheme 2.** Linear/helical (top), serpent (centre) and zig-zag (bottom) hybrid conjugated metallopolymers comprising pyridodehydroannulenes and di-metalcarboxylates. [ $M = Cu^{II}$ ,  $R = Me$ ;  $M = Rh^{II}$ ,  $R = t-Bu$ ]



**Scheme 3.** 2-dimensional hexagonal network coordination polymer nanostructures (grey spheres =  $M(NO_3)_2$ , where  $M = Mn, Co$  and  $Ni$ ).

### iii) Sterically Insulated Conjugated Nanostructures.

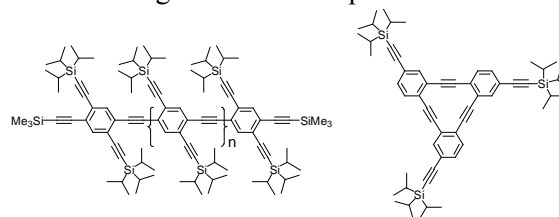
Conjugated organic polymers are currently of paramount commercial importance for the construction organic light emitting diodes (OLED's), organic thin film transistors (OTFT's) and organic field effect transistors (OFET's), which are becoming ubiquitous in computing hardware and electronic appliances. The majority of such materials published to date possess inter-chain  $\pi$ - $\pi$  contacts which allow intermolecular excited state hopping with a resulting loss in emission quantum yield, thereby reducing the efficiency of the OLED emission. However, conjugated polymers and oligomers which are insulated from the external environment and unable to form  $\pi$ - $\pi$  contacts would be expected to

All the above polymers may be expected to form under thermodynamically reversible conditions with assembly-disassembly controlled by environmental factors such as heat, concentration or the presence of chemical effectors such as decomplexing agents. Such polymers may function as metallo-smart materials whereby inherent physical properties such as magnetism and conductivity may be modulated or completely switched upon external stimulation.

exhibit optimised fluorescence with little radiationless energy loss.

We have therefore synthesised a series of nanoscopically sized conjugated phenylethynylene oligomers, based on tetraethynylbenzene (TEB) repeat units and sterically insulated with triisopropylsilyl (TIPS) substituents (scheme 4). The TIPS substituents prevent intermolecular aromatic  $\pi$ - $\pi$  contacts between separate oligomers, significantly improving the solubility, extending the chromophoric surface area and increasing the conjugation of the phenylethynylene backbone, yielding chromophores which will be expected to display significantly superior fluorescence emission properties. We are currently investigating their fluorescence emission, and also intend to study their thin film forming properties with the future goal of fabricating OLEDs with more energy efficient light emitting capabilities. We also intend to utilise the TEB oligomers for the construction of a variety of sterically insulated conjugated nanostructures which will serve as a new class of molecular architecture for OLED construction.

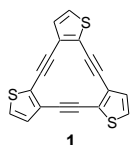
Another avenue of research currently underway in collaboration with P. Turek and C. Mathis, is the alkali metal doping of the above compounds in order to investigate the electronic properties of the resulting radical anions. This work, combined with electrochemical and theoretical measurements will be expected to provide a detailed insight into the electronic properties of phenylethynylene molecular materials. This will be of considerable importance within the field of molecular electronics where these building blocks are ubiquitous.



**Scheme 4.** Sterically insulated phenylethynylene nanostructures.

#### iv) Dehydroannulenes as Novel Electronic Materials.

As part of our above studies on dehydroannulene macrocycles as new functional materials, we reasoned that the trithiophene-dehydro[12]annulene **1** (scheme 5) may be an excellent candidate for OTFT and OFET fabrication, as it exhibits a suite of physicochemical properties such as i) cyclic conjugation; ii) low HOMO-LUMO gap; iii) 3-D  $\pi$ - $\pi$  stacking in crystal structure; iv) readily sublimable; v) stability to air and light; and vi) good solubility, which are ideal for optimal device performance.



**Scheme 5.** Trithiophenedehydro[12]annulene **1**.

We have synthesised a small quantity of **1** in order to study its thin film forming properties and to assess its suitability for OFET and OTFT fabrication, and have discovered that it indeed forms highly ordered crystalline thin films by solvent evaporation from solutions deposited on

graphite and mica surfaces. This is a necessary prerequisite for device fabrication. We are currently engaged in the preparation of multigram quantities of **1** with the future goal of determining the optimal conditions for thin film formation and subsequent device fabrication. If **1** functions successfully as an OFET or OTFT, we will then explore the effect of differing functionality on the periphery of the molecule in order to further optimise device performance, as well as investigating the suitability of the selenium and tellurium analogues.

Lastly, it is also envisioned that electron rich annulenes such as **1** may be co-crystallised with electron acceptors such as TCNQ and TCNE to form donor-acceptor salts, which may function as a structurally new class of electronically conducting organic metals. This possibility is currently under investigation.

[P03-ACL-084, P03-ACL-108, P03-ACL-109, P04-ACL-010, P04-ACL-111, P05-ACL-032]



# *Service Commun de Caractérisation*

## **Responsable Joseph Selb**

### **Analyses élémentaires et fonctionnelles**

Jacques Druz	IR
Marie France Peguet	T
René Roth	T

### **Spectroscopies optiques UV / IR**

Jacques Druz	IR
--------------	----

### **Chomatographie d'exclusion stérique**

Alain Rameau	IR
Roger Meens	IE (décédé 21/09/05)
Catherine Foussat	T

### **RMN – Spectrométrie de masse MALDI-TOF - Thermogravimétrie**

Yves Guilbert	IR
---------------	----

### **Calorimétrie différentielle à balayage**

Catherine Saettel (1/2)	T
-------------------------	---

### **Viscosimétrie**

Catherine Foussat	T
-------------------	---

### **Diffusion de la lumière - Réfractométrie**

Monique Mottin	T (arrêt longue maladie sept. 2006 / retraite juillet 2007)
----------------	---

### **Magasin de produits chimiques et fournitures**

Sylvia Hensgen	T (retraite décembre 2006)
----------------	----------------------------





Le Service Commun de Caractérisation de l'Institut Charles Sadron regroupe différentes techniques d'analyse d'intérêt général :

- Analyses élémentaires et fonctionnelles
- Spectroscopies UV et IR
- Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)
- FFF (Field-Flow-Fractionation)
- RMN
- Spectrométrie de masse MALDI-TOF
- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)
- Viscosimétrie
- Diffusion de lumière
- Réfractométrie différentielle
- Thermogravimétrie

Certaines technologies obsolètes (Tonométrie et Osmométrie) ont été abandonnées depuis quelques années.

D'autres techniques disponibles à l'Institut (microscopies électroniques, tensiométrie, AFM, rhéologie, ...) sont aussi des outils de caractérisation, mais ils sont gérés directement par les équipes de recherche.

### **Fonctionnement du Service de Caractérisation**

Le fonctionnement du service est actuellement assuré par 7 Ingénieurs et Techniciens. Le service est subdivisé en plusieurs sections, chacune sous la conduite d'un des 3 Ingénieurs de Recherche.

L'intégration d'un tel service au sein même du Laboratoire permet les contacts directs avec les chercheurs, ce qui favorise grandement la résolution des problèmes de caractérisation posés.

D'un point de vue pratique, le mode de fonctionnement des différentes sections varie selon les cas. Les techniques généralistes les plus courantes (RMN, UV, IR) sont en libre-service, le rôle des responsables étant essentiellement d'assurer la formation des nouveaux utilisateurs et la maintenance des appareillages. Pour les autres techniques plus spécifiques demandant un certain savoir-faire (Analyses élémentaires et fonctionnelles, SEC, MALDI, DSC), le personnel du service assure l'intégralité des analyses (mesures et traitement des données). Ce dernier mode de fonctionnement est la garantie d'un haut niveau de fiabilité des résultats expérimentaux et permet d'éviter l'endommagement accidentel des appareils par des utilisateurs inexpérimentés.

La plupart des appareillages sont maintenant connectés au réseau informatique interne pour le transfert à distance des données expérimentales. Pour certaines techniques, le responsable a également la possibilité de suivre à distance le fonctionnement des appareils.

### **Relations extérieures**

Le rôle du Service de Caractérisation n'est pas uniquement limité à l'Institut. Il répond aussi à de nombreuses demandes extérieures émanant de laboratoires de la recherche publique de Strasbourg ou d'autres villes, ainsi que de compagnies industrielles. Le service de SEC est de loin le plus sollicité.

Les prestations pour les entreprises présentent plusieurs intérêts : (i) elles fournissent des ressources financières qui contribuent de façon notable à la mise à niveau permanente des appareillages; (ii) outre les simples prestations de service de routine, il y a souvent de réels problèmes de recherche qui incitent aux développements de nouvelles procédures d'analyse; (iii) les relations suivies avec le milieu industriel favorisent l'établissement de collaborations de recherche.

### **Rôle de formation**

Le Service de Caractérisation a également un rôle de formation vis-à-vis des doctorants. Il accueille aussi chaque année des stagiaires de différents niveaux universitaires pour les initier aux techniques de base de caractérisation des polymères et notamment à la SEC. La section SEC assure des TP pour 2 masters-pros de l'ULP.

### **Evolution des moyens matériels et humains**

Au cours des 4 dernières années, il y a eu un réel effort pour doter le service d'équipements récents plus performants. Il s'est agi d'une part de l'implantation de techniques entièrement nouvelles :

- MALDI (2004)
- Field-Flow-Fractionation, FFF (2005)

et d'autre part, du renouvellement complet d'appareils obsolètes :

- RMN et IRTF (2004)
- SEC en milieu aqueux avec détecteurs réfractométrique et diffusion de lumière multiangles (2005),

sans oublier diverses opérations de maintenance : remise à niveau des lignes SEC en solvants organiques (2006) et du matériel informatique (2007)

L'ensemble de ces investissements répétés traduit clairement la volonté de l'Institut de disposer d'un service de Caractérisation polyvalent et performant.

En ce qui concerne les moyens humains, la cessation d'activité de plusieurs membres a entraîné des modifications dans l'organisation et le fonctionnement du Service de Caractérisation. L'ancien responsable R. Nuffer a été remplacé en 2006 par un autre chercheur, J. Selb. Le départ de Mme S. Zehnacker, responsable de la DSC, a pu être compensé en 2005 par l'arrivée de Mme C. Saettel en

provenance du LDFC, lors de la fermeture de ce laboratoire. Par contre, il n'y a pas eu de nouveaux arrivants pour compenser les départs de R. Meens en 2005 (SEC et HPLC), de M. Mottin (Diffusion de lumière et Viscosimétrie) et S. Hensgen (Magasin de Chimie) en 2006.

Les effets de la diminution récente des effectifs ont pu être limités par la redistribution de certaines tâches parmi le personnel restant (pour la SEC et la Viscosimétrie). Mais il y a eu aussi l'abandon inévitable de certaines prestations (notamment les mesures de Diffusion de Lumière et de réfractométrie différentielle).

Des informations plus détaillées sur les différentes techniques sont données ci-dessous.

### **Analyses Élémentaires et Fonctionnelles**

*(J. Druz, M.F. Peguet, R. Roth)*

Cette section est une originalité du Laboratoire depuis la création de celui-ci. Ce service de proximité est particulièrement utile pour les chimistes en termes de fiabilité et interactivité. Les analyses concernent essentiellement la détermination des teneurs en C-H-N, S, O et plus rarement en Cl, Br, Si et quelques métaux. Les analyses fonctionnelles, qui demandent des procédures très spécifiques avec les polymères, sont moins demandées, en raison des nouvelles possibilités d'analyse offertes par les appareillages performants acquis récemment à l'Institut (IRTF, MALDI, RMN).

Il faut noter que d'une façon générale le nombre des analyses est en régression ces dernières années. Ceci s'explique en partie par la diminution des effectifs dans les équipes de synthèses chimiques du Laboratoire. Il y a également eu une diminution notable des demandes extérieures issues notamment d'autres laboratoires appartenant au Pôle Matériaux de Strasbourg. Ce n'est que de façon très ponctuelle que ce service effectue des analyses pour des industries régionales.

### **Spectrophotométrie UV et IR**

*(J. Druz)*

Le laboratoire dispose d'un spectromètre UV-visible Shimadzu de plus de 20 ans, et de 2 appareils plus récents, un UV-visible-proche Infra-Rouge Varian Cary-500 (1998), et un IRTF Bruker, Vertex-70 (2004). Ces 3 appareils sont accessibles en libre-service. L'acquisition fin 2004 du spectromètre IRTF très performant avec différents accessoires a été une amélioration particulièrement appréciée des utilisateurs demandant des caractérisations rapides et précises de diverses molécules organiques. En

particulier, l'équipement ATR diamant est très sollicité car il offre de nouvelles possibilités d'analyses et il permet de s'affranchir de la préparation de nombreux échantillons. Des montages complémentaires permettent de faire des analyses en fonction de la température, soit en transmission (travaux de l'équipe Ph. Mesini), soit en réflexion de surface (travaux de l'équipe P. Schaaf)

Sous l'égide du département d'éducation permanente de l'Université Louis Pasteur (DEPULP), une formation sur l'IRTF est donnée chaque année à des stagiaires du milieu industriel.

### **Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)**

*(A. Rameau, C. Fousat)*

Depuis plusieurs années, la réputation du service SEC est basée sur ses possibilités d'analyses variées et sur la fiabilité des résultats liée notamment à l'utilisation de la multidétection qui élimine les approximations propres aux méthodes d'étalonnages standards (masses molaires apparentes).

Grâce aux améliorations continues des installations SEC en solvants organiques et le récent remplacement complet de l'appareillage en solvant aqueux (avec les dernières versions Dawn-Heleos et Optilab-rEX des détecteurs Wyatt), le Laboratoire dispose actuellement d'un service de Chromatographie d'Exclusion Stérique sans doute unique par sa diversité et sa sophistication.

Les 5 lignes analytiques, dont 3 avec multidétection (Diffusion de Lumière multi-angles et viscosimètre), permettent de répondre à des demandes d'analyses très variées sur les polymères organosolubles et les polymères hydrosolubles. Les analyses portent sur les polymères synthétisés dans le laboratoire ainsi que sur ceux issus de nombreux autres laboratoires publics et d'entreprises privées.

Les contacts maintenus depuis plusieurs années avec les laboratoires et les entreprises sont la preuve de l'expertise reconnue du service SEC de l'ICS. Les activités de prestation de service dans le domaine de la chimie, de l'agro-alimentaire et de la pharmacie ont pris beaucoup d'ampleur au cours des huit dernières années. Elles ont permis, avec l'appui du Laboratoire et de la région, de doter le service des instruments les plus récents et performants dans ce domaine. Ces relations avec le milieu industriel sont complétées par un stage annuel de formation du DEPULP nationalement reconnu.

Un point significatif à noter est la forte augmentation des demandes de caractérisation en solvant aqueux. Ceci est dû à l'évolution de la chimie (chimie verte), aux demandes de plus en plus importantes du secteur pharmaceutique, et d'une façon plus générale par l'intérêt croissant suscité par

les polymères hydrosolubles dans de nombreux domaines. A ce propos, il faut rappeler que si les conditions de caractérisation des polymères par SEC en solvant organique sont le plus souvent bien établies, il est loin d'en être de même avec tous les polymères hydrosolubles. Dans de nombreux cas (polymères de masses molaires très élevées, polymères amphiphiles, polyélectrolytes plus ou moins hydrophobes, polymères cationiques, ...) les analyses par SEC sont problématiques et parfois impossibles.

Un challenge pour les années à venir est d'étendre les possibilités d'analyse à tous les polymères hydrosolubles, quelle que soit leur nature chimique. C'est une des raisons de l'acquisition d'une autre technique de séparation, la "Flow-FFF".

### **Flow Field-Flow-Fractionation (Flow-FFF)**

*(A. Rameau, J. Selb)*

Cette technique de séparation est une alternative à la SEC qui est relativement peu répandue en France. En principe, un des avantages de la FFF et de pouvoir caractériser des polymères hydrosolubles quand la SEC est inapplicable (adsorption sur les colonnes, dégradation des très grandes masses molaires, ...). Cependant, la FFF n'est pas une technique de routine comme la SEC, chaque échantillon nécessitant l'optimisation de nombreux paramètres d'analyse.

Dans notre cas, le système FFF Eclipse-2 de Wyatt est monté en parallèle à la SEC en milieu aqueux, en utilisant le même système d'injection et les mêmes détecteurs diffusion de lumière et réfractométrique.

Les premières études ont effectivement permis de mettre en évidence les avantages de cette technique mais aussi de révéler des difficultés inévitables non mentionnées dans la littérature.

Notons que l'utilisation de la Flow-FFF peut être étendue à la caractérisation de particules en suspension (latex, par exemple)

### **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**

*(Y. Guilbert)*

Le Laboratoire est équipé d'un appareil Bruker 400 Mhz à température variable avec sonde multi-noyaux. Les analyses de routine, principalement  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  et  $^{19}\text{F}$ , sont effectuées par les doctorants, techniciens et chercheurs ayant suivi une formation en interne. Parmi les possibilités d'études, citons l'obtention de spectres à 2 dimensions pour l'étude des couplages, et les mesures à haute température utiles pour des polymères insolubles à température ambiante.

### **Spectrométrie de masse MALDI-TOF**

*(Y. Guilbert)*

Les analyses sur l'Autoflex de Bruker/Daltonics sont essentiellement limitées aux petites molécules (masses molaires 500 – 1 000) et aux polymères dans la gamme des faibles masses molaires (500 à 10 000) pour lesquels la résolution permet notamment de définir les bouts de chaînes (p. ex. : fonctions polymérisables de macromonomères). Les principaux polymères analysés sont le poly(oxyéthylène), le poly(oxypropylène), le polystyrène, le poly(méthacrylate de méthyle) avec les matrices usuelles de la MALDI (Dithranol, DHB et HCCA).

### **Analyse thermogravimétrique**

*(Y. Guilbert)*

La thermobalance (Mettler TG 50) est utilisée pour suivre les décompositions thermiques des matériaux, contrôler les stabilités isothermes, et doser la présence de petites molécules volatiles (eau p.ex.) incluses dans les polymères.

### **Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)**

*(C. Saettel)*

2 appareils sont disponibles : une DSC Diamond Perkin-Elmer et une micro-DSC-III Setaram. Placée sous la responsabilité scientifique de JM. Guenet, C. Saettel est affectée à mi-temps au Service de Caractérisation. Pour cette nouvelle affectation, suite à la disparition du LDFC, C. Saettel a suivi plusieurs stages de reconversion. Sur la DSC Diamond dont elle a la charge, elle effectue des mesures (T<sub>g</sub>, points de fusion et de cristallisation) pour tout le personnel de l'ICS et pour quelques laboratoires extérieurs.

### **Viscosimétrie**

*(C. Foussat)*

Bien que supplantée par la SEC pour les mesures courantes de masses molaires, la viscosimétrie reste une technique incontournable dans un laboratoire de physico-chimie macromoléculaire. Le service dispose d'un viscosimètre à capillaire automatique (Schott AVS-360).

La gamme des viscosimètres disponibles a été récemment étendue (types Oswald et Ubbelohde avec et sans dilution) pour permettre les mesures non seulement sur les solutions diluées de polymère dans différents solvants (détermination des viscosités intrinsèques) mais également les mesures de viscosité de polymères liquides (silicones) dans une large gamme de viscosités.

A l'occasion du déménagement à Cronenbourg, il est prévu d'inclure dans le service un autre appareil disponible à l'Institut, le viscosimètre rotatif "Low-Shear-30" (*J. Selb*). Bien qu'ancien cet appareillage est un indispensable complément aux viscosimètres capillaires pour les solutions polymères non-newtoniennes et semi-diluées.

### **Diffusion statique de la lumière**

En tant que technique de routine pour mesurer les masses molaires des polymères, cette technique a été en nette régression ces dernières années en raison essentiellement de la concurrence de la SEC. Actuellement, il n'y a plus de responsable de la technique dans le Service de Caractérisation. Les mesures restent cependant possibles car l'Institut dispose encore de plusieurs appareils répartis dans différentes équipes. Ces appareils sont toutefois très anciens voire obsolètes. Il y a bien à l'Institut un modèle ALV assez récent (responsable M. Duval) permettant également les mesures dynamiques, mais cet appareillage est essentiellement destiné à des travaux de recherche spécifiques et n'est normalement pas utilisable pour les mesures courantes. Une réflexion est en cours actuellement pour définir comment maintenir opérationnelle cette technique historique de l'Institut.

### **Prospectives**

Le Service Commun de Caractérisation de l'ICS a su se doter d'équipements performants au cours des dernières années. L'expertise de son personnel est unanimement appréciée par l'ensemble des utilisateurs. Ce service constitue donc un outil important dont le rôle de premier plan devrait encore s'affirmer dans l'environnement du nouvel ICS de Strasbourg-Cronenbourg.

Toutes les composantes du Service de Caractérisation actuellement dispersées dans le Bâtiment-Boussingault seront regroupées géographiquement dans le nouvel Institut ce qui devrait renforcer l'unité et l'efficacité de ce service. De plus, dans un but de rationalisation des moyens, quelques appareils d'usage collectif (Viscosimètre

rotatif, Fluorimètre, ...) actuellement localisés dans des labos d'équipe seront mis en libre-service dans le Service de Caractérisation afin d'élargir la panoplie des instruments disponibles.

Pour une meilleure information, les pages web du Service de Caractérisation seront entièrement remises à jour car elles ne correspondent plus à la situation actuelle.

Pour les années prochaines, le Service de Caractérisation entend poursuivre, voire accentuer, les orientations de sa politique actuelle :

- concertation avec les chercheurs pour les évolutions technologiques souhaitées en fonction des programmes de recherche;
- participation active à la formation des étudiants;
- relation avec le milieu industriel plus particulièrement au niveau régional.

Parmi les évolutions techniques envisageables, il serait particulièrement intéressant de valoriser encore plus les équipements actuels en examinant les possibilités de couplage de techniques (SEC + MALDI ou SEC + IRTF). Un tel projet mettant à profit les compétences des responsables de chaque technique se justifierait dans le cadre de projets qui restent à définir avec des équipes de recherche.

Pour terminer, il faut absolument évoquer le problème de baisse des effectifs du Service de Caractérisation. Ce problème va rapidement devenir encore plus crucial puisque, à échéance de 4-5 ans, tous les membres actuels du service auront cessé leur activité, à l'exception de 2 Techniciennes. Cette situation est évidemment un élément primordial à prendre en compte pour l'avenir du service.

Les adaptations à prévoir dans le fonctionnement de ce service sont aussi très étroitement liées aux évolutions futures des thématiques sur la Chimie et la Physico-Chimie des polymères à l'ICS.

# *Services communs : Mécanique, Informatique, Instrumentation, Electronique, Logistique*

## **Mécanique**

François Courtier	AI
ChristopheLambour	T
Gérard Strub	T

## **Informatique - Electronique**

Frank Paulus	IE	
Sylvie Bulot	AI	jusqu'au 31/12/2005
Magali Meyer	AJT	jusqu'au 31/12/2006
Sisouk Sivongsay	AI	depuis le 01/01/2007
Marcel Roth	T	depuis le 01/01/2007

## **Instrumentation**

Laurent Herrmann	IE
Jean Iss	IE (consultant)

## **Logistique**

Serge Stoetzel	T
----------------	---



## **Introduction :**

Les services techniques communs de l'ICS comprennent une dizaine personnes et sont organisés selon quatre activités : l'atelier de mécanique, l'atelier d'électronique, l'informatique et la logistique. Les objectifs principaux de ces deux dernières années ont été comme de coutume l'organisation du fonctionnement courant, le soutien technique à la recherche, mais également un travail exceptionnel d'infrastructure et de préparation du déménagement.

## **Infrastructure générale du laboratoire et préparation du déménagement :**

Les deux années passées ont été un peu trop longues pour ne plus rien entreprendre dans l'ancien bâtiment. Nous avons donc tenté de marier les besoins immédiats avec le déménagement initialement prévu fin 2006.

### *a) Restructuration du réseau informatique :*

Dans les années 90, l'Institut Charles Sadron s'est doté d'un réseau BNC. Technologie déjà en fin de vie à cette époque, ce réseau a vite montré ses limites, face à des besoins informatiques en croissance exponentielle.

Le projet ICS Cronenbourg arrivait donc à point, puisqu'il a fallu réaliser une maquette «réseau rapide» afin de jauger les possibilités d'un réseau commuté de type RJ45, face aux demandes des utilisateurs. Sur les 200 postes en ligne quotidiennement au laboratoire, 90 furent progressivement basculés sur le réseau rapide, qui au-delà de sa fonction de maquette de test, venait aussi soulager l'ancien réseau. Les utilisateurs passèrent d'un débit de 10Mbits/s partagés entre tous, à un débit de 100Mbits/s par poste raccordé au réseau rapide.

Tous les aspects du futur réseau de l'ICS ont pu être abordés sur cette maquette, grâce notamment à des études comparatives de matériels actifs, études des besoins et possibilités, pose des équipements, pose de lignes dédiées, basculement des utilisateurs, mise à jour matériels et logiciels des postes clients.

En parallèle à ce travail «matériel», des études conséquentes ont été faites pour améliorer la sécurité du réseau informatique : réseau sans fil, surveillance des points sensibles par caméra informatique, restriction d'accès au réseau, création d'une interface web de gestion de réseau, figurent sur la liste non exhaustive des aspects traités pour ce nouveau réseau.

Compte tenu du projet ICS Cronenbourg, la mission quotidienne du service informatique se divise actuellement en deux parties.

La première est de préparer au mieux le déménagement, afin que celui-ci se déroule dans les meilleures conditions. Pour ce faire, une étude de projet a été menée, afin d'évaluer les besoins et les ressources nécessaires aux utilisateurs. Cette étude a débouché sur un appel d'offre, puis l'acquisition d'une trentaine de switches Cisco 2960, 24 ou 48 ports. Face à l'augmentation constante des flux informatiques, il a aussi fallu renouveler l'intégralité des serveurs, afin d'offrir plus d'espace et de services aux utilisateurs de l'ICS.

Le départ de notre ancien webmaster, conjugué avec l'arrivée d'un nouveau logo, et d'une nouvelle charte graphique, entraîne la mise à jour complète du site web.

La deuxième mission du service informatique, reste toujours d'aider et d'accompagner au quotidien les utilisateurs, mais aussi de maintenir les services en état, en veillant à ce que chaque investissement puisse continuer à être exploité après le déménagement.

*b) Installation de gros équipements, mise aux normes :* la mise au norme de certaines anciennes installations a dû être poursuivie malgré le déménagement prévu. D'autre part, l'étalement dans le temps des crédits d'équipements lourds a conduit à l'achat d'un certain nombre d'instruments coûteux qu'il a fallu installer dans les locaux actuels en dépit d'une période d'installation assez courte de 2 à 3 ans. Il s'agit principalement d'une RMN400 Bruker, d'une MALDI TOF Bruker, d'une anode tournante Rigatu pour les RX et la machine de force, et d'un spectromètre infrarouge. Ces installations nécessitent la confection d'un dossier technique pour être réalisées conformément aux spécifications diverses. L'arrivée d'une nouvelle équipe d'une demi douzaine de personnes a nécessité des installations provisoires. On conçoit la difficulté de ces réalisations temporaires dans le cadre d'un déménagement imminent.



*Salle d'installation RX et anode tournante*



### c) chantier Cronembourg

Bien que cette activité très volumineuse soit un peu à la marge, nous pensons qu'un bilan pourra être utile au lecteur pour en tirer quelques enseignements pour l'avenir.

Le processus a été très long (une douzaine d'années entre l'idée et la réalisation) et donc éprouvant pour ceux chargés de porter et d'accompagner le projet. Malgré cela la motivation de la Commission créée à a pu être maintenue tant bien que mal. L'évaluation des coûts datait de plusieurs années au début de la réalisation et le budget n'a pas été réévalué. Nous avons dû avoir recours à un expédient en reportant certains coûts sur le budget « équipement » au détriment de l'appareillage scientifique pour pouvoir démarrer la construction. Nous avons dû largement intervenir dans la concrétisation des besoins exprimés dans le programme par manque d'efficacité du Bureau d'Etudes sur les problèmes spécifiques d'un laboratoire de recherche. Compte tenu de la trop longue durée, l'arrivée de nouvelles équipes et la défection d'autres a du être incorporée dans le programme à moyens constants. En conséquence, avant même de déménager certaines localisations des labos seraient à revoir. La Commission a dû consulter elle-même des entreprises pour affiner le budget déménagement et mobilier, et participer à la réalisation de certains plans d'exécution pour chaque labo. Enfin, le CHS a visité les locaux témoins pour donner des avis qui ne seront pas entièrement suivis faute de crédits.

En résumé, les notifications tardives de crédits sont une cause notable de la durée excessive de l'opération et de la pénibilité de l'ensemble de leur exécution. Nous espérons que ceux prévus pour le début 2006 seront au rendez-vous.



*L'ampleur du chantier du bâtiment*

#### Bilan chiffré du projet de bâtiment :

Coût global du projet : 14 M€

Surface totale SHOM : 9200 m<sup>2</sup>

Surface de laboratoire :

Hauteur 4 niveaux

Durée du projet : 13 ans

Durée de réalisation : 24 mois

Temps de travail généré dans l'ICS pendant ces 24 mois : 2 temps complets d'ingénieur.



*Le bâtiment terminé(extérieur)*



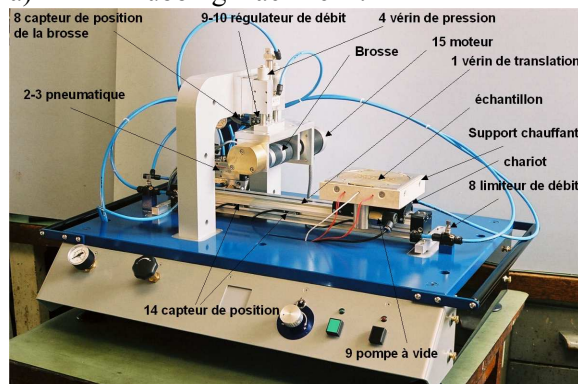
*Le bâtiment terminé(intérieur)*

#### Soutien technique à la recherche :

L'atelier de mécanique et d'électronique effectuent d'abord les nombreux mais indispensables travaux d'entretien et d'adaptation des différents matériels de laboratoire car ce service serait difficile à externaliser. D'autre part, ces services conçoivent et réalisent un certain nombre d'appareils originaux ayant donné lieu à des publications ou à des brevets. Ces réalisations sont le plus souvent développées conjointement entre électronique, mécanique et informatique.

Deux exemples représentatifs parmi de nombreux autres sont présentés ci-dessous :

#### a) « Rubbing machine » :



*La « rubbing machine »*

Le principe consiste à broser une surface polymère sur un support, chauffé ou non, de façon à en orienter les chaînes polymères en surface. Les cycles de brossages sont automatisés, les mouvements sont actionnés et asservis de façon électro-pneumatique avec des cartes électroniques réalisées à cet effet.

L'échantillon (différentes formes sont possibles) est maintenu en place par une pompe à vide pneumatique. La température de l'échantillon peut être réglée jusqu'à 200°C. Cette machine est un bon exemple de la collaboration entre les services de Mécanique, Instrumentation, et Electronique.

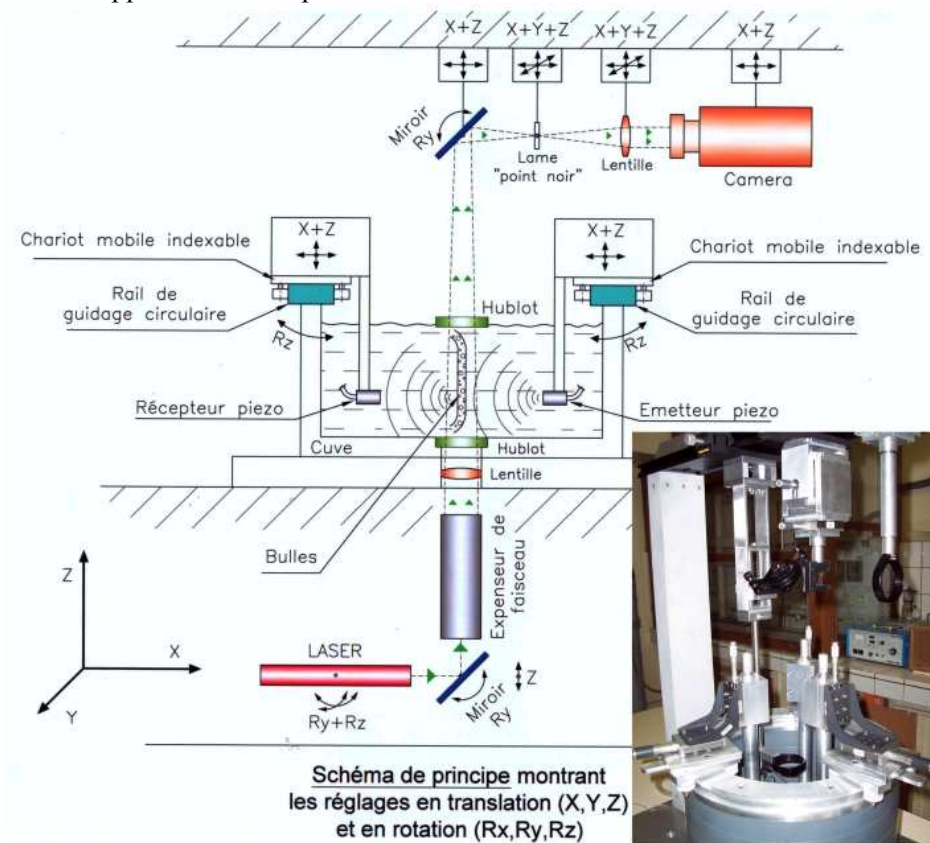
### b) Cuve à Ultrasons

Les excellents résultats obtenus par la construction d'une première cellule de mesure d'absorption acoustique ultrasonore d'un nuage de bulles dans un liquide, ont conduit à l'étude et à la construction d'un second appareil pour mesurer cette fois la réémission d'ondes acoustiques diffractées par les bulles, à différents angles. Cet appareil se compose : d'une

cuve contenant le liquide, d'un tube pour le passage des bulles, d'un émetteur piézoélectrique mobile, de deux récepteurs piézoélectriques mobiles, d'un laser, d'une caméra et de différents éléments optiques.

Les principales difficultés pour cette réalisation ont été :

- la conception et la réalisation d'un rail de guidage circulaire suffisamment précis mais d'un coût bien inférieur à ce qui est disponible chez les fournisseurs de ce type de matériel.
- la conception et la réalisation de nombreux réglages précis des différents éléments.
- La confection d'une cuve de relative grande dimension à paroi épaisse introuvable dans le commerce.





# *Laboratoire Européen Associé "Macromolécules en Milieux Divisés"*

## **ICS Strasbourg MPIP Mayence**

### **Coordinateurs ICS**

Lutz Pierre, DR,

Co-responsables Prof. J. Baschnagel, Prof. J. F Legrand, Directeur de l'ICS

### **Titre, thématique**

Laboratoire Européen Associé (LEA)

sur "**Polymères en milieux confinés**" (1998-2002)

puis "**Macromolécules en milieux divisés**" (2003-2006)

### **Partenaire**

Max-Planck-Institut für Polymerforschung (MPI-P)

Ackermannweg 10, 55128 Mainz (D)

Coordinateur Professeur K. Kremer,



Le Laboratoire Européen Associé (LEA) sur les "**Polymères en milieux confinés**" a été créé pour 4 ans par la société Max-Planck et le CNRS le 1<sup>er</sup> septembre 1998. Le but de ce laboratoire "sans murs" était de renforcer les collaborations et de promouvoir un travail de recherche en commun sur le thème des "Polymères en milieux confinés". Il faut rappeler que les Instituts de Mayence, Max-Planck-Institut für Polymer-Forschung (Mayence) et l'ICS (Strasbourg) travaillent sur les polymères et sont complémentaires sur de nombreux points tant au niveau de leurs thèmes de recherche que de leurs équipements. La collaboration, en cours depuis de longues années, est par ailleurs largement facilitée par la proximité géographique.

Le projet de recherche initial mettait l'accent sur la description théorique des systèmes et devait réunir tous les groupes des deux instituts depuis la chimie de synthèse à la théorie et la simulation en passant par la physique et la physico-chimie expérimentale. Ce LEA a été prorogé pour 4 ans fin 2002 sous l'intitulé "**Macromolécules en milieux divisés**".

Le LEA était géré par un "directoire" composé de deux chercheurs allemands et de deux chercheurs français. Les deux premières années, J.-F. Joanny avait assuré la Direction du LEA assisté par P. Lutz et du côté allemand par K. Kremer et J. Rühle. En 2000, K. Kremer a pris la direction du LEA. En 2001, J.-F. Joanny a été remplacé par P. Lutz à la direction du LEA du côté français, assisté de J. Baschnagel.

Les crédits annuels spécifiques mis à la disposition du LEA portaient sur des postes (affectés aux thèmes scientifiques du LEA) pour accueillir des chercheurs de l'institut partenaire et des moyens financiers : 2,5 postes "rouges" pour accueillir des chercheurs allemands en France (1 an pour 1 chercheur senior et 1,5 an pour des chercheurs de niveau post-doc), 4 postes pour accueillir des chercheurs français en Allemagne (dont un chercheur senior).

Il faut noter que d'autres thésards de l'ICS ou du MPI-P ont effectué des séjours post-doctoraux à l'ICS ou au MPI-P sur des sujets proches de ceux du LEA mais sur des financements différents. Le LEA a conduit en 8 ans à l'échange, sur des périodes plus ou moins longues, d'une trentaine de chercheurs (permanents, post-doc ou thésards).

Ainsi en 1999 et 2000, T. Vilgis (Théorie analytique) a été accueilli dans l'équipe théorie de J.-F. Joanny. Les relations entre les deux équipes ont été intensifiées par d'autres échanges de chercheurs et le séjour de V. Rostishvili à l'ICS

(2002). Cette collaboration a été renforcée par deux post-docs engagés dans le cadre du LEA à l'ICS. Cinq chercheurs permanents de l'ICS ont effectué des séjours plus longs au MPI-P: Ph Mésini dans le groupe de G. Wegner, B. Meurer dans le groupe du Prof. Spiess, A. Johner dans le groupe de K. Kremer, V. Ball dans le groupe du Prof. W. Knoll et P. Lutz dans le groupe du Prof. K. Müllen.

### **Projets scientifiques communs**

Quelques thématiques développées dans le cadre de cette collaboration sont listées ci-dessous :

- Polymères au voisinage de surfaces (Confinement en 2 dimensions ou près de 2 dimensions)
- Modification de surfaces par des films polymères ultraminces et biocompatibilité.
- Polymères dans des environnements finement divisés
- Chimie des polymères en milieux finement divisés (Chimie en micelles et en microémulsions) et polymérisation de mésophases de tensioactifs
- Techniques pour la fabrication de couches polymères à l'échelle moléculaire sur des surfaces solides et la préparation de films avec de nouvelles structures internes.
- Développement d'outils à la fois théoriques et expérimentaux pour la caractérisation et l'étude des propriétés de polymères confinés en deux dimensions ou au voisinage de deux dimensions (SNOM, AFM, RMN)
- Propriétés physiques de polymères dans des environnements finement divisés. Aspect statique: Interaction de polymères avec des environnements finement divisés, formation de microphases dans les copolymères à blocs. Aspects dynamiques: Mouvement de polymères dans des milieux finement divisés
- Contrôle directionnel des interactions

### **Réunions scientifiques communes**

Les chercheurs des deux laboratoires impliqués dans le LEA, se sont réunis chaque année pour une journée de présentations scientifiques organisée alternativement à Mayence et à Strasbourg, les orateurs étant principalement des chercheurs bénéficiant ou ayant bénéficié de postes du LEA. Les posters ont porté sur différentes thématiques de recherche en cours dans les deux laboratoires.

Les responsables du LEA ont organisé deux conférences internationales une première, en septembre 2002, intitulée "Polymers in confined media" à Mayence et une autre en janvier 2007 à Strasbourg intitulée "Fundamental and Applied Macromolecular Science: Toward Next Generation Materials".

Ce dernier symposium sur les matériaux polymères du futur a concerné tant leurs propriétés chimiques

et physiques fondamentales que leurs applications fonctionnelles dans les technologies de l'information, de la communication et les sciences de la vie et de la santé. Les matériaux impliqués dans ces recherches sont généralement des systèmes mixtes à structure complexe nécessitant des approches pluridisciplinaires et multi-échelle.

Une vingtaine de conférenciers du meilleur niveau international et de divers pays (France, Allemagne, Angleterre, USA) avaient été invités pour des présentations scientifiques. Ces conférences avaient été complétées pour des contributions orales invitées sélectionnées par le comité scientifique à partir des propositions de communications orales et par des contributions par affiches (80).

Ce programme a suscité un très vif intérêt de la communauté scientifique travaillant dans le domaine des polymères. Les différents contributeurs ont assuré la qualité scientifique de cette rencontre aux côtés des partenaires du Pôle Nanosciences et Matériaux Alsace, ainsi que de la communauté nationale des polyméristes de la recherche et de l'industrie. Plus de 230 chercheurs de différents laboratoires (France, Allemagne, Angleterre, USA) travaillant dans le domaine des polymères ont participé au colloque. Pratiquement tous les laboratoires français impliqués dans les polymères ont envoyé des représentants.

Ce colloque a également permis aux chercheurs du MPI-P de Mayence et de l'ICS de Strasbourg de faire le point sur leur collaboration dans le cadre du LEA pendant les huit dernières années et de discuter des perspectives.

Les doctorants et les post-doctorants des deux laboratoires ont également organisé des réunions scientifiques annuelles. Ces rencontres ont été très appréciées par les doctorants et les post-doctorants qui ont ainsi pu s'ouvrir à des projets en cours dans l'institut partenaire et avoir des contacts directs avec d'autres doctorants travaillant sur des sujets voisins et utilisant d'autres techniques expérimentales. Ces rencontres entre les doctorants et les post-doctorants ont suscité beaucoup d'intérêt auprès des jeunes chercheurs puisque ceux-ci ont souhaité renouveler régulièrement ces réunions. Des doctorants et des post-doctorants d'autres laboratoires strasbourgeois ont participé à ces réunions.

Des séminaires communs ont été mis en place (en moyenne un séminaire tous les deux mois) présentés alternativement par un chercheur de Strasbourg ou de Mayence dans l'un des deux laboratoires.

Une Ecole d'hiver sur la "Morphologie des Polymères en Milieux Confinés au voisinage des surfaces" a eu lieu en 2006

## Principaux résultats

Une partie conséquente de l'activité scientifique du LEA a été consacrée au domaine théorie-simulation impliquant deux groupes de théoriciens / simulateurs des deux laboratoires. Des résultats originaux et importants ont pu être obtenus sur le comportement de polymères confinés en deux dimensions ou au voisinage de deux dimensions et en chimie.

### - Théorie et Simulation :

Les travaux analytiques avaient été consacrés initialement à des problèmes interfaciaux tels que l'adsorption de polyélectrolytes [P01-ACL-009] ou de microgels [P01-ACL-051] et des systèmes microstructurés [P04-ACL-046] ou à des copolymères multiséquencés [P02-ACL-058]. Les travaux en collaboration avec le MPI-P avaient ensuite été plus orientés vers des problèmes dynamiques en relation avec des simulations numériques ou /et des expériences réalisées dans l'un ou l'autre des laboratoires impliqués.

Un contact fructueux avait pu être établi entre les équipes de simulation numérique par H. Meyer. En juin 2000, H. Meyer a rejoint l'ICS (équipe de J. Baschnagel) et a travaillé en collaboration avec F. Müller-Plathe du MPI-P [P02-ACL-070, P02-ACL084, P03-ACL-075]. Il a profité des discussions avec B. Lotz et J-C. Wittmann à l'ICS au niveau expérimental. Il a été recruté à l'ICS en tant que CR1 [P07-ACL-061]

V. Rostiashvili, a développé une théorie analytique qui devrait encourager la réactualisation de simulations numériques obtenues dans le groupe de Mayence il y a quelques années par Milchev d'une part et Rouault d'autre part. La dynamique d'effondrement ou de gonflement d'une chaîne suite à un changement brusque des conditions extérieures avait fait l'objet d'une collaboration avec N. Lee et le groupe de simulation à Mayence (C. Abrams) et S. Obukhov (ICS) [P03ACL-071, P04-ACL-021]. Le Pr. Obukhov a effectué des séjours réguliers à l'ICS dans le cadre du LEA. Il a contribué à développer une théorie des solutions concentrées de polymère au-delà du champ moyen. [P04-ACL-089] Ces derniers travaux remettent en question des idées généralement admises suite aux arguments de Flory et Edwards. Il a montré en particulier que la connectivité des chaînes conduit à des corrélations en loi de puissance (pour les fluctuations de densité ou l'orientation des segments statistiques (premier polynome de

Legendre P(s) par exemple). Il est aussi montré que le polymère dense induit des forces de Casimir entre plaques ( en fait ici une répulsion [ $n=0$ ]). Ce dernier résultat est particulièrement inattendu et montre que les solutions denses sont non-triviales. Cette recherche avait été menée en collaboration avec le groupe de simulation et de diffusion (M. Rawiso, J. Combet).

E. Jarkova (thèse au MPI-P, post-doc LEA à l'ICS) avait effectué sa recherche en collaboration avec A.N. Semenov et A. Johner. Son travail portait sur la théorie des hétéropolymères. Elle avait étudié le comportement de chaînes copolymères Hydrophobe/Polaire (H/P) dans l'eau. Elle a modélisé le spectre mécanique d'un copolymère H/P. (Macromolecules, **35**, 2469 (2005), EPJ **21**, 371 (2007)).

M. H. Angerman avait été accueilli en stage post-doctoral à partir du premier février 2005 pour deux ans. Le travail de M. H. Angerman portait sur le diagramme de phase de copolymères diséquencés confinés en couche mince[P06-ACL-053]

#### **-Autres collaborations**

P. Mésini (ICS) avait travaillé lors de son séjour à Mayence sur le repliement contrôlé de polypeptides et des agents réticulants clivables préparés à partir d'enzymes.

A l'ICS avec N Kelfalla (post-doc LEA 2 ans) P. Mésini s'est intéressé aux gels dégradables par voie enzymatique et aux résines mésoporeuses.

Ce travail sur les gels avait porté sur la synthèse de molécules capables de former des gels résorbables par voie enzymatique. Le projet initial était de synthétiser des peptides couplés à des oligoéthylénoxydes en vue de former des réseaux fibrillaires auto-assemblés de fibrilles ou de nanotubes. Cependant, les molécules synthétisées se sont avérées ne pas former de gels. Les mêmes dérivés peptidiques ont alors été couplés à des chaînes de PEO plus longues afin d'obtenir des polymères permettant d'élaborer des gels ayant les propriétés désirées. Mlle Khelfallah a su obtenir rapidement de tels polymères, et a pu ainsi élaborer des gels chimiques et des gels physiques.

Dans le cas des résines mésoporeuses un gel est photopolymérisé avec un photoinitiateur (Irgacure). La résine obtenue est ensuite immergée dans un solvant de BHPB-10, tel que  $\text{CHCl}_3$  : dans ce solvant, le composé ne s'associe plus en nanotubes mais les molécules sont isolées. Il a pu être montré que les nanotubes se dissolvent et sortent de la matrice, laissant des nanopores de forme hélicoïdale très résolue dans la matrice.

B.Meurer (ICS) avait travaillé au MPI-P en 2002-3 sur la caractérisation des hétérogénéités dans les films de poly(n-alkyl acrylates) utilisés

industriellement pour les collages réversibles (pression sensitive adhesives). L'application des techniques de suivi de la diffusion des spins nucléaires s'est avérée problématique, concurrencées par les couplages Overhauser dans les nanostructures adoptées par ces copolymères. Les associations des chaînes latérales, de dynamique rapide à l'échelle RMN, ont été mises en évidence par diffusion des rayons X (Thèse M.Gaborieau financé par Arkema).

*V. Ball (ICS) a pu réaliser lors de son séjour au MPI-P dans le groupe du Professeur Wolfgang Knoll une étude complète de la perméabilité des films multicouches construits à partir d'acide hyaluronique et de poly-L-lysine [P05-ACL-074]*

Un autre stage post-doctoral en cours (C. Haluska) porte sur la séparation de phase dans les membranes de phospholipides auto-assemblés. Ce travail est inspiré par les problèmes d'organisation des membranes cellulaires. Ces membranes contiennent, en particulier dans les cellules épithéliales, des petits agrégats de sphingolipides et de cholestérol, nommés « radeaux » qui constituent des plateformes pour le fonctionnement de différentes protéines. Les différences de structure entre les radeaux et le reste de la membrane sont subtiles et pas encore complètement élucidées. Nous avons mené des études avec la technique puissante de temps de vie de fluorescence de sondes présentes dans les membranes, Ce travail fait aussi en collaboration avec Yves Mély et Guy Duportail de la faculté de Pharmacie à Strasbourg a permis de mieux caractériser les mélanges ternaires Sphingomiéline-Cholestérol- DOPC, et en particulier la zone du diagramme de phases où se forment des domaines riches en Sphingomiéline et Cholestérol.

Un autre stage post-doctoral ( A. DAWN) a porté sur la préparation de membranes « multiporeuses » à partir d'intercalates polymère/solvant (J. M Guenet) (12.06-06.07)

Le polystyrène syndiotactique (sPS) forme des complexes cristallins avec des molécules de solvant (intercalates). On peut extraire une grande partie des molécules de solvant sans modification de la maille cristalline ce qui conduit à l'obtention de matériaux membranaires présentant une importante fraction de nanopores. Ces matériaux possèdent la faculté d'absorber toute une série de molécules organiques dispersées en faibles quantités dans l'eau. Nous avons étudié la possibilité de contrôler la taille des nanopores en utilisant un système ternaire sPS/solvant1/solvant2, où les mailles obtenues dans les systèmes binaires, sPS/solvant1 et sPS/solvant2, diffèrent. Par exemple, l'espacement



entre rangées de batonnets polymères est plus petit dans le système sPS/Naphthalène que dans les systèmes sPS/Biphényle ou sPS/benzène. Les résultats par DSC et diffraction des rayons-X en temps réel en cours d'analyse montrent qu'il y a probablement des complexes ternaires dont on va essayer de confirmer l'existence par diffusion des neutrons.

Un projet sur le développement de nouveaux supports organiques pour la catalyse de coordination a été mis en place entre le groupe du Prof. K. Müllen et P. Lutz (ICS).

Des résultats intéressants ont été également obtenus dans le domaine de la chimie en milieu confiné (polymérisation en microémulsion) ou de la modification de surface à différentes échelles par des polymères adsorbés ou liés aux surfaces sous forme de monocouches ou de multicouches.

## **Bilan et perspectives**

Le LEA a permis de promouvoir les collaborations entre le MPI-P et l'ICS sur le thème "Polymères en milieux confinés" puis "Macromolécules en milieux divisés". Il a donné une possibilité sans précédent d'établir de nouveaux contacts fructueux ainsi que d'approfondir les collaborations déjà existantes entre les groupes théoriques du MPI-P (K. Kremer: simulation numérique) et de l'ICS (J.-F. Joanny, A. Johner : théorie analytique ; J. Baschnagel: simulation numérique). Il a permis d'initier de nouvelles collaborations dans le domaine de la chimie des polymères en milieu confiné ou de la catalyse de coordination. Il faut de plus souligner que les échanges entre les chercheurs de l'ICS et du MPI-P se sont progressivement intensifiés quel que soit le domaine y compris dans le développement de nouvelles techniques (Résonance de plasma de surface) ou l'amélioration des possibilités de mesures d'autres techniques (RMN, RPE pulsée).

Les différents projets du LEA ont largement bénéficié de la synergie créée entre le MPI-P et l'ICS et ont donné lieu à une vingtaine de publications communes.

Il faut souligner que plusieurs contrats européens impliquant des équipes de l'ICS et du MPI-P ont été signés dans les dernières années. L'existence d'une collaboration active entre les équipes au sein du LEA a largement contribué à la mise en place de ce financement. Une liste de ces contrats est donnée ci-dessous.

EC 5<sup>th</sup> Framework programs

Decher, Knoll et al. "NADEC" - G5ST-CT2000-50007, 2000-2004.

Decher, Wegner et al. "CODE" HPRN - CT-2000-0003, 2000-2004.

Decher, Knoll, Müllen, Majoral (Toulouse) CNRS-DFG bilateral program in chemistry 2002

Mathis, Müllen et al. MAC-MES CT - 6R5D - CT 2001-00571, 2001-2004 [P05-ACL-005, P05-ACL-042]

La dissymétrie de gestion des postes LEA (confiée à l'équipe de Direction du MPI-P en Allemagne et centralisée en France par la Direction Scientifique) a conduit côté français à une lourdeur de la procédure d'embauche voire au désistement de certains candidats post-doc.

## **Perspectives futures**

Le MPI-P et l'ICS, associés depuis 1998 dans le LEA (1998-2006) souhaitent poursuivre et intensifier leur collaboration dans le cadre d'une Structure de Recherche et de Formation dédiée aux matériaux nanostructurés. Les deux Instituts, se proposent d'associer leurs compétences pour contribuer à un domaine en pleine expansion : la conception, l'élaboration et l'étude de nouveaux matériaux hybrides. Les travaux déjà réalisés tant sur le plan expérimental que théorique sur le rôle des polymères dans les mécanismes de croissance cristalline, les interactions entre matériaux organiques et surfaces inorganiques ou l'adsorption de polyélectrolytes sur des particules inorganiques illustrent le propos.

Ce projet prioritaire, pour les deux laboratoires, devrait augmenter encore leur visibilité dans le domaine des polymères. Il devrait encore renforcer la collaboration entre les deux laboratoires qui se proposent de développer un nouvel axe de recherche ambitieux de façon efficace en combinant leurs expertises portant sur la compréhension et le contrôle de la croissance, de la structure et des fonctions dans les systèmes macromoléculaires inhomogènes. Un résumé de ce projet est inséré ci-dessous. Le projet a été accepté et financé pour sa part par la Société Max Planck, tandis que le CNRS a proposé qu'il soit pris en charge par le RTRA Chimie et Interfaces de Strasbourg. Le dossier est en attente.

### ***Particules de Faibles Dimensions Dispersées en Matrices Polymères : Fonction, Structure et Elaboration de Matériaux Hybrides***

Les matériaux hybrides organiques/inorganiques, souvent constitués de macromolécules naturelles ou synthétiques, représentent une nouvelle classe de matériaux nanostructurés. Ces matériaux émergents sont particulièrement prometteurs dans des domaines très divers allant des applications biomédicales (implants osseux, relargage contrôlé de principes actifs) à l'électronique (OLED, photovoltaïque plastique), tout en proposant des produits au recyclage amélioré. La compréhension

des réactions ou des phénomènes mis en jeux lors de leur élaboration et l'étude approfondie de leur comportement restent encore très parcellaires. Ceci est lié à la complexité intrinsèque des matériaux hybrides et aux interactions diverses qui interviennent lors des étapes de leur mise en oeuvre. C'est pourquoi une connaissance approfondie de l'influence respective de différents constituants (inorganique et matrice polymère) sur les processus de formation de structures complexes constitue un réel défi scientifique.

Le projet porte sur la synthèse et l'étude de systèmes nanocomposites constitués de particules inorganiques ou organiques dispersées dans une matrice polymère. L'objectif à long terme vise à trouver des voies d'accès performantes vers de nouveaux matériaux dotés de fonctions originales tout en se rapprochant de stratégies de synthèse ou de structures observées dans la nature. Sont envisagées des particules inorganiques de tailles très diverses allant de quelques nm à quelques  $\mu\text{m}$ : dendrimères, fullérènes, nanotubes de carbone, nanocristaux semiconducteurs, silices, argiles et particules colloïdales hybrides. La fonctionnalisation contrôlée des surfaces de ces particules fera l'objet d'une étude approfondie car elle conditionne directement l'interaction avec la matrice polymère. Des polymères d'architectures, de structure et de compositions très diverses, éventuellement fonctionnalisés en extrémité de chaîne ou le long de la chaîne, neutres ou chargés seront ainsi étudiés dans ce projet.

Un intérêt tout particulier sera apporté aux propriétés chimiques et physicochimiques suivantes :

- La nature des interactions entre les molécules impliquées dans l'assemblage (interactions de type : van der Waals, électrostatique, accepteur/donneur d'électrons, ou même liaisons covalentes)
- Les caractéristiques directement liées à la nature "polymère" de l'un des constituants comme la masse molaire, la concentration, la topologie ou la composition, en particulier celles susceptibles d'induire des interactions à longue portée
- Les effets coopératifs comme la cristallisation conduisant à une organisation structurale des particules ou même à une hiérarchisation de l'organisation
- Les structures hors équilibres dans la synthèse de nouvelles classes de matériaux hybrides
- Le confinement géométrique permettant de créer des interfaces très différentes directement contrôlables à partir de la dimension ou de la forme de la particule.

On considérera bien sûr l'influence de la concentration et des caractéristiques intrinsèques de chacun des composants, sur l'aptitude à l'assemblage ou le comportement des matériaux hybrides qui en résultent. On s'attachera à comprendre comment les différents paramètres mentionnés plus haut déterminent la cinétique de mise en oeuvre et la stabilité des matériaux obtenus ou comment on peut prédire et contrôler leurs propriétés mécaniques, thermiques, optiques ou catalytiques.



# *Hygiène et Sécurité*

**(Rapport pour la période 2003-2006)**



# *Hygiène et Sécurité*

(période 2003-2006)

## **1) Bilan des accidents et incidents survenus dans l'unité et mesures prises :**

Il y a eu 8 accidents au laboratoire qui ont entraîné une déclaration d'accident du travail dont 3 ont entraîné un arrêt de travail.

La moitié correspond à des accidents de trajet. Depuis la mise en place du registre d'hygiène et sécurité le 12/02/2004, tous les accidents qui ont fait l'objet d'une note dans le registre ont été enregistrés dans le logiciel AIE (Accidents, Incidents, Evènements).

Les trois déclarations suivantes ont entraîné un arrêt de travail ; deux d'entre elles concernent des accidents de trajets et n'ont pas fait l'objet d'une note dans le registre :

- Fracture de la jambe (accident de trajet, arrêt de 14 semaines)
- Fracture de l'omoplate (accident de trajet, arrêt de 6 semaines)
- Fracture de l'orteil (chute dans les escaliers, arrêt de 7j)

Un accident, par projection d'un éclat métallique dans l'œil (atelier mécanique), a suscité une prise de conscience quant à la nécessité d'utiliser des lunettes mieux adaptées au travail effectué (protection latérale).

## **2) Identification et analyse des risques spécifiques rencontrés dans l'unité :**

Tous les risques rencontrés dans l'unité sont répertoriés dans 2 documents disponibles sur demande :

- le document unique mis à jour en 2007.
- le rapport ATEX réalisé par le bureau Véritas fin 2006.

## **3) Dispositions mises en œuvre en fonction des risques. Priorités retenues :**

Certains risques ont été éliminés tels que l'utilisation de sources radioactives qui n'a plus lieu dans notre laboratoire.

Les risques spécifiques ATEX ont été étudiés par le bureau Véritas. Cette étude a été demandée par la délégation régionale alsace et a permis de réaliser un rapport ATEX concernant notre laboratoire.

Suite à cette étude, 2 expériences ont été sécurisées aux normes ATEX. L'installation

effectuée pour chaque expérience est décrite dans un document annexe.

Certains risques cités dans le document unique (mauvais fonctionnement des sorbonnes par exemple) sont dus à la vétusté de notre bâtiment et n'existeront plus après notre déménagement dans les nouveaux locaux à Cronenbourg.

## **4) Fonctionnement des structures d'hygiène et de sécurité propre à l'unité :**

-Le laboratoire possède un CSHS (voire liste des membres en annexe) qui se réunit 2 à 3 fois par an et/ou sur demande particulière.

-Le laboratoire bénéficie de 3 ACMOS : Yves Guilbert, Odile Gavot, Jean-Louis Tecquert (nommé en 2006 suite au départ de Fabien Schnell).

-Le laboratoire dispose d'une personne compétente en radioprotection formée et nommée en 2007 suite au départ de Fabien Schnell. Il s'agit de Guillaume Fleight.

Des chargés d'évacuation ont été désignés. Deux exercices d'évacuation par an sont réalisés.

Les contrôles obligatoires sont effectués annuellement.

## **5) Dispositions mises en œuvre pour la formation des personnels et nouveaux entrants :**

Tous les personnels entrants à l'ICS (permanents, non-permanents, visiteurs et stagiaires) suivent une formation de base sur le fonctionnement de la sécurité au laboratoire et les consignes à suivre en cas d'incendie et d'accident.

Une formation sur l'utilisation des extincteurs par une entreprise spécialisée est organisée une fois par an pour tous les nouveaux entrants.

Les chefs d'équipe se chargent de la formation spécifique à la sécurité du poste de travail.

## 6) Problèmes de sécurité qui subsistent :

-Dans le futur bâtiment de l'ICS, de nouvelles règles de gestion des stocks de produits chimiques et solvants seront mises en place.

Des salles de stockage équipées, balisées et sécurisées seront prévues pour le stockage de produits chimiques, solvants et gaz.

Une signalitique et un nouveau règlement seront instaurés.

De ce fait, le stockage dans les laboratoires et sur les paillasse sera interdit et la sécurité améliorée.

-La formation des nouveaux entrants sera également mise à jour et adaptée aux nouveaux locaux.

### Annexe 1 : Composition du CSHS.

#### Membres de droit :

Dr Aubert, Médecin de prévention

Yves Guilbert, ACOMO

Odile Gavat, ACOMO

Jean-Louis Tecquert, ACOMO

Guillaume Fleight, PCR

#### Invités permanents :

Jean-Marie Burgio, Ingénieur Hygiène et Sécurité

Philippe Choffel, Directeur administratif

#### Membres nommés :

Jean-François Legrand, directeur du laboratoire

Bernard Meurer

Serge Stoetzel

#### Représentants du personnel :

##### *Titulaires*

Marie-France Peguet

Jérôme Combet

Damien Favier

Olivier Félix

Catherine Foussat

##### *Suppléants*

Josiane Widmaier

Pascal Marie

Yves Holl

Jean-Michel Widmaier

Christian Blanck

### ANNEXE 2 : Installations de sécurisation d'expériences ATEX

**Manipulation 1) :** Synthèse de nanotubes dans un réacteur cylindrique (nouvelle expérience).

#### a) Mode opératoire :

Du gaz (hydrogène, éthylène ou méthane) est injecté dans un tube de quartz étanche, chauffé, dans lequel se trouve un échantillon de matière pour réduction chimique.

#### b) Recommandations du rapport ATEX :

Les bouteilles de gaz inflammable utilisées doivent être les plus petites possibles.

La manipulation doit être confinée sous une sorbonne.

Une détection doit être installée dans le local avec seuil à 25% de la LIE et alarme visuelle ;

#### c) Installation effectuée :

Bouteilles B1 et B5 mises en place.

Installation d'un détecteur de gaz inflammable réglé à 10% de la LIE.

Feu clignotant rouge à l'intérieur du local.

Alarme sonore 86-97 dBA et lumineuse rouge à l'extérieur du local.

**Manipulation 2) :** Réactions de copolymérisation d'éthylène :

#### a) Mode opératoire :

La réaction de copolymérisation d'éthylène est effectuée dans des réacteurs spécialement conçus en verre double paroi et capables de résister à des pressions de 5 bars.

L'éthylène (1 à 3 bars) est introduit en continu via des flexibles dans 200 à 300mL de toluène ou dichlorométhane avec 1 catalyseur métallique, à une température de 20 à 60°C.

#### b) Recommandations du rapport ATEX :

La bouteille d'éthylène utilisée doit être la plus petite possible.

Une ventilation doit être installée au-dessus de l'expérience ;

Une détection doit être installée dans le local avec seuil à 25% de la LIE et alarme visuelle et sonore.

Un asservissement de la bouteille de gaz au montage de détection doit être prévu.

#### c) Installation effectuée :

Bouteille B5 mise en place.

Installation de 2 détecteurs infrarouge (1 au-dessus de la bouteille, l'autre au-dessus du réacteur) réglé à 10% de la LIE.

Feu clignotant rouge à l'intérieur du local.

Alarme sonore 86-97 dBA et lumineuse rouge à l'extérieur du local.

Electrovanne avec réarmement manuel sur la bouteille de gaz.

Un boa sera installé au dessus des détecteurs dans le futur laboratoire.

# *Plan de Formation*





# Plan de Formation

## 1) Les thèmes de recherche et leur évolution prévisible dans le cadre du contrat de recherche

### Orientations scientifiques du laboratoire

La mission scientifique de l'Institut couvre la science des polymères dans son ensemble, des mécanismes de formation des macromolécules à la compréhension fondamentale de leurs propriétés, tant en phase dispersée qu'en phase condensée.

Nous proposons, pour les 4 ans à venir de concentrer notre effort de recherche sur 6 thèmes majeurs, basés chacun sur un ensemble d'objectifs scientifiques originaux qui nous paraissent pouvoir être atteints grâce à la complémentarité des compétences en chimie, physico-chimie, physique expérimentale et théorique présentes dans l'institut et plus largement au sein du Pôle Matériaux et Nanosciences. Les intitulés de ces 6 thèmes transversaux sont les suivants :

#### 1) Chimie et ingénierie macromoléculaire

#### 2) Polyélectrolytes

#### 3) Physique et chimie des systèmes auto-assemblés

#### 4) Interfaces polymères

#### 5) Interactions polymères-colloïdes, nano-composites et systèmes mixtes

#### 6) Matériaux et constructions d'intérêt biologique ou thérapeutique

Chacun de ces 6 thèmes concerne plusieurs équipes de l'ICS et si la complémentarité des approches de chimie et de physique expérimentale et théorique apparaît clairement dans chacun d'entre eux, il reste néanmoins un effort collectif à accomplir pour problématiser ces divers champs d'investigation de façon cohérente et originale.

Ce projet s'appuie sur les grandes compétences et spécialités de l'ICS d'aujourd'hui. La thématique centrale est la compréhension fondamentale des systèmes polymères et de la matière molle à l'échelle moléculaire, macromoléculaire, nano- et microscopique en ou hors équilibre thermodynamique. Ce projet scientifique rassemble les thèmes forts de l'actuel ICS et les nouveaux thèmes considérés particulièrement prometteurs. Cette profonde évolution et ce fort renouvellement

des thématiques scientifiques entraîneront de nouveaux besoins de compétence et de formation.

### Evolution technologiques – acquisition d'équipements nouveaux

-**Micro- et nano- manipulation, forces et contraintes** (relation forces moléculaires - structure, micro-manipulation des chaînes, systèmes actifs).

-**Nanoindentation.**

-**Interfaces avec les sciences du vivant : Polymères, environnement et biologie** (adsorption de protéines, vésicules et membranes, suspensions colloïdales, floculation, biomatériaux).

-**Simulation numérique.**

-**Expérimentation numérique et modélisation moléculaire.**

-**Microscopie confocale**

-**Tomographie par microscopie électronique**

-**Salle blanche (bio)**

-**Instrumentations nouvelles dédiées.**

(machine de force, AFM, rhéologie bi-dimensionnelle, microscopie optique à champ proche, méthodes de caractérisation moléculaire, cryo-microscopie, plasmons de surface, Infra-Rouge, rayons X incidence rasante, anode tournante, Maldi-TOF, ellipsométrie, micropipette).

La réalisation de ce projet, à vocation interdisciplinaire, implique l'acquisition voire l'importation de nouvelles compétences scientifiques et la mise à jour et l'accroissement des compétences méthodologiques.

Les formations correspondantes sont très spécifiques, très pointues et ne concernent qu'une ou deux personnes. Elles nécessitent soit un séjour dans un laboratoire y compris à l'étranger, soit une formation spécifique chez des constructeurs.

## 2) La traduction en besoins de formation (2008)

### 1. Connaissances scientifiques : concepts et méthodologies

-**Les outils de la simulation numérique :** comprendre et devenir utilisateur des techniques de simulation Monte Carlo (1 chercheur)

-**Séminaires d'information et de vulgarisation sur les recherches et les techniques présentes à l'ICS :** Répondre au besoin d'information et de

connaissance des recherches menées au laboratoire et des techniques utilisées. (chercheurs et ITA du laboratoire)

**-Journées de la Diffusion Neutronique** : se former aux techniques neutroniques les plus performantes (Ecole Thématique, organisateur J. Combet)

## **2. Techniques spécifiques – Instrumentation**

Priorités des besoins

**Diffusion de rayonnement : Rayons X /Anode tournante** : perfectionnement à la technique (acquisition récente) (3 chercheurs + 1 ITA - stage dans un laboratoire spécialisé)

**Techniques de nanoindentation**: maîtriser la technique (nouvelle acquisition) (1 ITA - stage dans un laboratoire spécialisé).

**Analyse thermique et calorimétrie DSC, micro DSC, TMDSC...** : perfectionnement du responsable de cette technique (1 ITA – stage constructeur)

**Microscopie Confocale** : perfectionnement à la technique (chercheurs et ITA)

**Spectroscopie Infra Rouge ATR** : formation à l'utilisation en géométrie de réflexion totale atténuée (nouvel appareil)(1 ITA - stage dans un laboratoire spécialisé).

**Opérations en salle blanche (orientation biologie)** : procédures à appliquer, entretien, management, connaître l'environnement de travail (1 chercheur + 1 ITA. - cours théoriques et travaux pratiques en salle blanche)

Autres besoins

**-Viscosimétrie (en solution)** : former un technicien à ces appareils de routine.(1 ITA - stage dans un laboratoire spécialisé)

**-Electrophorèse capillaire: perfectionnement de l'ingénieur responsable.(1 ingénieur - stage externe suite).**

**-Techniques du vide et de l'ultra-vide : mieux connaître les techniques d'élaboration de couches minces (1 ITA - stage externe)**

**-Ellipsométrie à imagerie intégrée : acquérir les notions fondamentales, théoriques et pratiques (1 ingénieur - stage chez le fabricant)**

**-Microscopies à champ proche (AFM, SNOM) :** formation d'un nouveau responsable de cette technique (1 ITA - stage fabricant + stage interne).

**-Chimie des polymères:** pratiquer les techniques spécifiques, transmission du savoir-faire (2ITA - stage interne)

**-Conception de pièces techniques** : complément de formation en mécanique (1 ITA - stage type CNAM)

## **3. Informatique (réseaux, systèmes, sécurité)**

**-Sécurité du réseau informatique intranet et internet** : maintenance, assistance et gestion (2 ITA - stage externe)

**-Inter-opérabilité des divers systèmes avec Windows** : compatibilité entre Mac, PC, et Stations (1 ITA - stage externe).

**-Environnement LINUX** : mieux connaître pour administrer le système (1 ITA - stage externe).

## **4. Méthodologies informatiques et Instrumentation**

**-Compilateur de haut niveau, programmation C++, Labview, Matlab:** initiation et approfondissement (2 chercheurs, 4ITA - stage externe).

**-Techniques d'interfaçage – acquisition de données** : compatibilité entre Mac, PC, et Stations (2 ITA - stage externe)

**-CAO** : perfectionnement logiciels Autocad et Inventor (2 ITA mécaniciens - stage externe)

**-Nouvelles techniques** : mise à jour des compétences (2 ITA - réunions régionale du réseau des électroniciens)

## **5. Bureautique**

Des efforts importants ont été réalisés ces dernières années en bureautique. Cependant il y a toujours des besoins de formation de base dans ce domaine et il serait intéressant de former des personnes ressources spécialisées dans les différents logiciels :

**-Formation aux logiciels de base (Word, Excel, Access...)** : former les nouveaux arrivants et mise à jour/approfondissement chercheurs et ITA - inter-unités + CNRS)

**-Logiciels libres Open Source** : aborder les principaux logiciels libres, avantages et limites (chercheurs et ITA informaticien – stages CNRS)

## **6. Hygiène et sécurité / santé et prévention**

**-Sauveteurs secouristes du travail** : former et recycler des secouristes (12-15 volontaires – stage CNRS)

**-Formation des ACMO** : sensibilisation aux risques, prérogatives, recyclage (3 ACMO - stages CNRS)

**-Exercices d'extinction de feux et exercices d'évacuation** : qualité et sécurité dans un laboratoire de physico-chimie (l'ensemble du personnel et plus particulièrement les nouveaux entrants et les secouristes du travail.)

**-Prévention des risques chimiques et toxicologiques dans un laboratoire de recherche:** sensibilisation aux risques, recyclage chercheurs, ITA et stagiaires effectuant des synthèses - stages CNRS + internes (transmission du savoir faire))

**-Connaître le Comité d'Hygiène et Sécurité:** connaître la réglementation, champ d'application, responsabilité (ACMO set membres du CHS - stage CNRS)

## **7. Valorisation et partenariat**

**-Montage de projets européens :** faciliter la fonction de chef de projet scientifique (chefs de projets, administratifs concernés - stages CNRS).

## **8. Gestion financière, comptable et affaires juridiques**

**-Formation continue aux logiciels de gestion CNRS : X-Lab, Labintel** (ITA gestionnaires - stages CNRS et administration régionale)

**-Gestion comptable - techniques financières :** suivi des techniques financières et comptables (ITA gestionnaires - stages CNRS et administration régionale)

**-Assistant(e) des Services Achats :** acquérir les méthodes et outils pour mener à bien les négociations d'achats (ITA gestionnaires – stage CNRS)

## **9. Gestion des ressources humaines**

**-Les aspects pratiques de la gestion du personnel :** Améliorer les connaissances des personnels administratifs (ITA administratifs - stages CNRS)

**- La conduite d'entretiens d'évaluation :** améliorer ses capacités à conduire des entretiens (responsables du suivi des carrières des ITA - stages CNRS ou externes)

**-Les contrats de travail à durée déterminée ::** Connaître la législation, optimiser la gestion des CDD (ITA administratifs - stages CNRS ou externes)

## **10. Management / organisation / qualité**

**-Travailler en équipe, animer une équipe :** connaître les atouts d'une équipe efficace, visualiser une organisation optimale de l'équipe (chercheurs responsables d'équipe et de service et ITA. - stage spécifique).

## **11. Communication , documentation, édition**

**-Connaissance des logiciels graphiques (Powerpoint, Photoshop, Illustrator...)** : maîtriser la création de documents de présentation, savoir travailler sur des images (chercheurs et ITA - stages CNRS ou externes (ULP))

**-Gestion et développement du site Web du laboratoire :** utilisation du site Web comme instrument de communication interne et externe (webmaster + 1 ITA - stages CNRS ou externes)

**-Recherche bibliographique – Veille technologique sur Internet :** recherche et classement d'articles scientifiques, utilisation de logiciels spécialisés (End Note...) (chercheurs et ITA - stages CNRS ou ULP)

## **12. Culture générale**

**-Préparation aux différents concours:** valoriser son activité professionnelle, dominer son trac lors de concours... (quelques ITA - stage(s) organisé(s) par la Délégation Alsace)

**-Préparation à la retraite :** connaître les démarches administratives à suivre (quelques ITA et chercheurs - stage(s) CNRS.

## **13. Langues**

**-Anglais ou allemand usuel avec applications professionnelles :** anglais scientifique et technique (5-7 ITA - stages CNRS ou ULP)

**-Communiquer en anglais : expression orale et prise de parole en public :** améliorer les capacités de présentation des travaux scientifiques (chercheurs - stages CNRS ou externes)

## **14. Divers**

**-Formation "à la carte" d'adaptation à la fonction et au poste pour les nouveaux agents et . Plans Individuels de Formation :** acquérir rapidement les outils et les méthodes spécifiques de la recherche pour les différents métiers et fonctions (nouveaux entrants reconversions-stage(s) interne(s) et externe(s))



***Projet scientifique  
à moyen terme  
de l'Institut Charles Sadron***

***« Polymères et Matériaux Moléculaires  
pour les Technologies du Futur »***

***Septembre 2007***



# *Institut Charles Sadron*

## *Projet scientifique à moyen terme:*

### *2009-2012*

#### **1) Préambule : quels domaines de recherche sur les polymères ?**

L'institut Charles Sadron (ICS) est une unité propre du CNRS créée il y a un peu plus de 50 ans pour accompagner, au niveau de la recherche fondamentale, le fantastique développement des « matières plastiques ». Aujourd'hui, des peintures aux élastomères, en passant par les DVD ou les composants de téléphones portables, les matériaux polymères sont omniprésents dans notre vie quotidienne grâce à leur légèreté, leur faible coût, leur relative inertie chimique et l'adaptabilité de leurs propriétés thermomécaniques. Pour les décennies à venir, on conçoit maintenant des matériaux organiques aux fonctionnalités plus complexes pour les biotechnologies, la médecine ou les technologies de l'information et de la communication.

Dans le domaine des matériaux fonctionnels pour la saisie, le transport, l'affichage ou le stockage d'informations, la demande industrielle d'architectures moléculaires à propriétés innovantes est forte. Les objectifs de stabilité et de durée de vie des matériaux et des composants sont assez bien définis. Par contre, les propriétés thermodynamiques et structurales ou les processus d'assemblage et d'organisation de ces systèmes complexes sont encore relativement inexplorés. Cela motive un nouvel investissement en recherche fondamentale, dans un laboratoire comme l'ICS.

L'utilisation de polymères, souvent pluri-fonctionnels, dans les biotechnologies (prothèses, tissus artificiels, vectorisation) exige des caractéristiques supplémentaires d'innocuité, de biocompatibilité voire de biodégradation. Dans le domaine du diagnostic médical et de la traçabilité agro-alimentaire, les puces à ADN et bientôt les puces à protéines nécessiteront aussi de concevoir et de réaliser de nouvelles architectures moléculaires à base de polymères de synthèse et de biopolymères. Ajoutons que, dans ce contexte scientifique, la compréhension des processus physico-chimiques naturels permet aussi de

développer des approches biomimétiques susceptibles d'enrichir nos méthodes de synthèse, d'assemblage moléculaire ou d'élaboration de matériaux.

Les dernières décennies nous ont fait prendre une conscience plus aiguë de la nécessité de préserver les ressources naturelles de la planète en développant des technologies « propres » et de nouvelles sources d'énergie. Dans le domaine des polymères et des matériaux moléculaires cela implique, à notre niveau, un effort de recherche fondamentale sur les méthodes de synthèse, en particulier celles à base de chimie dans l'eau, ainsi que sur les processus de dégradation conditionnant la durée de vie des matériaux. Dans le champ des nouvelles sources d'énergie, un certain nombre de verrous scientifiques et techniques doivent aussi être levés si l'on veut, qu'un jour la conversion photovoltaïque à base de polymères puisse s'imposer comme solution crédible.

#### **2) Le projet d'implantation au sein du Pôle Matériaux et Nanosciences de Cronenbourg**

Les développements techniques récents comme la microscopie en champ proche, les pinces optiques, la spectroscopie sur molécule unique, les moteurs moléculaires ou encore l'expression de protéines recombinantes induisent une convergence des approches de la physique, de la chimie et de la biologie en vue de l'élaboration et de l'étude de nanostructures fonctionnelles s'inspirant en particulier des modèles que nous propose la nature. L'attrait est particulièrement important pour les sciences et techniques de l'information et de la communication car, à travers leur complexité, les processus biologiques nous montrent à la fois une rigoureuse spécificité des interactions et une grande diversité de stratégies.

C'est dans une telle dynamique pluridisciplinaire qu'a été élaboré le projet d'implantation de l'ICS au sein du Pôle Matériaux et Nanosciences de Cronenbourg, aux côtés de l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS),



de l'Ecole Européenne de Chimie Polymère et Matériaux (ECPM) et de l'Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes (InESS). S'appuyant sur le large spectre de compétences scientifiques et techniques réunies sur le site et en étroite association avec le RTRA « Chimie et ses Interfaces », un tel Pôle est appelé à jouer un rôle majeur dans la démarche « montante » des nanosciences visant, en particulier les matériaux du futur. Le Conseil Régional qui soutient fortement le développement du Pôle Matériaux et Nanosciences en association avec le CRITT Matériaux et d'autres laboratoires de Strasbourg et de Mulhouse, s'est doté d'un Comité Stratégique (le COSMA) qui a identifié parmi points forts de la région : les « biomatériaux », les nanostructures et nanomatériaux fonctionnels obtenus par une démarche « montante », l'électronique de spin et plus généralement les propriétés de surface des matériaux. Le COSMA a par ailleurs recommandé que de nouveaux efforts soient consacrés, en Alsace, aux matériaux pour le stockage et la transformation d'énergie.

Au niveau interrégional, il existe plusieurs centres d'excellence dans le domaine des matériaux et des nanosciences et de nombreuses collaborations se développent ou se renforcent entre les laboratoires du Pôle et des partenaires de Mainz, de Karlsruhe de Freiburg, de Basel et de Konstanz, qui ont un fort impact sur nos recherches en physique et chimie des matériaux. C'est dans ce contexte coopératif très porteur que nous projetons en particulier de lancer de nouvelles études sur les problèmes et les risques éventuels que représentent les nanosciences et les nanotechnologies pour la société et l'environnement.

### **3) Du choix des objectifs de recherche à l'élaboration d'un projet scientifique**

Un autre élément qui doit être pris en compte pour recentrer nos objectifs de recherche autour de quelques axes majeurs de développement est l'impact des recherches actuelles du laboratoire telles que peuvent en rendre compte les bases de données bibliométriques. Nous avons analysé ces données pour mieux identifier les points forts de notre activité, c'est-à-dire ceux qui bénéficient d'une reconnaissance internationale et, à l'inverse, pour nous interroger sur les productions de recherche du laboratoire passées à peu près inaperçues dans la littérature scientifique. Alors que les indices « h » donnent un éclairage individualisé concernant la production scientifique, intégrée sur toute la carrière d'un chercheur, nous avons plutôt

cherché à connaître, pour chacune des thématiques de recherche des équipes, quel était son impact actuel à partir de plusieurs éléments quantifiables :

- le nombre de publications au cours des 6 dernières années
  - le nombre total de citations de ces publications
  - le nombre de conférences invitées
  - le nombre de brevets déposés, le cas échéant
  - les contrats industriels, européens ou de l'ANR et les montants ou moyens associés
- et, finalement :
- la liste des permanents impliqués dans cette thématique
  - la liste des non permanents aussi impliqués au cours des 6 dernières années.

Les tableaux résumant les résultats de cette analyse sont présentés en annexe, équipe par équipe. De plus, pour les équipes impliquées dans plusieurs thématiques, les priorités de développement futur sont indiquées par des couleurs plus vives. Cette première étape de réflexion engagée dans les équipes a déjà permis de mettre en avant une quinzaine de thématiques à fort impact qui ont servi de base à une discussion scientifique plus globale au niveau du laboratoire et avec nos partenaires. A partir de ces discussions, nous nous proposons, pour les 4 ans à venir, de concentrer notre effort de recherche sur 6 thèmes majeurs, basés chacun sur un ensemble d'objectifs scientifiques originaux qui nous paraissent pouvoir être atteints grâce à la complémentarité des compétences en chimie, physico-chimie, physique expérimentale et théorique présentes dans l'institut et plus largement au sein du Pôle Matériaux et Nanosciences. Les intitulés de ces 6 thèmes transversaux sont les suivants :

- 1) Chimie et ingénierie macromoléculaire**
- 2) Polyélectrolytes**
- 3) Physique et chimie et de systèmes auto-assemblés**
- 4) Interfaces polymères**
- 5) Systèmes mixtes et nanocomposites**
- 6) Matériaux et constructions d'intérêt biologique ou thérapeutique**

Chacun de ces 6 thèmes concerne plusieurs équipes de l'ICS et si la complémentarité des approches de chimie et de physique expérimentale et théorique apparaît clairement dans chacun d'entre eux, il restera néanmoins un effort collectif à poursuivre pour mieux problématiser ces divers champs d'investigation de façon cohérente et originale.

## **Les 6 thèmes de recherche transversaux:**

### **1- Chimie et ingénierie macromoléculaire**

*(Equipes : Chimie, Multicouches, SAMS)*

Outre la synthèse et la fonctionnalisation préalable de nouveaux monomères et de nouveaux catalyseurs, nos objectifs en chimie et ingénierie macromoléculaires concernent les mécanismes de polymérisation et de modification des polymères pour la production d'architectures contrôlées et de copolymères pouvant donner lieu à des matériaux innovants, objets d'études des physico-chimistes et des physiciens.

#### **1.1 Mécanismes de polymérisation**

L'importance croissante de la polymérisation radicalaire contrôlée ne signifie pas pour autant que les études sur la polymérisation radicalaire conventionnelle sont dépassées. En particulier, il s'avère que les mécanismes réactionnels de (co)polymérisation radicalaire en milieu aqueux s'écartent souvent des schémas classiques en raison d'effets de microenvironnement et des diverses interactions possibles (hydrophobes, polaires, ioniques, liaisons-H) entre les composants du milieu réactionnel (monomères, macro-radicaux, tensioactifs, sels, co-solvants, ...). Une meilleure compréhension de ces phénomènes est indispensable en raison de leur influence déterminante sur les caractéristiques moléculaires des polymères obtenus (microstructure, polymolécularité) et sur leurs propriétés.

En polymérisation radicalaire contrôlée, l'utilisation d'un monomère thiophène portant un atome d'iode et un atome de brome a ouvert la voie à l'obtention de polymères conjugués régio-réguliers de masse contrôlable par la quantité de catalyseur. Cette méthode sera envisagée pour d'autres systèmes.

#### **1.2 Catalyse de coordination**

Les recherches sur la polymérisation par catalyse de coordination se développent en collaboration avec les équipes strasbourgeoises spécialistes de chimie des métaux de transition et constituent un enjeu de site pour le RTRA. La synthèse de catalyseurs métallo-tubulaires permettra la (co-)polymérisation d'oléfinés en milieu aqueux et celle de catalyseurs asymétriques le contrôle de la tacticité d'oligostyrènes : à terme, de nouvelles architectures modèles (peignes, brosses, étoiles) variant la tacticité et la composition des branches devraient être accessibles. Des catalyseurs énantiosélectifs à base de métaux non-toxiques seront également développés pour la synthèse de polymères

biocompatibles et biodégradables, de tacticité contrôlée : ce développement est crucial pour une utilisation à grande échelle de ces matériaux.

### **1.3 Ingénierie macromoléculaire**

De nouvelles stratégies d'élaboration d'architectures moléculaires complexes seront explorées.

Le greffage radicalaire de copolymères séquencés synthétisés par voie anionique sur des fullerènes permet de moduler finement la répartition de ces composés au sein de mélanges polymères : à terme, on vise un contrôle de la topologie et de la structure, à l'échelle nanoscopique, d'un mélange avec des polymères conjugués donneurs d'électrons. Ce même type d'approche, qui permet de contrôler le nombre et les caractéristiques des greffons, sera également appliqué à des étoiles hybrides constituées de PEO greffés sur un coeur de silsesquioxane.

Le récent développement de la « click chemistry » permet d'envisager la construction de multicouches de polymères A et B stabilisées par des liaisons covalentes, par exemple entre des groupes azide (couches A) et des groupes alkynes (couches B), la réaction étant catalysée sans étape d'activation par le Cu(I) en solution aqueuse. Un projet ANR en cours cherchera à comprendre les effets de l'architecture des chaînes polymères et de leurs groupes fonctionnels sur la structure et les propriétés physico-chimiques des multicouches. Nombre de concepts développés pour les multicouches de polyélectrolytes seront certainement utiles pour développer des systèmes aussi fonctionnels mais moins sensibles à la force ionique.

### **2- Polyélectrolytes.**

*(Equipes : Multicouches, Théorie, PSM, Colloïdes, M<sup>3</sup>, Chimie)*

Les polyélectrolytes constituent une classe de macromolécules aux comportements variés, fonctions de leur taux de charge, de la force ionique de la solution, de la valence voire de la nature des contreions. En particulier la conformation et l'état de dispersion des macroions dépendent de tous ces paramètres qui contrôlent les interactions électrostatiques dans la solution. De plus, les interactions hydrophobes ou les liaisons hydrogène doivent aussi être prises en compte dans de nombreux systèmes. Enfin la présence de cosolutés ou d'interfaces chargés enrichit encore la gamme des comportements possibles. Ces interactions sont d'autant plus importantes à comprendre et à modéliser que de nombreuses macromolécules

biologiques, des polysaccharides à l'ADN en passant par les protéines, sont des polyélectrolytes aux structures complexes. Leur approche est facilitée par l'étude de polyélectrolytes de synthèse avec des architectures modèles et des répartitions de charges contrôlées. L'intérêt traditionnel de l'ICS dans ce domaine se poursuivra en accentuant la recherche sur les systèmes multichargés.

## 2.1 Systèmes multichargés

L'étude de la stabilité et la structure, voire la dynamique des complexes formés par l'interaction entre une chaîne chargée et un soluté de charge opposée (polyélectrolyte, protéine, tensioactif, ...) sera abordée en solution diluée sur des systèmes classiques (diffusion de rayonnement sur des complexes ADN-polycation, polyélectrolyte-tensioactif) ou d'autres développés très récemment à l'ICS (méthodes spectroscopiques avec des polyélectrolytes conjugués). Dans ce dernier cas, l'élaboration de matériaux nanostructurés par les interactions électrostatiques pour la conversion photovoltaïque est envisagée à plus long terme.

Avec divers types de polyélectrolytes de charge opposées, l'élaboration de multicouches a déjà permis, grâce à sa simplicité de mise en œuvre, le développement de nombreuses applications dans le domaine des revêtements fonctionnels, des films conducteurs et des biomatériaux. Cependant, les différences observées dans le processus de diffusion des espèces chargées, les propriétés mécaniques, l'adhésion ou la dégradation de multicouches de différentes compositions sont encore mal comprises. Parallèlement aux études en solution diluée, nous poursuivrons les études expérimentales et théoriques des mécanismes d'interdiffusion des macro-ions, des contre-ions et des autres espèces chargées introduites dans les différents types de multicouches, préparées par trempage (à l'équilibre) ou par nébulisation (hors d'équilibre).

## 2.2 Interaction d'une chaîne de polyélectrolyte avec une surface modèle

L'interaction de macro-ions avec diverses surfaces chargées a déjà fait l'objet de nombreuses théories et simulations numériques, qui ont mis en évidence le rôle des contre-ions et l'effet de leur valence, susceptible d'inverser le signe des interactions. Par contre, peu d'expériences menées dans des conditions équivalentes existent à ce jour. La grande difficulté consiste à étudier une chaîne unique en présence d'une surface parfaitement contrôlée. Plusieurs projets dans ce sens sont en cours à l'ICS basés d'une part sur une utilisation de la machine de force (SFA) aux performances

encore améliorées et d'autre part sur l'utilisation du microscope à force atomique.

On cherchera notamment à caractériser la force d'arrachement d'un double brin d'ADN sur des surfaces planes ou des sphères chargées de dimension nanométriques susceptibles de simuler l'interaction ADN-histones. On étudiera également l'influence de la longueur de persistence et du signe de l'interaction avec la surface. Enfin on envisagera le rôle de la topologie des polymères (chaînes linéaires vs. anneaux)

Dans ce contexte, les possibilités d'interactions directes entre les groupes expérimentaux et le groupe théorie constituent un fort atout de l'ICS.

## 3- Physique et chimie des systèmes auto-assemblés

*(Équipes SAMS, SOFFT, Théorie, SYCOMMOR, Chimie, M<sup>3</sup>, Morphogenèse)*

De nouvelles propriétés rhéologiques des solutions colloïdales ou de nouvelles architectures moléculaires à l'état solide peuvent être obtenues en associant des polymères et de plus petites molécules ou par simple auto-assemblage de petites molécules. Ceci peut résulter de mécanismes réversibles comme la formation de liaisons hydrogène ou de coordination, la reconnaissance moléculaire, la croissance de régions cristallines ou la condensation de molécules amphiphiles. On peut ainsi obtenir des « fils moléculaires », des objets en forme de grille ou de tube ou encore des réseaux transitoires associant des polymères covalents à des objets moléculaires dissociables. Pour être innovante, cette approche qui s'inscrit dans la démarche « montante » des nanosciences doit associer la création de nouvelles « briques moléculaires » aux études expérimentales et théoriques de leur assemblage et des propriétés macroscopiques des matériaux réalisés. Les expertises développées à l'ICS en matière d'études structurales à l'échelle du nanomètre sont particulièrement appréciables dans ce contexte.

### 3.1 Les briques moléculaires et leur assemblage

Plusieurs exemples de cette démarche existent déjà à l'ICS et continueront à être développés. En particulier, les nanotubes formés à partir de diamides seront utilisés comme gabarits pour la réalisation de matériaux polymères mésoporeux, dont les parois peuvent être tapissées de groupes fonctionnels différents suivant les applications visées (filtration, catalyse, biocapteurs, etc. ).

Les organisations en surface et en volume de molécules amphiphiles fluorées seront étudiées pour deux systèmes nouveaux : des étoiles à trois

branches d'affinités différentes formant des micelles ainsi que des mélanges catanioniques d'amphiphiles semi-fluorés conduisant à des micelles, des nanotubules ou des vésicules.

Le développement des métallopolyères, obtenus par auto-assemblage de briques dotées de deux sites de coordination métallique, sera poursuivi avec la réalisation de macrocycles rigides. On cherchera également à réaliser des réseaux bi-dimensionnels à partir de cycles conjugués tri-fonctionnels. De telles grilles moléculaires sont susceptibles de présenter des propriétés électroniques, optiques ou magnétiques originales quand la coordination implique des métaux de transition.

Une direction de recherche nouvelle pour l'ICS concerne la chimie combinatoire dynamique dont le principe consiste à sélectionner, à partir d'une "soupe" initiale de briques variées, différentes routes d'auto-assemblages en changeant les conditions expérimentales (pH, température, ions métalliques, champ électrique, ...). Les structures dynamiques ainsi sélectionnées possèdent des propriétés contrôlées par la nature des briques et les conditions expérimentales. Les objectifs de ces études seront à la fois fondamentaux et appliqués à la mise au point de nouveaux matériaux. La cinétique de formation de ces assemblages ainsi que leurs propriétés thermodynamiques et structurales restent à étudier.

Ces directions de recherche seront soutenues par une approche théorique. En matière d'auto-association de molécules ou de macromolécules les structures observées ne peuvent pas toutes être considérées à l'équilibre thermodynamique, en particulier dans le cas où leur formation est inhibée par l'existence de barrière d'énergie d'activation importante ou par des contraintes topologiques. Dans ce cas, le processus d'association est un phénomène hors d'équilibre, les structures observées sont contrôlées par la cinétique, ce qui implique des phénomènes de mûrissement ou de vieillissement. Les approches théoriques développées dans le cas de la formation de micelles ou du repliement d'hétéropolyères méritent d'être étendues à ces situations d'auto-assemblage.

### 3.2 Propriétés physiques de systèmes auto-assemblés

Les phénomènes d'auto-assemblage de molécules en solution ont d'importantes conséquences sur la viscosité du système et sur l'apparition d'un module de cisaillement statique  $G'(\omega=0)$  dans le cas où la solution se transforme en gel. En complément à l'analyse des évolutions structurales par diffusion de rayonnement (neutrons et RX), le développement d'études de rhéologie linéaire et non-linéaire devrait contribuer à une meilleure

compréhension de la croissance de réseaux tri-dimensionnels et des cinétiques d'enchevêtrements. Cela vaut tout autant pour les systèmes macromoléculaire auto-assemblés que pour les nanotubes d'organogélateurs ou pour l'assemblage de molécules conjuguées telles les *oligo(p-phénylènesvinylènes)*(OPV) dont la couleur dépend de l'état d'agrégation.

Une autre direction de recherche visera à faire varier la taille des inclusions dans les composés cristallisés polymères/solvant. En effet après sublimation du solvant, des nanopores accessibles de diamètre parfaitement défini sont observés par exemple dans les fibrilles des composés polystyrène syndiotactique/solvant. Les applications potentielles de ce type de matériaux vont de la membrane filtrante à porosité multiple au stockage de l'hydrogène liquide. Pour augmenter la taille des nanopores de façon à absorber des solvants de grande taille, du type pesticide, on étudiera des composés ternaires PS/solvant1/solvant2 dans lesquels les solvants forment déjà des complexes entre eux.

L'ICS a développé une expertise sur les propriétés physiques des membranes de phospholipides. Ainsi des études de déformation mécanique et de stabilité sont réalisées sur des vésicules géantes ou sur des bicouches supportées par des surfaces planes. Le spectre des fluctuations thermiques des membranes mesuré optiquement ou par réflectivité de rayons-X contient des informations précieuses propriétés microscopiques de la membrane et sur son interaction avec différents substrats. On peut envisager maintenant de comprendre les mécanismes à l'origine des déformations, changements topologiques ou ruptures d'une membrane, en appliquant de façon localisée des contraintes mécaniques ou électriques. Cette activité sera menée en interactions fortes avec les approches plus orientées vers la biologie et décrites dans la partie (6).

Les méthodes développées dans le contexte des membranes de phospholipides pourraient être appliquées à certains des systèmes évoqués ci-dessus.

## 4) Interfaces polymères

*(Equipes Morphogénèse, Théorie, Mécanique Physique)*

La présence et l'utilisation d'interfaces polymères sont récurrentes dans le domaine des matériaux et soulèvent des problèmes fondamentaux très intéressants. Dans les films minces de polymères fondus, le confinement des chaînes augmente la longueur entre enchevêtrements : la dynamique moléculaire et la relaxation structurale associée à la

transition vitreuse sont plus rapides au voisinage d'une surface libre. A l'échelle des déformations nanométriques, les propriétés viscoélastiques et plastiques des surfaces de polymères vitreux sont modifiées par les effets de la tension de surface. L'exploitation de l'organisation de surfaces polymères est la base des mécanismes de croissance épitaxiale. Dans tous ces aspects, l'expertise de l'ICS est reconnue et continuera à se manifester par une activité soutenue.

#### 4.1 Interfaces amorphes

Le confinement modifie les corrélations à longue distance des fluctuations de densité et il devrait en résulter une interaction répulsive entre des particules colloïdales incluses dans un film mince. Cette idée dont les conséquences pratiques peuvent être très utiles sera explorée en détail par des méthodes numériques et analytiques.

A l'échelle des déformations nanométriques, les propriétés viscoélastiques et plastiques des surfaces de polymères vitreux doivent prendre en compte les effets non négligeables de la tension de surface. La spectroscopie mécanique de surface analysée normalement ou tangentiellement au plan à l'aide d'un Nano-indenteur instrumenté devrait permettre, non seulement, d'étudier les effets de la rugosité de surface à différentes échelles mais aussi, en maîtrisant le confinement sous la pointe rigide, d'analyser les propriétés mécanique de cisaillement et de plasticité des surfaces revêtues de couches minces de polymère, ainsi que les propriétés de recouvrance structurale à l'échelle du nanomètre. A une échelle plus macroscopique, la compréhension des propriétés de rayure des surfaces de polymère reste encore parcellaire et la recherche de mécanismes de guérison spontanée des déformations plastiques reste active. De même, il reste à comprendre pourquoi la contrainte de scission interfaciale est étrangement non linéaire pour des très petites pressions de contact, le rapport entre la scission interfaciale et la pression de contact donnant le coefficient de frottement local vrai. Enfin, l'effet d'une nano-structuration des surfaces sur le coefficient de frottement est un domaine presque vierge que nous projetons d'explorer.

#### 4.2 Interfaces organisées

La cristallisation des polymères a été largement étudiée en termes de chiralité et de flexibilité des chaînes individuelles et de leurs interactions mutuelles. Si de nombreux phénomènes d'épitaxie et de germination de la cristallisation sont bien décrits au niveau expérimental, les toutes premières étapes de la nucléation et de la croissance

de cristaux à partir de divers modèles de surfaces sont difficiles à observer. De nouvelles simulations numériques se focaliseront sur ces premières étapes en présence d'une surface structurée ou simplement orientée.

A l'inverse, les surfaces de polymères semi-cristallins orientées et nanostructurées (SPONs) peuvent servir de substrat pour l'organisation de couches électroactives et l'orientation de nanocristaux de semiconducteurs moléculaires. La méthode récemment développée au laboratoire pour fabriquer de telles surfaces par combinaison de broyage et de cristallisation en vapeur de solvant sera approfondie en vue de la fabrication d'OFETs à isolants de grille polymère et pour élaborer des systèmes moléculaires mixtes donneurs/accepteurs par homoépitaxie organique.

### 5) Systèmes mixtes et nanocomposites

*(Eq. : Théorie, PSM, Morphogenèse, Colloïdes, SYCOMMOR, Mécanique physique)*

La nature nous fait découvrir des stratégies surprenantes pour organiser des (bio-) molécules et créer des matériaux fonctionnels. La plupart de ces assemblages sont de type composite et associent des macromolécules à des particules inorganiques (exemple de la nacre). Comprendre le processus de formation des nanostructures observées pour pouvoir contrôler leur formation constitue un enjeu majeur pour la science des matériaux, mais seule une approche pluridisciplinaire peut permettre de l'aborder, en associant des compétences en chimie de synthèse à une expertise en études structurales. C'est tout le sens du projet de recherche élaboré en partenariat avec le MPIP de Mayence.

#### 5.1 Formation de structures ...

On sait depuis la formulation des premières encres que les macromolécules neutres ou chargées peuvent permettre de contrôler l'état de dispersion des solutions colloïdales de particules organiques ou inorganiques dans les systèmes mixtes. Malgré tout de nombreuses questions subsistent sur la nature physique ou physico-chimique de certaines de ces interactions. Le simple fait de mélanger des chaînes polymères et des colloïdes induit, en l'absence de tout autre type d'interaction, une interaction attractive d'origine osmotique entre les particules colloïdales, l'interaction de déplétion. Les prédictions théoriques sur la portée du potentiel attractif et sa dépendance avec le rayon de giration du polymère sont très délicates à valider expérimentalement, en raison de l'existence fréquente d'interactions parasites. Le système modèle, dans lequel les polymères sont des chaînes

linéaires de polystyrène (PS) et les particules des étoiles de PS autour d'un cœur de fullérène, devrait permettre une étude expérimentale débarrassée d'artefacts. Cette étude, soutenue par l'ANR, fait aussi l'objet d'une collaboration avec M. Fuchs (Konztanz) pour les aspects théoriques.

A l'état solide, on peut aussi combiner les propriétés d'assemblage des particules colloïdales avec les effets structurants d'une matrice organisée à l'échelle nanométrique comme dans les copolymères à blocs ou les polymères semi-cristallins. Dans la situation inverse, la présence d'une phase inorganique peut avoir pour effet de favoriser la formation de telle ou telle structure macromoléculaire, combinée éventuellement à l'action d'un champ appliqué ou d'un gradient de champ. En raison de la vitesse finie de la formation de telles structures, divers domaines ordonnés coexistent en général à l'échelle du nanomètre dans des situations hors équilibre qui sont susceptibles de présenter des phénomènes de vieillissement. Une compréhension détaillée des processus interfaciaux et de transport dans ces structures en évolution constitue un pré-requis pour contrôler leur formation.

La structure et les propriétés physico-chimiques des films polymères ou composites obtenus à partir d'émulsions dans l'eau (latex) dépendent largement de leur concentration en tensio-actifs et des conditions de séchage du film mince. Les différences observées dans des propriétés comme le coefficient de friction de la surface ou l'apparition de fissures dans le film peuvent s'expliquer par la distribution des molécules tensio-actives dans le matériau. Par contre, le contrôle de leur dispersion lors du séchage requiert de prendre en compte plusieurs processus antagonistes tels que convection et diffusion, pression osmotique et tension capillaire, apparition et relaxation de contraintes, qui ne peuvent être analysés que par une combinaison d'analyses structurales et de simulations numériques.

## 5-2 ... et Propriétés composites

La structure complexe des systèmes mixtes leur confère des propriétés physiques remarquables. L'ICS a une longue expérience sur la rhéologie des solutions aqueuses de polymères hydrosolubles associatifs et sur les systèmes mixtes polymères associatifs / tensioactifs. Dans le cadre d'une ANR avec une équipe de Montpellier (C. Ligoure), nous étudierons théoriquement et par simulation numérique la dynamique et la rhéologie des polymères vivants (micelles géantes de molécules amphiphile) pontés par des chaînes téléchéliques. Ces systèmes mixtes forment des réseaux

transitoires auto-assemblés à jonctions glissantes. Sollicités par des forts taux de déformation les réseaux peuvent se comporter soit comme un fluide ductile soit comme un fluide fragile. Nous souhaitons comprendre le mécanisme de ce comportement rhéologique fortement non linéaire.

Les gels magnétiques et les élastomères cristaux liquides sont des matériaux nanostructurés qui présentent l'intérêt de modifier leurs propriétés physiques de façon remarquable sous l'action d'un champ appliqué ou d'un changement de température. Ces matériaux suscitent un intérêt croissant en raison de leurs applications potentielles dans le domaine de la mécanique (micromoteur), de la biomécanique (muscle artificiel), ou des composants optiques stimulables. Ils posent également des questions fondamentales intéressantes associées au couplage entre la variable d'orientation interne et le réseau. Pour répondre à ces questions nous étudierons les propriétés mécaniques de ces systèmes, en partenariat avec des équipes de Freiburg (H. Finkelmann), de Bayreuth (H. Brand) et du MPI-P de Mainz (H. Pleiner).

Des résultats intéressants ont récemment été obtenus pour la fabrication de matériaux hybrides nanostructurés en mettant à profit la structure lamellaire des poly(3-alkylthiophènes) pour réaliser un réseau périodique de nanocristaux de CdSe (*q-dots*) fonctionnalisés par différents groupements chimiques (TOPO, 3-octylthiophène, pyridine, etc...). Ce travail se développe en étroite collaboration avec le Laboratoire d'électronique moléculaire, organique et hybride (UMR SPAM, Grenoble) qui synthétise les nanocristaux et réalise les mesures de transport dans les films minces. Cette approche sera étendue à d'autres nanoparticules telles que les colloïdes d'or ou d'argent fonctionnalisées en surface, et, par ailleurs, nous étudierons la possibilité de réaliser une solubilisation ciblée d'accepteurs d'électrons (C<sub>60</sub>, PCBM, etc...) au sein des zones interlamellaires amorphes du polymère conjugué.

A partir d'une surface nanostructurée par le dépôt de micelles de tensio-actifs, qui servent de masque, on réalise un réseau 2D quasi-hexagonal de nanoparticules d'or d'argent ou de nickel susceptible de catalyser la croissance de nanotubes de carbones. Un objectif est de former une brosse dense de nanotubes pouvant trouver des applications dans le domaine des surfaces hydrophobes ou de l'émission de champ.

Les propriétés mécaniques d'un matériau nanocomposite comme le PMMA « choc » (comportant des nodules de PMMA enrobés d'une couche d'élastomère) ont pu être modélisées par simulation numérique en déterminant les rôles

respectifs de la plasticité de la matrice, de la cavitation dans la couche d'élastomère et de la propagation de craquelures. L'étape suivante visera des polymères de microstructure plus complexe comme les semi-cristallins dans lesquels il y a coexistence d'au moins 3 phases (cristalline, amorphe, et renforts), chacune d'entre elle ayant en plus une sous structure. Cela crée des difficultés instrumentales (comment savoir à quelle phase attribuer l'endommagement) et également des difficultés théoriques (la phase cristalline a des propriétés anisotropes). D'autre part, l'analyse de l'endommagement, même dans les polymères modèles, est compliquée pour une expérience au cours de laquelle on étire l'échantillon : deux paramètres varient simultanément (la déformation locale et la contrainte locale) et par conséquent la cinétique de cavitation est difficile à modéliser.

## **6) Matériaux et constructions d'intérêt biologique ou thérapeutique**

*(Equipes SOFFT, Multicouches, Chimie, M<sup>3</sup>, SYCOMMOR)*

La création récente du Pôle de Compétitivité Innovation Thérapeutique n'est pas étrangère au fait que le site de Strasbourg est clairement identifié comme pôle majeur de chimie, de biologie et de chirurgie. Dans ce contexte, fort de sa maîtrise des systèmes macromoléculaires (hydrogels et complexes polymériques, membranes...) et de son expertise dans le domaine des fluides complexes, l'ICS s'est depuis longtemps engagé dans une coopération avec des laboratoires de biologie moléculaire, de biochimie, de pharmacie, de médecine et d'odontologie. Ces efforts pour développer, avec de fortes collaborations, des recherches sur les biomatériaux et les systèmes d'intérêt thérapeutique seront poursuivis dans les prochaines années.

### **6-1 Biomatériaux**

L'utilisation de multicouches de polyélectrolytes dans le domaine de l'ingénierie tissulaire sera fortement développée dans les prochaines années. Cela suppose que des cellules soient insérées au cours de l'élaboration de films multicouches et que celles-ci restent vivantes. Le film doit donc être perméable aux nutriments et à l'oxygène. L'un des projets en cours concerne la construction d'un cartilage artificiel, en collaboration avec l'INSERM et l'université de Nancy. Le cartilage est un objet hautement structuré avec une séquence bien définie de cellules et de propriétés physico-chimiques de la matrice. Notre objectif est de reconstituer un tel tissu en nous servant de la méthode de dépôt séquentiel par pulvérisation. Ce travail se fait dans

le cadre d'une ANR dont le porteur est J.C. Voegel (unité INSERM U595).

Une des stratégies mise en œuvre pour le traitement du diabète concerne le développement d'un pancréas bio-artificiel basé sur la micro-encapsulation d'îlots de Langerhans dans un dispositif muni de membranes semi-perméables. La technique couche par couche (LbL) est utilisée pour fonctionnaliser les membranes polymères du dispositif d'encapsulation et les îlots pancréatiques dans le but de contrôler les échanges de molécules entre les îlots et leur environnement, d'immobiliser les îlots au sein du dispositif, de réduire la réponse immunitaire et de minimiser l'adhésion de cellules et de protéines sur les membranes. Les premiers résultats obtenus dans le cadre du projet européen BARP<sup>+</sup> ouvrent la voie à des applications en ingénierie tissulaire et à l'élaboration d'autres organes artificiels où l'organisation 2D et 3D des différents constituants (cellules, matrice extracellulaire, ...) est contrôlée par la technologie LbL. Les émulsions de fluorocarbures sont également utiles dans ce projet. En effet, en plus de leur capacité d'oxygénation, elles induisent la formation d'îlots fonctionnels à partir de cellules adhérentes

Enfin, la polymérisation par voie radicalaire de macromonomères de poly(oxyde d'éthylène) bifonctionnel directement en milieu aqueux permet d'accéder facilement à des hydrogels relativement bien définis. De plus l'insertion d'un comonomère comme le 1,3-dioxolane confère au gel la capacité d'être dégradé facilement en présence d'acide. Les hydrogels de PEO sont des matériaux poreux manifestant une forte tendance à gonfler en milieu aqueux, leur taux de gonflement à l'équilibre pouvant être contrôlé par le choix du macromonomère. Il a été montré que ces hydrogels se prêtent bien à une utilisation en tant que membranes biocompatibles semi-perméables. En collaboration avec la Fondation Transplantation ces hydrogels de PEO ont été testés d'une part comme support de croissance de cellules hépatiques et d'autre part comme matrice tridimensionnelle biocompatible pour l'encapsulation de cellules hépatiques.

### **6.2 Transport et vectorisation**

Les phénomènes de transport moléculaire en biologie mettent en jeu des fluides complexes. C'est donc tout naturellement que depuis quelques années l'ICS a commencé à développer des recherches dans ces domaines. A titre d'exemple, le projet « ORAIL » (ORal Administration of InsuLine) se développe dans le cadre du Pôle de Compétitivité en collaboration avec le Centre européen d'étude du Diabète. Il a pour but de mettre au point un système d'encapsulation original grâce à la synthèse d'un

nouveau complexe polymère pour protéger l'insuline et faciliter son absorption intestinale. On peut aussi citer l'utilisation des vésicules phospholipidiques pour le transport de principes actifs. Une collaboration s'est engagée avec une équipe de l'Université de São Paulo pour caractériser, comprendre, puis contrôler la destruction de la membrane lipidique. Ces recherches se positionnent en amont dans le domaine de la PDT (photo dynamique therapy) mais ont aussi des applications potentielles pour le relargage du contenu des liposomes en circulation au moyen d'une irradiation lumineuse.

D'autres objets mésoscopiques sont aussi étudiés. Des microbulles gazeuses stabilisées osmotiquement par un gaz fluoré ont récemment été identifiées comme transporteur potentiel de l'oxygène *in vivo*. Ces microbulles sont aussi des agents de contraste très efficaces pour le diagnostic par ultrasons. Pour ces deux champs d'application, il est nécessaire d'obtenir et de caractériser des bulles à la fois petites et peu dispersées en taille. Ces recherches s'inscrivent dans un projet soutenu par l'ANR. Enfin, des études *in vitro* et *in vivo* ont montré que les fluorocarbures ont un fort potentiel dans l'élaboration de substituts synthétiques des tensio-actifs pulmonaires.

Finalement, les efforts instrumentaux effectués pour étudier la rhéologie des systèmes complexes ont conduit au développement récent d'un piézorhéomètre de grande sensibilité. Il permet d'envisager des études rhéologiques fines de l'hémostase (suivi en temps réel de la coagulation du sang et de la formation d'un caillot) en vue d'une application dans les bilans pré et post-opératoires. Il peut aussi permettre des études quantitatives *in vitro* de l'efficacité de traitements antithrombotiques. Les études seront réalisées en collaboration avec une équipe INSERM de l'Etablissement Français du Sang à Strasbourg. Elles permettront aussi d'optimiser un piézorhéomètre miniaturisé en vue d'un transfert vers l'industrie.

#### **4) Le contexte coopératif de développement du projet**

La réalisation du programme de recherche présenté ci-dessus nécessite un certain recentrage des activités des équipes, mais elle bénéficiera, par ailleurs, du renforcement de collaborations avec les laboratoires du site ayant des expertises complémentaires de celles que l'on trouve à l'ICS. C'est le cas en particulier dans des domaines de chimie macromoléculaire et supramoléculaire qui sont développés au Laboratoire d'Ingénierie des Polymères de Haute technologie (LIPHT, G.

Hadziioannou), dans le Groupe des Matériaux Organiques de l'IPCMS (D. Guillon) et dans l'UMR 7905 de l'ECPM (R. Ziessel). De plus la mise en commun de plateformes d'analyse et de caractérisation permettra de maintenir celles-ci au meilleur niveau de performance au sein des différentes équipes du site. Il s'agira de tirer profit du rapprochement géographique pour amplifier une dynamique de collaboration avec les groupes de l'IPCMS et de l'ECPM. Dynamique qui est déjà en route puisque plusieurs projets communs ont été récemment déposés à l'ANR ou à l'Union Européenne :

- projet blanc « Nanocompline » de R. Müller (ECPM) avec F. Schosseler (ICS) financé sur 2005-2008
- projet Pnano « Nanosumo » de C. Gauthier (ICS) avec G. Hadziioannou (ECPM) soumis en 2006
- projet blanc « Magnetofilms » de S. Begin-Colin (IPCMS) avec G. Decher (ICS) soumis en 2006 et 2007
- projet blanc « SASS » de P. Petit (ICS) avec C. Petit (ECPM) soumis en 2006 et 2007
- projet blanc « Functional Rod Coils » de N. Leclerc (ECPM) avec A. Semenov (ICS) soumis en 2007
- projet européen « Nanomagdye » porté par G. Pourroy (IPCMS) avec M.P. Krafft (ICS) en réponse
- à l'appel d'offre 2007 du 7<sup>ème</sup> PCRD "Nanostructured materials with tailored magnetic properties".

De plus, les collaborations des 4 dernières années se sont concrétisées par une douzaine de publications référencées dans ce document (P03-ACL-051, P04-ACL-067, P05-ACL-007, 059, 064, 095, 109, P06-ACL-007, 008, 020, 099, P07-ACL-035). Nos priorités devront donc être en cohérence avec le programme de recherche exposé ci-dessus ainsi qu'avec les axes de recherche prioritaires du Pôle Matériaux et Nanosciences Alsace (PMNA). On peut d'ores et déjà identifier des synergies à renforcer dans le domaine des biomatériaux, du photovoltaïque plastique ou des matériaux hybrides. Les coopérations avec la forte communauté des chimistes strasbourgeois dépassent le cadre géographique de Cronenbourg et grâce à la création du RTRA dédié à la Chimie et à ses interfaces avec le Biologie et les Matériaux, des moyens spécifiques seront dégagés pour soutenir les collaborations de site, à travers des appels à proposition et des bourses de thèse ou de post doctorat ayant un caractère attractif au niveau international.

Au-delà de la contribution déterminante des collectivités locales dans la construction du



nouveau bâtiment de l'ICS, le nouveau Contrat de Projets Etat Région (CPER 2007-2013), prévoit, pour le pôle « Nano-mat Strasbourg », le financement (à hauteur de 8 M€) de plateformes expérimentales communes aux laboratoires du site (microscopie électronique en transmission, salles blanches, équipement de nano-indentation, diffractomètres de RX équipements de chromatographie, etc.) ainsi que des équipements dédiés aux programmes de recherche des équipes partenaires (pour l'ICS : microbalance à quartz, spectrofluorimètre, microscope à angle de Brewster, etc. ). Le développement en commun de ces plateformes, tout comme la co-organisation de séminaires, de conférences ou d'actions de formation seront autant d'instruments d'intégration de l'ICS dans le site de Cronenbourg.

A l'échelle de la région, le Pôle Matériaux Alsace qui associe les laboratoires du site avec des équipes de l'INSERM, de l'INSA, du CRITT Matériaux, ainsi que des unités de recherche et un centre technique de Mulhouse (ICSI, CETIM-CERMAT, etc.), a pour objectifs le renforcement des coopérations avec les industries locales, la valorisation des recherches des laboratoires et une meilleure visibilité des expertises régionales. Les trois prochaines étapes de la structuration de ce pôle sont

- 1- l'embauche, fin 2007 d'un chargé de mission à la communication et aux relations industrie-recherche.
- 2- la soumission à l'ANR, en 2008, d'un dossier de candidature au Label Carnot, par les partenaires du pôle qui, comme l'ICS, sont fortement engagés dans des collaborations industrielles.
- 3- le projet de création à Cronenbourg d'une Equipe de recherche technologique (ERT) sur les « Biomatériaux », à partir des activités d'ingénierie jusqu'à maintenant développées au sein du laboratoire LGeCo de l'INSA, et en partenariat avec les équipes impliquées dans ce champ de recherche à l'ICS, à l'IPCMS, à l'ICSI et dans l'Unité INSERM 595.

Le nouveau projet de partenariat entre l'ICS et le MPI-P de Mainz, qui a déjà obtenu le financement de la partie allemande, sera soumis au RTRA lors d'un prochain appel à propositions. Comme évoqué ci-dessus (thématique n° 5), ce projet a pour but l'étude de systèmes nano-composites constitués de particules, inorganiques, organiques ou colloïdales dispersées dans une matrice polymère. L'objectif à long terme est de trouver des voies d'accès à de nouveaux matériaux ayant des fonctionnalités originales tout en se rapprochant de stratégies et de structures observées dans la nature. Il apparaît donc nécessaire au niveau fondamental de comprendre les forces intermoléculaires et leur influence

sur les interactions à diverses échelles de distance, les phénomènes de mise en ordre (cristallisation), de hiérarchisation structurale et d'équilibre en fonction de la nature et de la taille des particules (du micron au nanomètre) et de la nature du polymère. C'est un tel programme d'étude que ce nouveau partenariat envisage de mettre en oeuvre en se basant sur les savoir-faire des deux institutions qui sont des centres reconnus nationalement et internationalement et en tirant profit de l'expérience de travail en commun acquise au cours de la décennie passée.

## **5) Quelle évolution des ressources humaines pour réaliser ce projet ?**

### **5.1 Bilan des 4 années passées (2003-2007) :**

Au cours du dernier contrat quadriennal, il est à remarquer qu'un total de 14 chercheurs et enseignants chercheurs permanents ont quitté l'ICS et qu'un nombre égal a été accueilli, soit une rotation d'environ 30% des effectifs, ce qui n'est pas banal. On peut noter que les départs en retraite représentent un peu moins que les mutations vers d'autres laboratoires. De même que le nombre de recrutements est un peu inférieur à celui des accueils en mutation. En ce qui concerne les personnels ITA et IATOS la situation est un peu plus préoccupante car sur 11 départs d'ITA (retraite ou mutation NOEMI) seuls 7 ont été remplacés, tandis que 2 recrutements d'IATOS sont venus compenser partiellement le déficit. Soulignons le net rajeunissement produit par cette rotation puisque que pour une moyenne d'âge de l'ensemble des départs de 52 ans et celle des arrivées est de 38 ans.

#### Départs (25) :

B. Tinland, J. Sturm, G. Friedmann, F. Peruch, J.C. Wittman, R. Nuffer, J.M. Widmaier, (7)  
 G. Weill, V. Ball, S. Choua, P. Turek, A. Bieber, M. Barzoukas, S. Braymand. (7)  
 S. Graaf, E. Wassereau, S. Zenacker. R. Meens, F. Schnell, S. Bulot, S. Pansiot, F. Isel, S. Hensgen, M. Bernard, M. Gendner. (11)

#### Arrivées (23) :

F. Schosseler, J. Wittmer, A. Semenov, C. Marques, A. Schroder, G. Waton, P. Baxter, F. Boulmedais (8)  
 J.F. Legrand, F. Thalmann, V. Le Houerou, K. Vysochina, T. Schmatko, N. Giuseppone (6)  
 A. Collard, O. Gavot, C. Saettel, M. Basler, M. Vinauger, J.M. Chauvelot, G. Fleith, (7)  
 C. Contal, E. Gonthier (2)

### **5.2 Evolution souhaitable (2008-2012)**

Pour réaliser le programme scientifique décrit ci-dessus, il est indispensable que notre potentiel de

recherche soit maintenu à un niveau équivalent au potentiel actuel. Nos objectifs d'interactions entre les approches théoriques et expérimentales nécessitent même de renforcer l'équipe théorie en stabilisant la position d'Irina Nyrkova qui joue un rôle charnière dans les thématiques 2 (polyélectrolytes) et 3 (physique et chimie des systèmes auto-assemblés). La nécessité de développer des instrumentations innovantes, pour permettre les approches originales proposées en physique expérimentale, constitue aussi une priorité en matière de recrutement de jeunes chercheurs. De plus, nous nous efforcerons de maintenir le potentiel des équipes dans les grands domaines d'expertise de l'ICS en anticipant les départs en retraite prévus au cours du prochain contrat. Il existe en particulier deux domaines présentant un caractère stratégique et pour lesquels les prévisions de départs sont très préoccupantes. Il s'agit d'une part de la chimie et de l'ingénierie des polymères et leur méthodes de caractérisation et d'autre part des études structurales par microscopie électronique et par diffusion de rayonnement (lumière, RX, neutrons).

En matière de recrutements souhaitables, il faut aussi souligner le déséquilibre qui ne cesse d'augmenter entre les effectifs de chercheurs et d'enseignants chercheurs (actuellement supérieur à 2 pour 1 dans l'unité). Cette situation est très préjudiciable à notre investissement dans la formation des étudiants, l'accueil de stagiaires et le recrutement de doctorants. Il paraît donc indispensable qu'au cours des 4 prochaines années l'ICS recrute un nombre conséquent d'enseignants chercheurs, aussi bien à l'UFR de Physique et d'Ingénierie qu'à la Faculté de Chimie et à l'Ecole Européenne de Chimie Polymères et Matériaux. Le fait, en particulier, que les effectifs d'enseignants chercheurs de l'ICS dans l'ECPM aient chuté jusqu'à être réduits, aujourd'hui, au nombre de 2 relève d'une situation proprement ubuesque !

Parmi les diverses équipes ayant exprimé le souhait de rejoindre l'ICS, nous avons retenu deux demandes qui vont dans le sens des recrutements qui sont souhaités. Il s'agit d'une part de l'équipe de « Piézorhéologie de systèmes complexes », avec Philippe Martinoty (DR1), Dominique Collin (CR1), Daniel Rogez (CR1), Partick Allgayer (ITA) et Josiane Accoun (IATOS), dont le projet est de contribuer à nos études de fluides complexes par des approches de rhéologie basées sur le développement d'une instrumentation originale. Il s'agit d'autre part d'une équipe de Chimie Organométallique et Catalyse avec Stéphane Bellemin (CR1), Aline Maise (MCF) et Samuel Dagorne (CR1), dont le projet est de développer, à

l'ICS, l'étude de nouveaux catalyseurs de polymérisation énantio-sélectifs dans une perspective de « chimie verte ». Enfin deux accueils individuels de jeunes enseignants chercheurs : Jean Farago (venant de Paris 11) et Hervé Pelletier (venant de l'INSA, Strasbourg) viendront respectivement renforcer les équipes de Théorie et Simulation et de Mécanique Physique des Polymères, après avoir démontré leur dynamisme en recherche au cours d'accueils en délégation (2006-2008).

Ces apports par mutation ne combleront pas tous les déficits d'expertise qui se profilent à l'horizon 2010-2012 et ils doivent être complétés par des recrutements prioritaires de chercheurs, d'enseignants chercheurs, d'ITA et d'IATOS qui sont précisés ci-dessous :

**1) La jeune équipe SAMS** (N. Giuseppone et P. Mésini) dont le projet est d'introduire dans l'unité de nouvelles approches de synthèse et d'auto-assemblage moléculaire et supramoléculaire a besoin d'être consolidée et le recrutement d'un Chargé de recherches et d'un Maître de Conférences de chimie (section 32) seraient hautement souhaitables pour lui permettre de se développer.

**2) Pour la survie, à terme, des activités de chimie et d'ingénierie macromoléculaire** et du rayonnement qu'elles assurent au niveau de l'Institut, le recrutement d'un Maître de conférences en chimie des polymères (section 33) apparaît indispensable et l'ECPM est le lieu tout indiqué pour l'affichage de ce poste.

**3) Après les départs récents** de J.C. Wittmann (DR), S. Graaf (CR), et bientôt ceux de B. Lotz (DR), d'A. Thierry (CR) et de C. Straupe (IE) l'équipe de morphogénèse ne pourra poursuivre son activité de recherche et assurer le fonctionnement de la plateforme de microscopie électronique avec un seul CR, M. Brinkmann et un IR, M. Schmutz. Il est donc essentiel pour les recherches de l'ICS et plus généralement celles du PMNA qu'un autre jeune chercheur ou enseignant chercheur soit rapidement recruté, ainsi qu'un IE pour assurer tous les travaux de préparation d'échantillons et de microscopie à balayage ainsi que la mise en forme des résultats

**4) Le service de caractérisation macromoléculaire** de l'ICS qui, grâce à son activité performante, est tout autant sollicité par les demandes internes que celles des autres laboratoires de Strasbourg et des industries régionales, joue un rôle stratégique pour la reconnaissance du laboratoire comme centre de ressources et référence nationale en sciences des polymères. Il est donc tout aussi important que ce

service s'intègre dans les plateformes du pôle et que son activité puisse être maintenue au meilleur niveau, en prévoyant le remplacement au moins partiel des départs en retraite de trois techniciens, en 2007 et 2009, et des trois IR qui en assurent la responsabilité, en 2011 et 2012. L'urgence est donc de programmer le recrutement de deux techniciens en 2008 ou 2009 et, dès que possible, celui d'un IR ayant vocation à prendre la succession du responsable du service.

**5) Toutes les autres équipes de recherche** dont l'activité a un impact important au niveau national et international, sont à juste titre autorisées à souhaiter se développer et, pour ce faire, à proposer le recrutement de jeunes chercheurs brillants, ou à demander des créations de postes d'enseignants chercheurs pour le recrutement de jeunes MCF ou la promotion de chercheurs qualifiés à la fonction de PR. Dans cette perspective, ont été en particulier proposés, les recrutements de :

- + un CR2 et un MCF (33) à l'ECPM sur la thématique « transport et vectorisation d'intérêt thérapeutique »
- + un MCF(28) à l'UFR de Physique sur la thématique « systèmes mixtes et nanocomposites »
- + un MCF(31) à l'ECPM sur la thématique « multicouches de polyelectrolytes »
- + un PR(28) à l'UFR de Physique sur la thématique : « bicouches de phospholipides »
- + un MCF(33-60) à l'UFR de Physique et Ingénierie sur la thématique « propriétés mécaniques des interfaces polymères amorphes »

## **6) La structure en équipes : ajustements nécessaires**

Début 2005, une première ébauche de structuration en équipes a été mise en place pour introduire un mode de fonctionnement plus collectif dans l'unité. Chaque équipe a désigné son responsable, mandaté pour participer aux réunions de direction, pour animer la vie de l'équipe et pour gérer la répartition des moyens au sein de l'équipe. Sur les 10 équipes mises en place, le retour d'expériences a montré une grande diversité de situations et de modes de fonctionnement, du plus coopératif au plus individualiste. Ceci nous a conduit, à reconsidérer les principes de fonctionnement, mais aussi le

périmètre des équipes qui doit aussi intégrer les départs et les arrivées dans l'unité.

Les principes retenus pour la structuration du laboratoire sont les suivants :

- 1) Sont rassemblés dans une même équipe des chercheurs, enseignants chercheurs et des ITA partageant le même type de métier, de préoccupations et de besoins ainsi que des équipements scientifiques communs. De ce fait les membres d'une équipe sont rattachés aux mêmes réseaux thématiques et, le plus souvent, aux mêmes UFRs et à la même école doctorale.
- 2) Compte tenu de la complémentarité des compétences et des expertises des équipes de chimie, de physique et de physico-chimie le projet scientifique de l'unité s'articule autour de projets transversaux et il en est de même de la plupart des propositions soumises à l'ANR, à l'Union Européenne, voire des sujets de thèse proposés aux écoles doctorales.

Dans le nouvel organigramme proposé ci-dessous l'équipe SPOM4 n'apparaît plus et deux de ses membres qui sont restés à l'ICS, Paul Baxter et Bernard Meurer ont respectivement rejoint l'équipe Chimie et l'équipe SOFFT. Avec l'arrivée de Nicolas Giuseppone, une jeune équipe de chimie associant Philippe Mésini est créée avec l'intitulé « Synthèse et Auto-assemblage Moléculaire et Macromoléculaire » (SAMS). De plus, avec l'arrivée de P. Martinoty, D. Collin et D. Rogez, l'équipe SYMSO se scindera en deux : l'équipe « Systèmes complexes Moléculaire et Macromoléculaires Organisés » (SYCOMMOR), rassemblant les trois nouveaux arrivants avec J.M. Guenet et D. Sarazin, comme chercheurs et l'équipe « Polymères et Systèmes Mixtes » (PSM), rassemblant J. Combet, M. Duval, P. Petit, M. Rawiso et F. Schosseler, comme chercheurs.

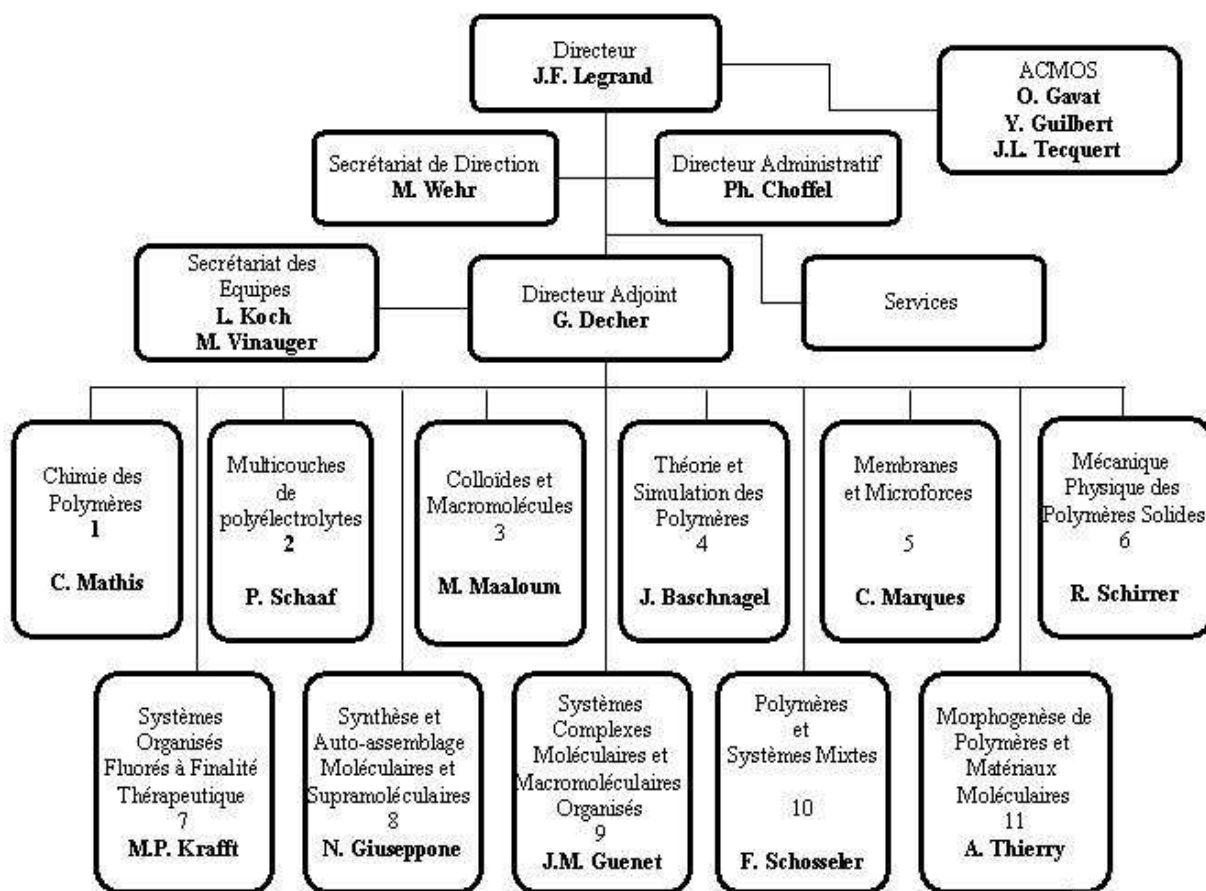
Enfin, d'autres regroupements sont à prévoir au cours des quatre ans à venir en fonction de l'évolution des programmes et des effectifs, l'objectif étant plutôt de réduire le nombre des équipes que de l'augmenter.

# Institut Charles Sadron

## Organigramme 2009

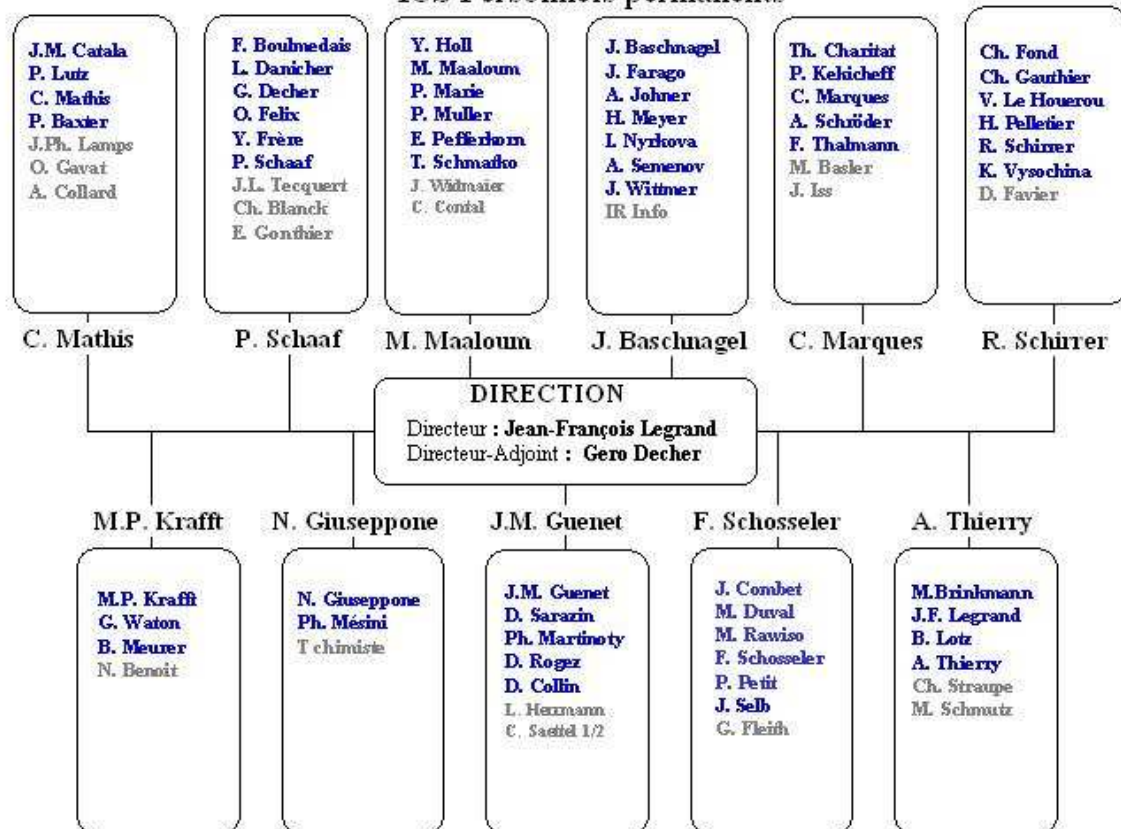
### *Abréviations et Acronymes*

Equipe 1	CHIMIE	Equipe 7	SOFFT
Equipe 2	MULTICOUCHES	Equipe 8	SAMS
Equipe 3	COLLOIDES	Equipe 9	SYCOMMOR
Equipe 4	THEORIE	Equipe 10	PSM
Equipe 5	M3	Equipe 11	MORPHOGENESE
Equipe 6	MECANIQUE PHYSIQUE		



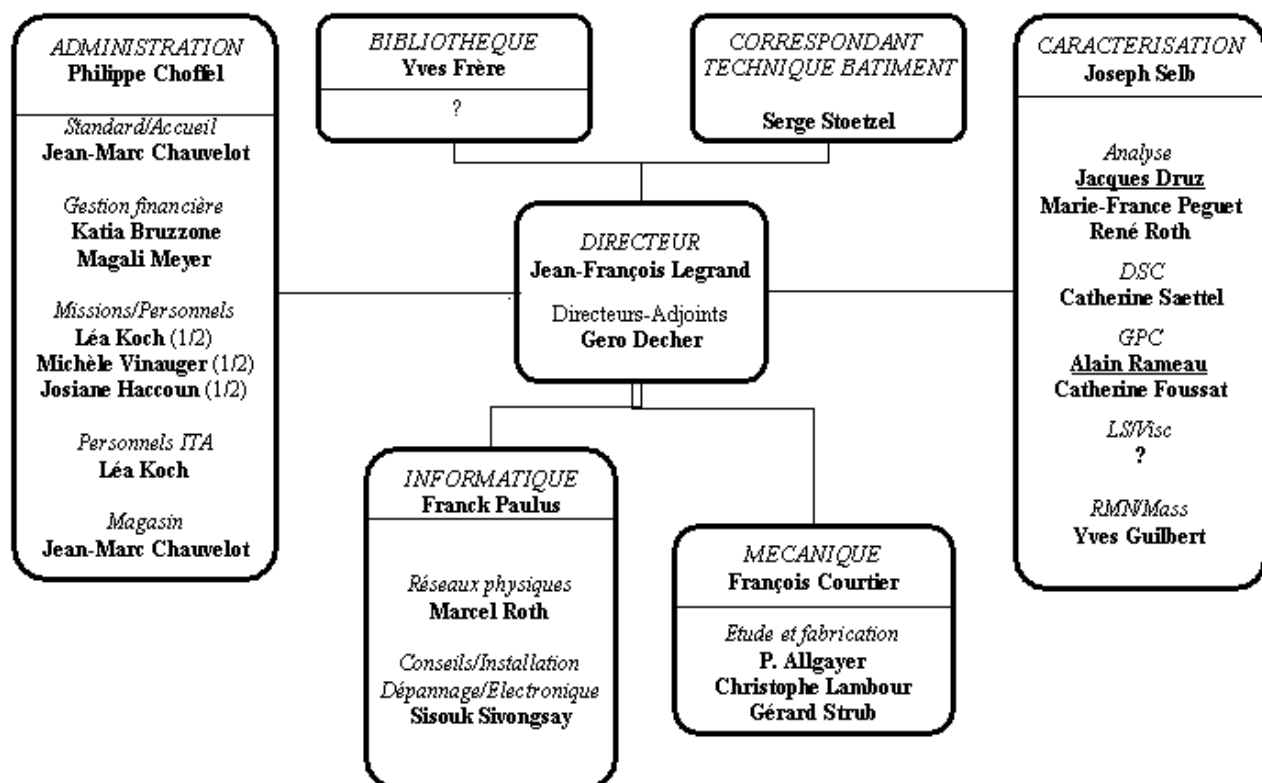
Janvier 2009

## ICS Personnels permanents



Janvier 2009

## SERVICES



Janvier 2009

# *Projets de Recherche des Nouvelles Equipes*

*(résumés)*



# *Synthèse et Auto-assemblage Moléculaires et Supramoléculaires*

**Responsable N. Giuseppone**

## **Chercheurs et Enseignants Chercheurs**

Nicolas Giuseppone PR depuis le 01/09/2007  
Philippe Mésini CR1

## **ITA et IATOS**

ITA Chimiste T (embauche janvier 2008)

## **Non Permanents**

### **Thésards**

Tham Le Thi Than	Thèse BDI Région	début 01/10/2006
Rémi Nguyen	Thèse Région	début 01/10/2007
Lara Tauk	Thèse MESR	début 01/10/2006
Sheng Guang Xu	Thèse BGE	début 01/10/2006





## Projets de recherche

### 1) Nanotubes organiques auto-assemblés: études et utilisations pour de nouveaux matériaux.

Nous avons montré que certains diamides très simples étaient capables de s'auto-assembler pour former des nanotubes de plusieurs microns de long et de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. Le but du projet est de comprendre les mécanismes de cette auto-association. Cette étude comporte la synthèse de nouvelles molécules et des études structurales et de mettre en relation leur structure chimique avec le type et la taille des auto-assemblages et ainsi d'identifier les paramètres moléculaires qui gouvernent cet auto-assemblage et à terme de contrôler leur diamètre. La taille et la géométrie de ces auto-assemblages sera déterminée par la diffusion du rayonnement aux petits angles (à l'ICS ou sur les grands instruments) et par microscopie électronique (coll. M. Schmutz). Le projet vise également à développer des collaborations pour des études structurales à l'échelle moléculaire par d'autres techniques (RMN du solide, dichroïsme vibronique,...). Enfin cette étude sera étayée par des modèles thermodynamiques développés par des théoriciens (I. Nyrkova).

Un autre partie de ce projet est consacrée à l'obtention de matériaux à partir de ces auto-assemblages. Ces matériaux peuvent être obtenus par fonctionnalisation de nanotubes. Il s'agit de placer un groupe réactif (alcyne, azide, diène) à des endroits de la molécule ne perturbant pas son packing. On a par exemple montré que des transformations isostères permettaient de conserver leur forme tubulaire aux auto-assemblages. On obtient ainsi des nanotubes réactifs à leur surface. A partir de suspension de ces nouveaux nanotubes auto-assemblés, on peut aisément retirer le solvant sans altérer la structure des nanotubes par la méthode du point critique. On obtient alors un aérogel, qui est une forme très dispersée, à grande porosité et à surface spécifique élevée. Sur les fibres de cet aérogel, on envisage de greffer des molécules comme des enzymes, ou des ligands pour complexer des métaux de transition.

Un autre type de matériaux qui sera étudié repose sur l'utilisation de ces nanotubes comme gabarits pour former des mésopores de diamètre contrôlé pour l'obtention de résines polymères mésoporeuse. La taille et la forme des pores peut être explorée par TEM et par porosimétrie. Dans cette voie, l'étape suivante est la fonctionnalisation des pores de la matrice, soit par réaction avec la matrice restante ou

par copolymérisation de molécules fonctionnalisées dans la résine.

### 2) Conception et évaluation de polymères à visée thérapeutique.

Ce projet a pour but d'élaborer des polymères pouvant libérer des principes actifs sous l'influence d'un stimulus extérieur. Il s'agit par exemple de libérer de fortes doses d'antibiotiques en cas de. Nous avons déjà mis au point des hydrogels chimiques où le réticulant est clivable par une protéase bactérienne. On obtient des gels qui sont dégradés seulement en présence de la bactérie. Ce travail sera prolongé en étudiant l'incorporation de substances bioactives dans ces gels et le déclenchement de leur relargage en présence d'agents pathogènes. Les évaluations biologiques de ces formulations se feront à l'ESBS dans le département des protéines membranaires (coll. I Schalk et G. Mislin).

Une extension de ce travail concerne la mise au point de gels physiques dont la viscosité chute en présence de bactéries infectieuses et capable de libérer des antibiotiques par hydrolyse lente.

### 3) Chimie Combinatoire Dynamique.

Les processus d'auto-assemblage moléculaires et la science des matériaux sont devenus aujourd'hui deux domaines de recherche intimement liés en raison de leur enchevêtrement à l'échelle mésoscopique. Un des grands défis à venir de la science, aux interfaces de la physique, de la chimie et de la science des matériaux, sera de trouver des méthodes originales de construction de molécules capables de contrôler l'induction de réseaux fonctionnels *via* des processus d'auto-organisation et de reconnaissance moléculaire. De plus, pour obtenir des systèmes hautement performants et pour franchir le pas entre science des matériaux et sciences de la vie, il sera essentiel de combiner des systèmes possédant des structures aux organisations hiérarchiques multiples dans l'espace, mais aussi dans le temps. Ainsi, par exemple, la possibilité de contrôler la constitution moléculaire de structures polymères à un instant donné, en utilisant des *stimuli* ou des champs externes, représente une voie de recherche intéressante pour la mise au point de (bio-) matériaux en raison des répercussions engendrées aux niveaux supérieurs de dimension et de fonctionnalité.

Le but de notre projet est de circonscrire une nouvelle approche permettant de développer des matériaux "intelligents" qui permettraient l'expression effective d'une propriété virtuelle (latente) donnée et/ou la production de réponses modulables sous la pression des conditions externes imposées. Nous avons récemment publié avec Jean-Marie Lehn un certain nombre de preuves de

principe ayant trait à la chimie combinatoire dynamique (CCD) – jusque-là principalement utilisée pour la détermination de substances biologiquement actives – qui montrent les potentialités offertes pour des applications en science des matériaux. En effet, une vaste gamme de *stimuli* externes tels que pH, ions métalliques, température et champ électrique, est capable de modifier réversiblement la structure moléculaire de polymères dynamiques en contrôlant l'insertion d'entités monomères variables contenues au sein d'une bibliothèque combinatoire dynamique (BCD), démontrant ainsi le caractère adaptatif de ces systèmes en fonction des paramètres environnementaux. De plus, en fonction de leur constitution moléculaire, ces BCD présentent des variations concomitantes intéressantes pour leurs propriétés physiques telles que : absorption UV-vis, émission de fluorescence, ou encore température de transition de phase. Nous souhaitons aller plus loin à partir de ces éléments de base et ce, dans le but d'étendre leur validité et d'exprimer leur intérêt à la fois en science fondamentale et pour la mise au point de systèmes appliqués à l'interface entre la chimie, la physique et la science des (bio-) matériaux. Pour ce faire, nous aborderons six

thèmes de recherche interpénétrés : a) nouveaux outils chimiques pour la création de systèmes combinatoires dynamiques et pour la modulation des réponses ; b) dendrimères combinatoires dynamiques – synthèse, propriétés et applications ; c) copolymères à blocs amphiphiles dynamiques ; d) bibliothèques combinatoires dynamiques doubles – autocatalyse et autoréplication – polymères auto-réplicatifs ; e) multicouches auto-assemblées à gradients de surface ; et f) mise au point et étude de la dynamique de réseaux constitutionnels à topologie variable. Réunis, ces projets auront pour but de mieux comprendre les paramètres thermodynamiques et cinétiques régissant les lois d'organisation hiérarchique dans l'espace et dans le temps, *via* l'interprétation de l'expression spontanée d'espèces préférentielles parmi l'ensemble de toutes les combinaisons virtuelles possibles. Au-delà des aspects techniques et de leurs applications, nous pensons que ce faisceau d'explorations servira à réunir des informations permettant une meilleure compréhension des systèmes complexes, ainsi que des processus d'auto-assemblage et d'émergence.

# *Systemes Complexes Moléculaires et Macromoléculaires Organisés*

*SYCOMMOR*

**Responsable Jean-Michel Guenet**

## **Chercheurs et Enseignants Chercheurs**

Dominique Collin	CR1
Jean-Michel Guenet	DR2
Philippe Martinoty	DR1
Daniel Rogez	CR1
Dominique Sarazin	CR1

## **ITA et IATOS**

Laurent Herrmann	IE2		
Catherine Saettel	TCE ½		
Nicolas Thévenet	IE CDD Anvar 18 mois		2006/2007

## **Non-permanents**

### **Post-docs**

Sudip Malik	CEFIPRA	24 mois	2003/2005
Sandrine Poux	ATER	9 mois	2002/2003
Chinnus Viswanathan	MESR	12 mois	2005/2006
Arnab Dawn	CNRS	9 mois	2006/2007
Olivier Pozzo	CNRS	12 mois	2006/2007

### **Visiteurs**

Nataliya Kutsevol	Univ. Kiev	5 mois	2003/2005
Saïd El Hasri	Univ. Marrakech	15 mois	2004/2005
Hideyuki Iitagaki	Univ. Shizuoka	3 mois	2007
D. Dasgupta			

### **Thésards**

Riadh Zouari	BDI CNRS	début 01/10/2005
Rimma Souchko	Cotutelle Univ. Kiev	début 01/02/2007



## Projets de Recherche

L'équipe SYCOMMOR va se constituer autour du thème général des systèmes complexes moléculaires et macromoléculaires en mettant l'accent sur l'étude des gels, agrégats, et matériaux obtenus à partir de tels systèmes. Les « briques » utilisées seront des molécules présentant la faculté de s'auto-assembler, et/ou des polymères covalents. Les recherches menées par l'équipe sur ces systèmes combineront essentiellement deux types de techniques: des techniques rhéologiques (piézorhéométrie) qui donneront accès au comportement dynamique et des techniques de diffusion et diffraction de rayonnement (Rayons-X, neutrons) qui permettront d'accéder à la structure.

Trois axes de recherche seront abordés par l'équipe dans les quatre ans à venir : les gels, réseaux et matériaux dérivés, les systèmes d'intérêts biologiques, et la mise au point d'un dispositif de mesure de l'hémostase dans le cadre de la valorisation du piézorhéomètre.

### 1) Gels, réseaux et matériaux dérivés.

Les gels et élastomères cristaux liquides et les gels et organogels magnétiques présentent l'intérêt de modifier leurs propriétés physiques de façon remarquable sous l'action d'un champ extérieur ou d'un changement de température. Ils suscitent actuellement un intérêt croissant en raison de leurs nombreuses applications potentielles dans le domaine de la mécanique (micromoteurs), de la biomécanique (muscles artificiels) ou des composants optiques stimulables. On déterminera les propriétés mécaniques de ces systèmes en fonction du champ extérieur appliqué (champ magnétique, changement de température ou étirement de l'échantillon).

Des systèmes hybrides polymères covalents/systèmes auto-assemblés seront aussi étudiés dans l'optique de préparer des matériaux à propriétés de fonction (optique, opto-électronique..). Ces systèmes seront obtenus par la formation simultanée d'un gel thermoréversible de polymère covalent et d'un organogel d'oligomolécules. Ces dernières présenteront les propriétés de fonction tandis que le polymère covalent jouera plus particulièrement le rôle de matrice.

La préparation et l'étude de matériaux de type membranes multiporeuses (pores ayant des tailles allant du micromètre au nanomètre), obtenues à partir de gels thermoréversibles de polystyrène syndiotactique ou de poly fluorure de vinylidene seront étudiées. En particulier, les systèmes ternaires de complexité plus grande, à savoir

polymère/solvant1/solvant2, seront abordés dans le but d'étendre la gamme de nanopores accessibles.

### 2) Systèmes d'intérêts biologiques.

Cette thématique portera essentiellement sur quatre types de systèmes : les films multicouches de polyélectrolytes à croissance contrôlée, les d'hydrogels biocompatibles, les complexes polyélectrolytes/protéines et le processus de formation et les propriétés mécaniques du caillot sanguin. Ce dernier système s'inscrit dans le cadre d'un contrat *Conectus* (voir section suivante).

Dans le cas des films multicouches de polyélectrolytes, la piézorhéométrie présente l'avantage de pouvoir mesurer les propriétés mécaniques de films construits couche par couche dans la cellule de mesure. Dans le cas des gels biocompatibles, il permet de suivre mécaniquement leur formation sur des échelles spatiales (10  $\mu\text{m}$ -100  $\mu\text{m}$ ) proches de celles rencontrées 'in vivo'.

L'étude des systèmes polyélectrolytes/protéines consistera à déterminer le rôle de la tacticité du polymère sur la structure et les propriétés rhéologiques de ces complexes. Le polystyrène sulfoné synthétisé sous différentes tacticités sera utilisé (polystyrène atactique, polystyrène syndiotactique et polystyrène isotactique sulfonés).

L'étude du caillot sanguin porte sur l'étude des mécanismes impliqués dans sa formation. Il comporte notamment une étude des propriétés rhéologiques du caillot formé par du sang total, du plasma riche en plaquettes, et du plasma pur. Le projet a également pour but d'étudier l'influence des parois (matrices adhésives, biomatériaux) ou d'inhibiteurs de facteurs de coagulation, ou des fonctions plaquettaires sur la formation du caillot.

### 3) Valorisation du piézorhéomètre.

La mise au point des rhéomètres piézoélectriques a conduit à établir un processus de valorisation soutenu par ULP-Industrie, le CNRS, Oseo-Anvar et la Région Alsace.

L'objectif consiste maintenant à réaliser, à partir du piézorhéomètre existant, un nouveau dispositif d'étude de l'hémostase, miniaturisée et portable pour le rendre utilisable en pratique clinique. Le dispositif « clinique » permettra d'obtenir un test global d'évaluation du système de l'hémostase pour des bilans préopératoires et la surveillance des traitements anti-thrombotiques. Il ne nécessitera que de petits volumes d'échantillon (< 50  $\mu\text{l}$  comparés aux 5 à 15 ml utilisés généralement dans les tests cliniques), et fournira des informations quantitatives sur le processus de coagulation du

sang et sur la rigidité du caillot. Ces informations permettront à un clinicien d'évaluer l'état hémostatique d'un patient et de décider rapidement de la mise en place d'un traitement thérapeutique approprié.

## **COLLABORATIONS**

### 1) Collaborations ICS

P. Lutz (synthèses hydrogels et polystyrènes), P. Schaaf (multicouches polyélectrolytes), A. Thierry (Composés polymère/solvant), P. Mésini (organogels)

### 2) Collaborations nationales

C. Rochas (Rayons-X ESRF), C. Gachet (INSERM 311, Strasbourg), J.C. Voegel (INSERM 595, Strasbourg).

### 3) Collaborations internationales

A. Ajayaghosh (RRL, Trivandrum, Inde), A.K. Nandi (IACS, Calcutta, Inde), N. Kutsevol (Univ. Kiev, Ukraine), A. Saiani, (Univ. Manchester, UK), G. Guerra (Univ. Salerne, Italie), H. Finkelmann (Univ. Fribourg, RFA), H. Brand (Univ. Bayreuth, RFA), H. Pleiner (IMP Mayence, RFA)

# *Polymères et Systèmes Mixtes*

## **Responsable François Schosseler**

### **Chercheurs et Enseignants Chercheurs**

Jérôme Combet	MC
Michel Duval	CR1
Michel Rawiso	DR2
François Schosseler	CR1
Pierre Petit	DR2
Joseph Selb	CR1

### **ITA et IATOS**

Guillaume Fleith	AI
------------------	----

### **Non-Permanents**

#### **Post-docs**

Maoshuai He	CNRS	12 mois	2006/2007
Natalia Pogodina	post-doc	10 mois	2006//2007

#### **Visiteurs**

Lila Bouzina	Univ. Tlemcen	1 mois	2007
--------------	---------------	--------	------

#### **Thésards**

Perrine Vallat	BDI Région	01/12/2003 – 30/11/2006
----------------	------------	-------------------------





## **Projets de Recherche**

L'équipe Polymères et Systèmes Mixtes (PSM) a vocation d'étudier des systèmes complexes, aux applications industrielles nombreuses, d'un point de vue fondamental. Elle s'intéresse principalement aux polymères neutres ou chargés, qu'ils soient le résultat d'un enchaînement covalent ou celui d'un auto-assemblage, et aux systèmes mixtes associant polymères et particules colloïdales (autre polymère, latex, particules d'argile ou molécules tensioactives). Lorsque les polymères sont des polyélectrolytes, les systèmes mixtes sont des systèmes multichargés. En majorité, ce sont des mélanges d'espèces de charges opposées. Les structurations de surfaces et synthèses de nanoparticules assistées par des tensioactifs constituent un domaine de recherche particulier qui sera traité à part.

Les outils de base sont la physico-chimie et l'hydrodynamique, dont la rhéologie. Les objectifs sont essentiellement les propriétés thermo-dynamiques et structurales en volume. Toutefois, l'équipe ne s'interdit pas d'aborder des problèmes spécifiques aux systèmes en couches minces ou ceux qui relèvent de la physique des interfaces.

Les techniques de base sont les techniques de caractérisation physico-chimique, les techniques de diffusion de rayonnement (lumière, rayons X et neutrons ; statique et dynamique) et la rhéologie. Les techniques de microscopie optique, électronique ou en champ proche, ainsi que les mesures de forces sont complémentaires et utilisées occasionnellement, le plus souvent en collaborant avec d'autres équipes de l'ICS ou d'un autre laboratoire.

Les projets de l'équipe PSM peuvent se regrouper de la manière suivante:

### **1. Polymères**

Nous souhaitons étudier les problèmes de structure (au sens large, c'est-à-dire recouvrant conformation, état de dispersion et dynamique) des systèmes binaires qui n'ont pas encore reçu toute l'attention qu'ils méritent ou pour lesquels les prédictions théoriques n'ont pas encore été vérifiées expérimentalement.

#### **-Polymères covalents**

Le problème de l'écart à la conformation gaussienne, dû à des corrélations de longue portée, dans les fondus de longues macromolécules linéaires est un problème qui reste ouvert. Il en est de même du problème de la conformation des macromolécules en forme d'anneau, en couches minces.

L'étude des solutions aqueuses de polyélectrolytes doit être poursuivie. On ne dispose, par exemple, d'aucune expérience donnant la conformation moyenne des polyélectrolytes hydrophiles en fonction du taux de charge. De même, la connaissance de la structure des polyélectrolytes hydrophobes n'est que partielle. La transition d'Onsager, ou transition isotrope-nématique, mériterait d'être abordée en considérant des polyélectrolytes semi-rigides en forme de peigne. La stabilité des solutions aqueuses de polyélectrolytes

branchés modèles, en forme d'étoile ou de peigne, en présence d'ions multivalents reste à étudier. Ce problème devrait aussi être abordé en considérant des polyélectrolytes conjugués. Il s'agit de tirer profit du couplage entre la structure électronique des électrons  $\pi$  et la conformation moyenne des polyélectrolytes conjugués. Finalement la rhéologie des polyélectrolytes branchés reste à étudier.

Le domaine des polymères hydrosolubles associatifs reste très actif. La rhéologie de certains polymères à structure contrôlée a été étudiée de façon exhaustive dans notre laboratoire. Elle doit maintenant être corrélée à une étude structurale.

#### **-Systèmes auto-assemblés**

Les études sur les micelles de copolymères triséquencés, réalisées en collaboration avec des chercheurs d'autres laboratoires, seront poursuivies en variant les paramètres moléculaires des copolymères.

Les systèmes moléculaires auto-assemblés constituent un domaine de recherche en expansion. Le savoir-faire de l'équipe PSM devrait permettre d'apporter des résultats nouveaux dans le cadre de leur caractérisation structurale. Pour les systèmes auto-assemblés à une dimension, qui ressemblent aux polymères, c'est une évidence. Avec les systèmes auto-assemblés bi- et tridimensionnels, une étude des défauts de structure, ou des modulations de la structure moyenne, pourrait être réalisée en étudiant la diffusion diffuse de rayons X sur des monocristaux

## **2. Systèmes mixtes**

Si les systèmes binaires sont bien caractérisés par des équations d'états (relation entre pression osmotique, température et concentration) ou des expressions de l'énergie libre en fonction des paramètres de formulation, il en va autrement des systèmes mixtes.

#### **-Les suspensions colloïdales dans des solutions de polymères**

Pour étudier l'interaction de déplétion, nous considérons des systèmes pour lesquels l'adsorption des polymères sur les colloïdes est négligeable. De surcroît, nous nous plaçons dans la limite correspondant à l'association de petits colloïdes et de longs polymères (« protein limit »). Nous avons commencé par étudier les propriétés structurales de systèmes constitués de très longues chaînes de polystyrène (PS) et de nano-particules de fullerène ( $C_{60}$ ), sur lesquelles sont greffées 6 courtes chaînes de PS. Pour compléter cette étude structurale, nous souhaitons réaliser des mesures de pression osmotique et caractériser les interactions entre les nano-particules et les polymères en établissant des isothermes d'adsorption. Pour éviter la forte polarisabilité du  $C_{60}$ , et s'assurer que seules les interactions de déplétion jouent un rôle, nous envisageons aussi d'utiliser comme nano-particules modèles des étoiles de PS avec un cœur de divinylbenzène. Finalement, on prévoit d'étudier un

autre système constitué de nano-particules de Silice et de longs polymères hydrosolubles.

Finalement, il serait utile d'étudier la rhéologie et la structure hors-équilibre (sous cisaillement) de ces systèmes mixtes. En particulier, un prolongement des études réalisées sur les polymères hydrosolubles associatifs serait de considérer les propriétés rhéologiques de ces polymères en présence de latex.

#### **-Les systèmes multichargés**

Cela recouvre : les interactions polyélectrolyte-protéine et polyélectrolyte-tensioactif, les complexes polycation-polyanion et plus particulièrement les polyplexes d'ADN.

Une collaboration avec une équipe de l'INSERM nous a amenés à nous intéresser à la structure interne de polyplexes d'ADN formés avec des copolymères greffés poly-L-lysine-g-poly(oxyéthylène), PLL-g-POE. Ces copolymères sont des vecteurs non-viraux de l'ADN, qui présentent une efficacité de transfection supérieure à celle de la PLL. Pour comprendre cette observation et, en particulier, mettre en évidence une différence de taille et de forme des complexes qu'ils forment avec l'ADN, nous réalisons des expériences de diffusion de rayons X sur des solutions physiologiques. Une étude plus systématique est prévue, dans laquelle nous ferons varier le taux de greffage en POE des copolymères ainsi que le rapport de charge  $[+]/[-]$ , ou N(azote)/P(phosphate), sur de larges domaines.

Nous étudierons également les interactions des micelles de copolymères triséquencés avec des tensioactifs et des colloïdes.

En collaboration avec des chercheurs de l'ECPM, nous continuerons l'étude des nano-composites polymère-argile. Nous voulons réaliser un suivi de la morphologie d'un composite élaboré dans un micromélangeur à partir de polymère biodégradable et d'argile.

La suite du travail sur les polyélectrolytes conjugués portera sur des systèmes mixtes les associant à des composés multivalents de charge opposée (polymères, colloïdes ou tensioactifs). Nous étudierons notamment la dynamique des complexes en exploitant les propriétés optiques spécifiques des polyélectrolytes conjugués et nous chercherons à identifier les longueurs caractéristiques de la structure des agrégats, ou complexes. Nous examinerons enfin la mise en œuvre de films nano-structurés à partir de ces systèmes. À plus long terme, nous voulons aborder le problème des interactions des polymères conjugués avec les particules de fullerène. C'est un problème central pour la réalisation de piles photovoltaïques à base de particules de fullerène

### **3. Structurations de surfaces et synthèses de nano-particules assistées par des tensioactifs**

Notre méthode de structuration de surfaces par des nano-particules, utilisant des alcanes semi-fluorés, est reproductible. De surcroît, elle permet d'obtenir

rapidement des surfaces homogènes de grandes tailles, structurées en réseau dont le pas et la taille caractéristique des particules déposées sont petits comparés aux dimensions de ceux qui sont obtenus par les méthodes de nano-lithographie. Nous explorerons plus largement les possibilités offertes par les tensioactifs (taille, type d'organisation, interaction avec le substrat) pour la fabrication de réseaux de particules métalliques afin de varier la fonctionnalité de la surface, ou d'obtenir d'autres types de réseaux, réseaux de trous ou de lignes parallèles (ici, nous faisons référence aux travaux de W. A. Ducker, S. Manne et G. G. War).

À court et moyen termes, ces réseaux de nano-particules métalliques monodisperses seront des supports pour :

-La fonctionnalisation des particules déposées par des macromolécules. L'objectif est d'étudier et de manipuler les macromolécules individuellement. Cette étude sera menée en collaboration avec des chercheurs d'une autre équipe de l'ICS

-L'étude de leurs propriétés optiques: influence du type de réseau sur la spectroscopie Raman exaltée et sur la résonance des plasmons de surface. Cette étude sera faite en collaboration avec des chercheurs du LNIO de l'UTT et du LCVN de Montpellier

-L'étude de catalyseurs modèles, que l'on réalisera en collaboration avec les chercheurs du LMSPC de l'ECPM

-La fabrication de réseaux denses de nanotubes de carbone, afin d'étudier les propriétés de leurs sels en solution, et de rendre super-hydrophobes des surfaces, en jouant sur le rapport d'aspect des nanotubes et-ou le pas du réseau.

#### **Dispositifs expérimentaux**

À l'occasion du déménagement du laboratoire dans le nouveau bâtiment sur le campus du CNRS à Cronenbourg, l'équipe PSM projette de développer les dispositifs expérimentaux suivants :

-Un diffractomètre de diffusion de rayons X aux petits angles modernisé et installé sur un générateur à anode tournante

-Un dispositif couplant la diffusion de rayons X aux petits angles et les mesures de forces. Ce dispositif sera développé en collaboration avec l'équipe « Membranes et Microforces »

-Deux chambres de Guinier qui seront installées sur un générateur de rayons X classique offrant des sorties en collimation linéaire

-Une machine à quatre rouleaux permettant de réaliser des expériences de diffusion de rayonnement hors-équilibre, ou sous écoulement.

Par ailleurs, l'équipe PSM s'investira dans la mise au point de la technique de caractérisation dénommée « Flow Field-Flow-Fractionation ».

# *Annexes*



## Données indicatives sur l'impact des thématiques de recherches de l'ICS (2001-2007)

### 1) Equipe Chimie des Polymères (Responsable C. Mathis)

Thématiques	Architectures macromoléculaires	Mécanismes de polymérisation	Matériaux Polymères
Nombre de publications	23	44	35
Nombre de citations	50	127	136
Conférences invitées	14	12	10
Brevets	1	2	
Permanents impliqués	J.-M. Catala (DR) P. Lutz (DR) C. Mathis (DR) J.-M. Widmaier (CR) J.-P. Lamps (AD) O. Gavat (AD) A. Collard (AD) M. Brinkmann (CR) M. Duval (CR) M. Rawiso (DR) F. Schosseler (CR)	J.-M. Catala (DR) P. Lutz (DR) J.-P. Lamps (AD) O. Gavat (AD)	P. Lutz (DR) C. Mathis (DR) J.-M. Widmaier (CR) O. Gavat (AD) A. Collard (AD) M. Brinkmann (CR) P. Petit (DR)
Non permanents	H. Harris (PhD) C. Martinskévitch (PhD) A. Rudatsikira (Pdoc) E. Bonneau (Pdoc)	M. Lejeune (PhD) P. Kuhn (PhD)	E. Bessy (PhD) R. Klement (Pdoc) Th. Renouard (Pdoc) B. Schmaltz (PhD) D. Voulgaris (Pdoc)
Contrats/programmes	4	3	4
Montants associés	218,5 K€ (2 ans Pdoc inclus)	206,9 K€ (2 ans Pdoc inclus)	406 K€ (6 ans Pdoc inclus)
Divers	Secrétariat Général du GFP		

### 2) Equipe Multicouches (Responsable P. Schaaf)

Thématiques	Multicouches de polyelectrolytes	Encapsulation, et modification de surfaces	Organo-gélateurs	Impression moléculaire
Nombre de publications	74	7	12	3
Nombre de citations	1806	26	64	19
Conférences invitées	172	4	5	1
Brevets	5	9	-	-
Permanents impliqués	Gero Decher Pierre Schaaf Olivier Félix Philippe Mésini Fouzia Boulmedais E. Gonthier J-L Tecquert Tha Pih	Yves Frère Louis Danicher Christian Blanck	Ph. Mesini	Olivier Félix Gero Decher J. L. Tecquert
Non permanents	N. Costantini (pdoc) S. Ono (pdoc) Z. Zheng (PhD) R. Sterbhaus (pdoc) B. Saubnier (pdoc) Z. Peng (PhD) G. Schneider (PhD) A. Izquierdo (pdoc) N. Langel (PhD) E. Hübsch (PhD) M. Michel (PhD) A. Reisch (PhD) C. Porcé (PhD) V. Vivet (pdoc)	V. Epure (pdoc) T. Perrot (CDD) N. Reix (PhD) A. Wawrzyniec (PhD) A. Laguerre (PhD) R. Louhaichi (PhD) M. Meji (PhD)	FX. Simon (PhD) T. Le-Nguyen (PhD) N. Khefallah (pdoc) N. Diaz (PhD)	B. Seamier (PhD) S. Boudard (PhD)
Contrats/programmes	10	11		
Montants associés	325 K€	521,46 K€		

### 3) Equipe Colloïdes (Responsable M. Maaloum)

Thématiques	Interactions surfaces-macromolécules	Formation de films de latex	Polymères hydrosolubles	Structure et dynamique d'amphiphiles
Nombre de publications	32	12	16	42
Nombre de citations	196	46	84	618
Conférences invitées	4	7	?	?
Brevets			1	
Permanents impliqués	Mounir Maaloum (PR) Tatiana Schmadko (MC 2006) Pierre Muller (CR) Emile Pefferkorn (DR) Christophe Contal (I) J. Widmaier (IE) P. Petit	Yves Holl (PR) Pascal Marie (CR) C. Gauthier R. Schirrer	Joseph Selb (CR) Françoise Candau (DRE)	Raoul Zana (DRE)
Non permanents	Y. Rajoub (PhD) O. Oulanti (PhD) A. Gromer (PhD) A. Pefferkorn (PhD) V.A. Rangunathan (Pdoc) M. Aguilera (PhD)	S. Ugur (Pdoc) C. Arnold (PhD) M. Clauzel (PhD ½) F. Belaroui (PhD) E. Charrault (PhD ½)	O. Braun (PhD) V. Gastinel (PhD) M.R. Caputo (PhD) P. Kujawa (pdoc) E. Ruggeri (Pdoc)	?
Contrats/programmes	IFP BASF CNRS	Rhodia PI 6° PCRD	SEPPIC Elf-Atochem Marie Curie Total Atofina IFP	?
Montants associés	177 K€	265 K€	180K€	

### 4) Equipe Théorie des Polymères (Responsable J. Baschnagel)

Thématiques	Structure et dynamique des solutions et des fondus de polymères	Matière molle à base d'auto-assemblages et d'hétéropolymères	Transition vitreuse, solides amorphes et cristallisation des polymères
Nombre de publications	46	32	25
Nombre de citations	287	399	421
Conférences invitées	28	17	25
Brevets			
Permanents impliqués	Joachim Wittmer Hendrik Meyer Alexander Semenov Albert Johner Jorg Baschnagel C. Gauthier	Alexander Semenov Albert Johner Joachim Wittmer	Jorg Baschnagel Hendrik Meyer Joachim Wittmer C. Fond
Non permanents	P. Beckrich (PhD) S. Peter (PhD) M. Solar (PhD) I. Nyzkova (DRA) N.K. Lee (Vis 10m) S. Oubkhev (Vis 20m) S. Moldakarimov (Pdoc 9m) A. Cavallo (Pdoc 1a) T. Kreer (Pdoc 3a) M. Dadmun (vis 6m)	F. Crevel (PhD) E. Maresov (PhD) Irina Nyzkova (DRA) A. Cavallo (Pdoc 2a) M. Fuchs (Pdoc 1a) E. Jazkova (Pdoc 1.5a) H. Angermann (Pdoc 2a) I. Erulimovich (vis 3m)	M. Aichele (PhD co) B. Schnell (PhD) T. Veitord (PhD) M. Fuchs (pdoc) J. Farago (Del dep 2006)
Contrats/programmes	KOSEF/CNRS LEA DFG ANR SPBrush RTN POLYFILM	ANR TSANET CNRS post-doc LEA post-doc (2)	IRTG Soft Matter COST P12 DAAD, DFG
Montants associés	60 K€	3 K€	
Divers			

### 5) Equipe M3 Responsable C. Marques

Thématiques	Bicouches lipidiques, vésicules et membranes	Surfaces: mesures de force et dynamique des chaînes	Systèmes hors équilibre: formes et propriétés mécaniques
Nombre de publications	16	15	6
Nombre de citations	123	106	12
Conférences invitées	9	8	1
Brevets	1	-	-
Permanents impliqués	Carlos Marques (DR) Thierry Charitat (MCF) André Schröder (CR) Fabrice Thalmann (MCF) Marc Basler (T)	Carlos Marques (DR) Patrick Kékicheff (DR) Thierry Charitat (MCF) Fabrice Thalmann (MCF) Jean Iss (IE) <i>Albert Johner (DR)</i>	Carlos Marques (DR) Patrick Kékicheff (DR) Thierry Charitat (MCF) André Schröder (CR) Fabrice Thalmann (MCF) Marc Basler (T)
Non permanents	T. Bickel (PhD) N. Fa (PhD) V. Billot (PhD) S. Lecuyer (PhD) M.-L. Hissette (PhD) P. Haddad (PhD) O. Mertins (PhD) L. Malaquin (PhD) W. Caetano (Pdoc) C. Haluska (Pdoc) M. Ferreira (Vis) R. Itri (Vis)	M. Clauzel (PhD ½) A. Zinck (PhD) A. Kulcsar (Pdoc) V. Baulin (Pdoc) C. Mendoza (Pdoc)	A. Liu (Vis) D. Durian (Vis) S. Heddarimanne (Pdoc)
Contrats/programmes	ACI Capes-Cofecub CNPQ-CNRS FAPESP-CNRS	KOSEF-CNRS BASF Capes-Cofecub	BASF Région Alsace
Montants associés	50 K	50 K	80 K

### 6) Equipe Mécanique des Polymères (Responsable R. Schirrer)

Thématiques	Endommagement et rupture des polymères	Mécanique physique du contact et du frottement
Nombre de publications	10	12
Nombre de citations	45	92
Conférences invitées	7	4
Brevets		5
Permanents impliqués	Damien Favier (ITA) Christophe Fond (PR) Robert Schirrer (DR) Katerina Visochyna (MC sept 2006) (+ équipe Baschnagel + Y. Frère)	Damien Favier (ITA) Christian Gauthier (PR) V. Le Houérou (MC sept 2006) Hervé Pelletier (Dél. 2006) Robert Schirrer (DR) (+ équipe Baschnagel + P. Marie)
Non permanents	Mohamed Alchick (PhD 3ans) Guillaume Boisot (PhD 3ans) Olivier Bondil (PhD 3ans)	Eric Charrault (PhD 3ans) Thibaut Châtel (PhD arrivé sept 2006) Mathieur Solar (PhD arrivé sept 2006) Ibrahim Denizci (PhD 3ans) Sébastien Lafaye (PhD 3ans)
Contrats/programmes Et Montants associés	Privé 69 K€ (hors salaire) + 6 ans/homme (salaires PhD)	Privé 68 K€ (hors salaire) ACI 16 k€ (hors salaire) PPF 30 k€ (hors salaire)
(Co-)organisation	- Groupe de Travail National sur la Rupture - Colloque Depos 2006 - Matériaux 2002	- Groupe de Travail National sur la Mécanique des Surfaces. - Colloque Mécanique-Physique des Surfaces de Polymères Solides (Journées Francophones de Tribologie) - GDR2796 « Dynamique interfaciale sous contrainte mécanique »



## 7) Equipe SOFFT (Responsable M.P. Krafft)

Thématique	Auto-assemblages d'amphiphiles fluorés et applications biomédicales
Nombre de publications	44
Nombre de citations	444
Conférences invitées	25
Brevets	1
Permanents impliqués	Marie Pierre Krafft (DR) Gilles Waton (CR) Nicole Benoit (T)
Non permanents	G. Zhang (p doc, 21 mois) M. Sanchez (p doc, 24 mois) A. Gonzalez (p doc, 14 mois) S. Rossi (p doc, mai 07) F. Gerber (PhD, 36 mois) E. Maillart (Ph.D, 50%, 36 mois)
Contrats/ programmes Et Montants associés	Ind. (Alliance Pharm.) 25 K€ Europe (BARP) 274 K€ ANR (JeuxBulles) 170 K€ BQR ULP : 36 K€
Divers	- Co-organisation Forum "New Developments in Perfluorocarbon-Based Oxygen Carriers" Xth Int. Symp. Blood Substitutes (05/05) – - Edition numéro spécial "Fluorinated Colloids and Interfaces" pour <i>Curr. Opin. Colloids Interface Sci.</i> (08/03, 12 articles, 26 auteurs) - 5 chapitres d'ouvrage-

## 8) Equipe Morphogenèse (Responsable A. Thierry)

Thématiques	Contrôle de croissance	Cristallisation des polymères	Systemes auto-organisés
Nombre de publications	43	48	45
Nombre de citations	409	285	455
Conférences invitées	13	34	3
Brevets	1		
Permanents impliqués	Brinkmann M. Lotz B. Straupé C. Thierry A. + Contal C.	Brinkmann M. Lotz B. Straupé C. Thierry A. + Guenet J. M.	Brinkmann M. Legrand J. F. Lotz B. Schmutz M. Thierry A. + Guenet J. M. + Krafft M. P. + Marques C. + Mathis C. + Mesini P. + Rawiso M. + Sarazin D. + Waton G.
Non permanents	Alcazar D. (Prédoc) Campionne M. (PhD Vis) Haber T. (PhD Vis) Moulin J. F. (Pdoc) Pratontep S. (Pdoc) Ruan J. (Pdoc) Vergnat C. (PhD) Zuppiroli L. (Pr. Vis)	Alcazar D. (Prédoc) Buono A. (Pdoc Vis) Kawaguchi A. (Pr. Vis) Park Youn J. (PhD Vis) Poux S. (1/2 PhD) Ruan J. (Pdoc) Talarico J. (Pr. Vis)	Poux S. (1/2 PhD) Schmaltz B. (1/2 PhD)
Contrats/ programmes	Eurofet (Europe) PAI ( International)	Milliken (Industry)	X
Montants associés	190K€ dont 100K€ de salaires	170K€ dont 60K€ de salaires	X

## 9) Equipe SYMSO (Responsable J.M. Guenet)

Thématiques	Nanomatériaux complexes	Nanotubes de carbone	Systèmes multichargés
Nombre de publications	24	12	17
Nombre de citations	117	143	77
Conférences invitées	20	9	8
Permanents impliqués	J.M. Guenet D. Sarazin, M. Duval A. Thierry	P. Petit	M. Rawiso J. Combet F. Schosseler M. Duval J.M. Catala
Non permanents	S. Malik (Pdoc 24 m) B. Ray (Pdoc 12 m) S. Elhasri (Pdoc 15 m) S. Poux (PhD 3 ans) R. Hernandez (PhD, 3m) N. Kutsevol (Pdoc 12 m), R. Souchko (PhD) C. Viswanathan (Pdoc 12 m)	M. He (Pdoc 12 m)	P. Vallat (PhD)
Contrats/ programmes	CEFIPRA (2003-06) OTAN (2005-06) DNIPRO (200506) CEFIPRA (2007-10)	ACI Nanoscience, (2003-06) ANR PNANO (2006-09)	ANR Blanche (2005-07) ANR Procédés (2005-07)
Montants associés	69 k€	57 k€	117 k€
Divers	- Livre "Polymer-solvent Molecular Compounds" (Elsevier 2007) - Symposium franco-indien, Strasbourg 2005 - Conference Manchester 2006 - Advanced Materials (vol. 222, 2005)	-Ecole d'été (Aussois, 2003) - GDR (Grenoble, 2002) - Université d'été (Strasbourg 2003) - GDRE (Obenai 2006) - 2 ouvrages : CR de Physique (2003) et Lect. Notes in Phys. (Springer 2006)	



## PUBLICATIONS 2003-2007

### PUBLICATIONS 2003

109 ACL (revues avec comité de lecture)

8 OS (ouvrages scientifiques)

**P03-ACL-001 D. ARMSPACH, D. MATT, F. PERUCH & P. LUTZ** : Cyclodextrin-encapsulated iron catalysts for the polymerization of ethylene. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 805-809 (2003)

**P03-ACL-002 J. BASCHNAGEL, H. MEYER, F. VARNIK, S. METZGER, M. AICHELE, M. MÜLLER & K. BINDER** : Computer simulations of polymers close to solid interfaces: some selected topics. *Interface Sci.* 11, 159-173 (2003)

**P03-ACL-003 F. BOULMEDAIS, V. BALL, P. SCHWINTE, B. FRISCH, P. SCHAAF & J.C. VOEGEL** : Buildup of exponentially growing multilayer polypeptide films with internal secondary structure. *Langmuir* 19, 440-445 (2003)

**P03-ACL-004 S.Z.D. CHENG & B. LOTZ** : Nucleation control in polymer crystallization: structural and morphological probes in different length- and time-scales for selection processes. *Phil. Trans. R. Soc. Lon. A* 361, 517-537 (2003)

**P03-ACL-005 H. COURRIER, M.P. KRAFFT, N. BUTZ, C. PORTE, N. FROSSARD, A. REMY-KRISTENSEN, Y. MELY, F. PONS & T. VANDAMME** : Evaluation of cytotoxicity of new semi-fluorinated amphiphiles derived from dimorpholinophosphate". *Biomaterials* 24, 689-696 (2003).

**P03-ACL-006 H. COURRIER, T. VANDAMME, M.P. KRAFFT, S. NAKAMURA & O. SHIBATA** : Mixed monolayers made from dipalmitoylphosphatidylcholine and a fluorinated amphiphile. *Colloid Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects* 215, 33-41 (2003).

**P03-ACL-007 M. DUVAL & D. SARAZIN** : Properties of PEO in dilute solution under stirring. *Macromolecules* 36, 1318-1323 (2003)

**P03-ACL-008 O. FELIX, M. CREGO-CALAMA, P. TIMMERMAN & D.N. REINHOUDT** : Improving the stability of Hydrogen-bonded Assemblies in Polar Solvents. *Eur. J. Org. Chem.* 8, 1463-1474 (2003)

**P03-ACL-009 B. LOTZ & A. THIERRY** : Spherulite morphology of form III isotactic poly(1-butene). *Macromolecules* 36, 286-290 (2003)

**P03-ACL-010 A. SASSELLA, D. BESANA, A. BORGHESI, M. CAMPIONE, S. TAVAZZI, B. LOTZ & A. THIERRY** : Crystal structure of polycrystalline films of quaterthiophene grown by organic molecular beam deposition. *Synthetic Metals* 138, 125-130 (2003)

**P03-ACL-011 M. SCHMUTZ, B. MICHELS, P. MARIE & M.P. KRAFFT** : Fluorinated vesicles made from combinations of phospholids and semi-fluorinated alkanes. Direct experimental evidence of the location of the semifluorinated alkane within the bilayer. *Langmuir* 19, 4889-4894 (2003)

**P03-ACL-012 L. ZHU, P. HUANG, W.Y. CHEN, X. WENG, S.Z.D. CHENG, Q. GE, R.P. QUIRK, T. SENADOR, M.T. SHAW, E.L. THOMAS, B. LOTZ, B.S. HSIAO, F. YEH & L. LIU** : "Plastic deformation" mechanism and phase transformation in a shear-induced metastable hexagonally perforated layer phase of a polystyrene-b-poly(ethylene oxide) diblock copolymer. *Macromolecules* 36, 3180-3188 (2003)

**P03-ACL-013 F. BELAROU, B. CABANE, M. DORGET, Y. GROHENS, P. MARIE & Y. HOLL** : Small angle neutron scattering study of particle coalescence and SDS desorption during film formation from carboxylated acrylic latices. *J. Colloid Interface Sci.* 262, 409-417 (2003)

**P03-ACL-014 F. BELAROU, M.P. HIRN, Y. GROHENS, P. MARIE & Y. HOLL** : Distribution of water soluble end surface-active low molecular weight species in acrylic latex films. *J. Colloid Interface Sci.* 261 336-348 (2003)

**P03-ACL-015 D. GUIGNER, C. FISCHER & Y. HOLL** : Film formation from concentrated reactive silicone emulsions. 3. Film structuring. *Polym. Int.* 52, 448- (2003)

**P03-ACL-016 J. WIDMAIER, A. SHULGA, E. PEFFERKORN, S. CHAMP & H. AUWETER** : Reformation of polyvinylamine adsorbed on glass fibers. *J. Colloid Interface Sci.* 264, 277-283 (2003)

- P03-ACL-017 L. DERBAL, H. LESOT, J.C. VOEGEL & V. BALL** : Incorporation of alkaline phosphatase into layer-by-layer polyelectrolyte films on the surface of affi-gel heparin beads: physicochemical characterization and evaluation of the enzyme stability. *Biomacromolecules* 4, 1255-1263 (2003)
- P03-ACL-018 C. PARK, C. DE ROSA, B. LOTZ, L.J. FETTERS & E.L. THOMAS** : Molecular and microdomain orientation in semicrystalline block copolymer thin films by directional crystallization of the solvent and epitaxy. *Macromol. Chem. Phys.* 204, 1514-1523 (2003)
- P03-ACL-019 M. BRINKMANN, S. GRAFF, C. STRAUPE, J.C. WITTMANN, C. CHAUMONT, F. NUESCH, A. AZIZ, M. SCHAEER & L. ZUPPIROLI** : Orienting tetracene and pentacene thin films onto friction-transferred poly(tetrafluoroethylene) substrate. *J. Phys. Chem. B* 107, 10531-10539 (2003)
- P03-ACL-020 A. ALEXANDRE, K. BOUDJEMA, B. SCHMITT, J. CINQUALBRE, D. JAECK, C. LUX, F. ISEL & P.J. LUTZ** : Poly(ethylene oxide) based hydrogels designed for artificial organs. *Polymeric Materials: Science & Engineering* 89, 240- (2003)
- P03-ACL-021 P. KUJAWA, A. AUDIBERT-HAYET, J. SELB & F. CANDAU** : Compositional heterogeneity effects in multisticker associative polyelectrolytes prepared by micellar polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 41, 3261-3274 (2003)
- P03-ACL-022 H. PLANK, R. RESEL, H. SITTE, A. ANDREEV, N.S. SARICIFTCI, G. HLAWACEK, C. TEICHERT, A. THIERRY & B. LOTZ** : Molecular alignments in sexiphenyl thin films epitaxially grown on muscovite. *Thin Solid Films* 443, 108-114 (2003)
- P03-ACL-023 V. BALL & J.C. VOEGEL** : Etude de mécanismes de biominéralisation. *L'actualité chimique* 10, 11-26 (2003)
- P03-ACL-024 F. PELASCINI, F. PERUCH, P.J. LUTZ, M. WESOLEK & J. KRESS** : Polymerization of norbornene with CoCl<sub>2</sub> and pyridine bisimine cobalt(II) complexes activated with MAO. *Macromol. Rapid Commun.* 24, 768-771 (2003)
- P03-ACL-025 P. WAUTELET, J. LE MOIGNE, V. VIDEVA & P. TUREK** : Spin exchange interaction through phenylene-ethylene bridge in diradicals based on iminonitroxide and nitronitroxide radical derivatives. 1. Experimental investigation of the through-bond spin exchange coupling. *J. Org. Chem.* 68, 8025-8036 (2003)
- P03-ACL-026 S. HOCQUET, M. DOSIERE, A. THIERRY, B. LOTZ, M.H.J. KOCH, N. DUBREUIL & D.A. IVANOV** : Morphology and melting of truncated single crystals of linear polyethylene. *Macromolecules* 36, 8376-8384 (2003)
- P03-ACL-027 M. DEBRECZENY, V. BALL, F. BOULMEDAIS, B. SZALONTAI, J.C. VOEGEL & P. SCHAAF** : Multilayers built from two component polyanions and single component polycation solutions: a way to engineer films with desired secondary structure. *J. Phys. Chem. B* 107, 12734-12739 (2003)
- P03-ACL-028 D. DANINO, D. WEIHS, R. ZANA, G. ORÄDD, G. LINDBLOM, M. ABE & Y. TALMON** : Microstructures in the aqueous solutions of a hybrid anionic fluorocarbon/hydrocarbon surfactant. *J. Colloid Interface Sci.* 259, 382-390 (2003)
- P03-ACL-029 M. BENRRAOU, B. BALES & R. ZANA** : Effect of the nature of the counterion on the interaction between cesium and tetraalkylammonium dodecylsulfates and poly(ethylene oxide) or poly(vinylpyrrolidone). *J. Colloid Interface Sci.* 267, 519-523 (2003)
- P03-ACL-030 M. BENRRAOU, B. BALES & R. ZANA** : Effect of the nature of the counterion on the properties of anionic surfactants. 1. Cmc, ionization degree et the Cmc and aggregation number of micelles of sodium, cesium, tetramethylammonium, tetraethylammonium, tetrapropylammonium, and tetrabutylammonium dodecyl sulfates. *J. Phys. Chem. B* 107, 13432-13440 (2003)
- P03-ACL-031 N. JESSEL, F. ATALAR, P. LAVALLE, J. MUTTERER, G. DECHER, P. SCHAAF, J.C. VOEGEL & J. OGIER** : Bioactive coatings based on a polyelectrolyte multilayer architecture functionalized by embedded proteins. *Adv. Mater.* 15, 692- (2003)
- P03-ACL-032 F. BOULMEDAIS, M. BOZONNET, P. SCHWINTE, J.C. VOEGEL & P. SCHAAF** : Multilayered polypeptide films: secondary structures and effect of various stresses. *Langmuir* 19, 9873-9882 (2003)
- P03-ACL-033 W. ZHOU, X. WENG, S. JIN, S. RASTOGI, A.J. LOVINGER, B. LOTZ & S.Z.D. CHENG** : Chain orientation and defects in lamellar single crystals of syndiotactic polypropylene fractions. *Macromolecules* 36, 9485-9491 (2003)

- P03-ACL-034 R.-M. HO, P.-Y. HSIEH, W.-H. TSENG, C.-C. LIN, B.-H. HUANG & B. LOTZ :** Crystallization-induced orientation for microstructures of poly(L-lactide)-b-poly( $\epsilon$ -caprolactone) diblock copolymers. *Macromolecules* 36, 9085-9092 (2003)
- P03-ACL-035 A. KICHLER, N. SABOURAULT, R. DECOR, C. LEBORGNE, M. SCHMUTZ, A. VALLEIX, O. DANOS, A. WAGNER & C. MIOSKOWSKI :** Preparation and evaluation of a new class of gene transfer reagents: poly(-alkylaminosiloxanes). *J. Controlled Release* 93, 403-414 (2003)
- P03-ACL-036 K. BINDER, J. BASCHNAGEL & W. PAUL :** Glass transition of polymer melts: Test of theoretical concepts by computer simulation. *Progr. Poly. Sci.* 28, 115-172 (2003)
- P03-ACL-037 T. CHARITAT & F. GRANER :** About the magnetic field of a finite wire. *Eur. J. Phys.* 24, 267-270 (2003)
- P03-ACL-038 M. DAHMANI, M. RAMZI, C. ROCHAS & J.M. GUENET :** Thermoreversible gelation in aqueous binary solvents of chemically-modified agarose. *Int. J. Biol. Macromol.* 31, 147 (2003)
- P03-ACL-039 S. DIEZ ORRITE, J. BONET AVALOS, A. JOHNER & J.F. JOANNY :** Adsorption of flexible polymers on small colloids: complexes and gels. *Macromol. Symp.* 191, 99- (2003)
- P03-ACL-040 C. DUTAN, S. CHOUA, Th. BERCLAZ, M. GEOFFROY, N. MEZAILLES, A. MOORES, L. RICARD & P. LE FLOCH :** Electron Transfer between Two Silyl-Substituted Phenylene Rings: EPR/ ENDOR Spectra, DFT Calculations, and Crystal Structure of the One-Electron Reduction Compound of a Di(m-silylphenylene-disiloxane). *J. Amer. Chem. Soc.* 125, 4487-4494 (2003).
- P03-ACL-041 E. EVANS, M.S. TURNER & P. SENS :** Interactions between protein bound to biomembranes. *Phys. Rev. E* 67, 0411907 (2003)
- P03-ACL-042 M. TOPIC, S. VALIC, Y. GALLOT & S. MUSIC :** Investigation of relaxations in polystyrene-polyoxyethylene copolymer by thermally stimulated current. *Thermochimica Acta* 400, 205-211 (2003)
- P03-ACL-043 J.M. GUENET :** Fibrillar thermo-reversible gels as encapsulation media. *Int. J. Plastics Technol.* 6, 11 (2003)
- P03-ACL-044 H.G. HAUBRUGE, R. DAUSSIN, A.M. JONAS, R. LEGRAS, J.C. WITTMANN & B. LOTZ :** Epitaxial nucleation of poly(ethylene terephthalate) by talc: structure at the lattice and lamellar scales. *Macromolecules* 36, 4452-4456 (2003)
- P03-ACL-045 M. MAALOUM :** A close encounter with DNA. *European Biophysical Journal*, 32, N°3 585-587 (2003)
- P03-ACL-046 L. ZUPPIROLI, A. BIEBER, D. MICHOD, G. GALLI, F. GIGY, M.N. BUSSAC & J.J. ANDRE :** Polaron formation and symmetry breaking. *Chem. Phys. Lett.* 374, 7 (2003)
- P03-ACL-047 D. ROUSSEAU, J.D. MARTY, M. MAUZAC, P. MARTINOTY, A. BRANDT & J.M. GUENET :** Conformation in solution of side-chain liquid crystal polymers as a function of the mesogen amount. *Polymer* 44, 2049 (2003)
- P03-ACL-048 R. SCHMIDT, B.A. FAHUZI, M. SCHMUTZ, M. MICHEL, G. DECHER & P.J. MESINI :** Relationship between structure and gelstions properties of bis amides. *Tetrahedron Lett.* 44, 3171-3174 (2003)
- P03-ACL-049 A SHULGA, J. WIDMAIER, E. PEFFERKORN, S. CHAMP & H. AUWETER :** Kinetics of adsorption of polyvinylamine on cellulose fibers. I. Adsorption from salt free solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 258, 219-227 (2003)
- P03-ACL-050 A SHULGA, J. WIDMAIER, E. PEFFERKORN, S. CHAMP & H. AUWETER :** Kinetics of adsorption of polyvinylamine on cellulose fibers. II. Adsorption from electrolyte solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 258, 228-234 (2003)
- P03-ACL-051 C. STROH, E. BELORIZKY, P. TUREK, H. BOLVIN & R. ZIESSEL :** Amino-methyl-bipyridine bearing two flexible nitronyl nitroxide arms: a new podand for complexation of transition metals in a facial of meridional conformation. *Inorg. Chem.* 42, 2938-2949 (2003)
- P03-ACL-052 M. TOPIC, S. VALIC, Y. GALLOT & S. MUSIC :** Investigation of relaxations in polystyrene-polyoxyethylene copolymer by thermally stimulated current. *Thermochimica Acta* 400, 205-211 (2003)
- P03-ACL-053 S. POUX, A. THIERRY & J.M. GUENET :** Mixing of a self-assembled supra-molecular polymer and a covalent polymer in organic solutions. *Polymer* 44, 6251-6257 (2003)

- P03-ACL-054 B. RAY, S. ELHASRI & J.M. GUENET** : Effect of polymer tacticity on the molecular structure of polyelectrolyte/surfactant stoichiometric complexes in solutions and gels. *European Physical Journal E* 11, 315-323 (2003)
- P03-ACL-055 M. AICHELE, Y. GEBRE-MICHAEL, F.W. STARR, J. BASCHNAGEL & S.C. GLOTZER** : Polymer-specific effects of bulk relaxation and stringlike correlated motion in the dynamics of a supercooled polymer melt. *Journal of Chemical Physics* 119, 5290-5304 (2003)
- P03-ACL-056 P. BECKRICH, G. WEICK, C.M. MARQUES & T. CHARITAT** : Compression modulus of macroscopic fiber bundles. *Europhysics Letters* 64, 647-653 (2003)
- P03-ACL-057 W.T. COFFEY, D.A. SMITH, E. SACKMANN, B.U. FELDERHOF, M. MAALOU, S. TITMUSS, D.S.F. CROTHERS & P. BARTLETT** : Unfolding dynamics of proteins under applied force – Discussion. *Philosophical Transactions of The Royal Society of London Series A-Mathematical Physical And Engineering Sciences* 361, 728-730 (2003)
- P03-ACL-058 J. FARAUDO, J. BAFALUY, B. SENGER, J.C. VOEGEL & P. SCHAAF** : Deposition kinetics of colloidal particles at an interface: Interplay of diffusion and gravity. *Journal of Chemical Physics* 119, 11420-11428 (2003)
- P03-ACL-060 S. FERLAY, A. JOUAITI, M. LOI, M.W. HOSSEINI, A. DE CIAN & P. TUREK** : Molecular tectonics: structural and magnetic properties of a discrete copper binuclear complex and a 1-D coordination network. *New Journal of Chemistry* 27, 1801-1805 (2003)
- P03-ACL-061 G. FRAGNETO, T. CHARITAT, E. BELLET-AMALRIC, R. CUBITT & F. GRANER** : Swelling of phospholipid floating bilayers: The effect of chain length. *Langmuir* 19, 7695-7702 (2003)
- P03-ACL-062 S. GEHANT, C. FOND & R. SCHIRRER** : Criteria for cavitation of rubber particles: Influence of plastic yielding in the matrix. *International Journal of Fracture* 122, 161-175 (2003)
- P03-ACL-063 F. GIULIERI & M.P. KRAFFT** : Tubular microstructures made from nonchiral single-chain fluorinated amphiphiles: Impact of the structure of the hydrophobic chain on the rolling-up of bilayer membrane. *Journal of Colloid and Interface Science* 258, 335-344 (2003)
- P03-ACL-064 E.N. GOVORUN, A.R. KHOKHLOV & A.N. SEMENOV** : Stability of dense hydrophobic-polar copolymer globules: Regular, random and designed sequences. *European Physical Journal E* 12, 255-264 (2003)
- P03-ACL-065 B. GRASSL, A. JOHNER & J.C. GALIN** : Competitive functionalization and chain scission on segmented polymers: chain length and chain length distribution in the reacted polymers. *Polymer Degradation and Stability* 80, 357-361 (2003)
- P03-ACL-066 L. HAMON, Y. GROHENS & Y. HOLL** : Thickness dependence of the glass transition temperature in thin films of partially miscible polymer blends. *Langmuir* 19, 10399-10402 (2003)
- P03-ACL-067 T. HIRANITA, S. NAKAMURA, M. KAWACHI, H.N. COURRIER, T.F. VANDAMME, M.P. KRAFFT & O. SHIBATA** : Miscibility behavior of dipalmitoyl-phosphatidylcholine with a single-chain partially fluorinated amphiphile in Langmuir monolayers. *Journal of Colloid and Interface Science* 265, 83-92 (2003)
- P03-ACL-068 M.P. KRAFFT** : Fluorinated colloids and interfaces - Editorial overview. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 8, 213-214 (2003)
- P03-ACL-069 M.P. KRAFFT, A. CHITTOFRATI & J.G. RIESS** : Emulsions and microemulsions with a fluorocarbon phase. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 8, 251-258 (2003)
- P03-ACL-070 M.P. KRAFFT & M. GOLDMANN** : Monolayers made from fluorinated amphiphiles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 8, 243-250 (2003)
- P03-ACL-071 N.K. LEE, C.F. ABRAMS, A. JOHNER & S. OBUKHOV** : Arrested swelling of highly entangled polymer globules. *Physical Review Letters* 90, art. No. 225504 (2003)
- P03-ACL-072 L. MATTIONI, J.P. WITTMER, J. BASCHNAGEL, J.L. BARRAT & E. LUIJTEN** : Dynamical properties of the slithering-snake algorithm: A numerical test of the activated-reptation hypothesis. *European Physical Journal E* 10, 369-385 (2003)
- P03-ACL-073 K.R. MECKE, T. CHARITAT & F. GRANER** : Fluctuating lipid bilayer in an arbitrary potential: Theory and experimental determination of bending rigidity. *Langmuir* 19, 2080-2087 (2003)
- P03-ACL-074 S. METZGER, M. MULLER, K. BINDER & J. BASCHNAGEL** : Surface excess in dilute polymer solutions and the adsorption transition versus wetting phenomena. *Journal of Chemical Physics* 118, 8489-8499 (2003)

- P03-ACL-075 H. MEYER & J. BASCHNAGEL** Structure formation of supercooled polymers in confined geometries - A molecular-dynamics simulation study. *European Physical Journal E* 12, 147-151 (2003)
- P03-ACL-076 S. MOLDAKARIMOV, A. JOHNER & J.F. JOANNY** : Charge relaxation in polyampholytes of various statistics. *European Physical Journal E* 10, 303-318 (2003)
- P03-ACL-077 P. SENS** : Dynamical membrane budding driven by lipid translocation. *Biophys J.* 84, 186A-186A Part 2 Suppl. S (2003)
- P03-ACL-078 K. STAUB, G.A. LEVINA, S. BARLOW, T.C. KOWALCZYK, H.S. LACKRITZ, M. BARZOUKAS, A. FORT & S.R. MARDER** : Synthesis and stability studies of conformationally locked 4-(diaryl-amino)aryl- and 4-(dialkyl-amino)phenyl-substituted second-order nonlinear optical polyene chromophores. *Journal of Materials Chemistry* 13, 825-833 (2003)
- P03-ACL-079 F. VARNIK, J. BASCHNAGEL, K. BINDER & M. MARESCHAL** : Confinement effects on the slow dynamics of a supercooled polymer melt: Rouse modes and the incoherent scattering function. *European Physical Journal E* 12, 167-171 (2003)
- P03-ACL-080 D.A. WEITZ, E. SACKMANN, T.C.B. MCLEISH, R.C. BALL, P.G. DE GENNES, M. MAALOUM & A.J. CROMPTON** Slow filament dynamics and viscoelasticity in entangled and active actin networks – Discussion. *Philosophical Transactions of The Royal Society of London Series A-Mathematical Physical And Engineering Sciences* 361 (1805), 711-712 (2003)
- P03-ACL-081 D. WILMER & J. COMBET** : Sodium ion diffusion in solid solutions of sodium orthophosphate and sodium sulphate. *Chemical Physics* 292, 143-152 (2003)
- P03-ACL-082 J.C. VOEGEL, G. DECHER & P. SCHAAF** : Polyelectrolyte multilayer films in the biotechnology field. *Actualité Chimique* 11-12, 30-38 (2003 )
- P03-ACL-083 A. XAYAPHOUMMINE, T. BUCHER, F. THALMANN, H. ISAMBERT** : Predictions and statistics of pseudoknots in RNA structures using exactly clustered stochastic simulations. *P.N.A.S.* 100 (26) : 15310-15315 (2003)
- P03-ACL-084 P.N.W. BAXTER** : Synthesis and fluorescence ion-sensory properties of the first dehydropyridoannulene-type cyclophane with enforced exotopic metal ion binding sites. *Chemistry-A European Journal* 9, 2531-2541 (2003)
- P03-ACL-085 C.B. HOLMES, M. FUCHS & M.E. CATES** : Jamming transitions in a schematic model of suspension rheology. *Europhysics Letters* 63, 240-246 (2003)
- P03-ACL-086 M. FUCHS & M.E. CATES** : Non-Newtonian viscosity of interacting Brownian particles: comparison of theory and data. *Journal of Physics-Condensed Matter* 15, S401-S406 Sp. Iss. SI (2003)
- P03-ACL-087 A.M. PUERTAS, M. FUCHS & M.E. CATES** : Simulation study of nonergodicity transitions: Gelation in colloidal systems with short-range attractions. *Physical Review E* 67, Art. No. 031406 Part 1 (2003)
- P03-ACL-088 Y.L. CHEN, K.S. SCHWEIZER & M. FUCHS** : Phase separation in suspensions of colloids, polymers and nanoparticles: Role of solvent quality, physical mesh, and nonlocal entropic repulsion. *Journal of Chemical Physics* 118, 3880-3890 (2003)
- P03-ACL-090 M. FUCHS & M.E. CATES** : Schematic models for dynamic yielding of sheared colloidal glasses. *Faraday Discussions* 123, 267-286 (2003)
- P03-ACL-091 G. MIGLIORINI, V.G. ROSTIASHVILI & T.A. VILGIS** : Polymer chain in a quenched random medium: slow dynamics and ergodicity breaking. *European Physical Journal B* 33, 61-73 (2003)
- P03-ACL-092 V.G. ROSTIASHVILI, N.K. LEE & T.A. VILGIS** : Collapse or swelling dynamics of homopolymer rings: Self-consistent Hartree approach. *Journal of Chemical Physics* 118, 937-951 (2003)
- P03-ACL-093 J.M. GUENET, S. POUX, D. LOPEZ, A. THIERRY, A. MATHIS, M.M. GREEN & W. LIU** : Encapsulation of magnetic self-assembled systems in thermoreversible gels. *Macromolecular Symposia* 200, 9-19 (2003)
- P03-ACL-094 J.M. GUENET** : Polymer-solvent complexes and intercalates prepared under various conditions. *Macromolecular Symposia* 203, 1 (2003)
- P03-ACL-095 S. POUX, A. THIERRY, C. ROCHAS, M.M. GREEN & J.M. GUENET** : Self-assembling complexes with magnetic properties. *Macromolecular Symposia* 203, 265-270 (2003)
- P03-ACL-096 S. PLENTZ-MENEGHETTI, P.J. LUTZ & J. KRESS** : Use of a chromium(III) catalyst containing an N,N'-di-tert-butyl-2,11-diazal[3,3](2,6)pyridinophane ligand in polymerization of ethylene and propylene. *Polimeros: Ciencia e Tecnologia* 13, 115-118 (2003)



- P03-ACL-097 P. PETIT, A. LOISEAU** : Carbon nanotubes: from science to applications. C.R. Acad. Sci. Physique 4, 967-974 (2003)
- P03-ACL-098 J.-L. SAUVAJOL, N. BENDIAB, E. ANGLARET & P. PETIT** : Phonons in alkali-doped single-wall carbon nanotube bundles. C. R. Acad. Sci. Physique 4, 1035-1045 (2003)
- P03-ACL-099 E. PEFFERKORN** : Determination of the fractal dimension of aggregates of micron size particles. Current Topics in Colloids & Interface Science 6, 99-106 (2003)
- P03-ACL-100 A.N. SEMENOV & A. JOHNER** : Theoretical notes on dense polymers in two dimensions. European Physical Journal E 12, 469-480 (2003)
- P03-ACL-101 T.A. VILGIS, J.F. JOANNY & A. JOHNER** : Polymer gels and brushes at surfaces. Macromolecular Symposia 200, 67-80 (2003)
- P03-ACL-102 A.G. MOREIRA, C. JEPPESEN, F. TANAKA & C.M. MARQUES** : Irreversible vs reversible bridging: when is kinetics relevant for adhesion ? Europhys. Lett. 62, 876 (2003)
- P03-ACL-103 G. OVARLEZ, C. FOND & E. CLÉMENT** : "Overshoot Effect in the Janssen Granular Column: A Crucial Test for Granular Mechanics", Physical Review E 060302(R), (2003)
- P03-ACL-104 S.Z.D. CHENG, C.Y. LI, S. JIN, X. WENG, D. ZHANG, F. BAI, J.Z. ZHANG, F.W. HARRIS, L.C. CHIEN AND B. LOTZ** : Polymer helical self-assembly: From asymmetric chemistry to asymmetric physics, Polym. Mater. Sci. Eng., 89, 88-89 (2003)
- P03-ACL-105 V. WEBER, T. NARAYANAN, E. MENDES, F. SCHOSSELER** : Micellar Growth in Salt-Free Aqueous Solutions of a Gemini Cationic Surfactant: Evidence for a Multimodal Population of Aggregates. Langmuir, 19, 992 (2003)
- P03-ACL-106 C. OELSCHLAEGER, E. BUHLER, G. WATON, S.J. CANDAU** : Synergistic effects in mixed wormlike micelles of dimeric and single-chain cationic surfactants at high ionic strength. Eur. Phys. J. E 2003(1), 11, 7-20.
- P03-ACL-107 C. OELSCHLAEGER, G. WATON, S.J. CANDAU** : Rheological behavior of locally cylindrical micelles in relation to their overall morphology. Langmuir 2003;19(25):10495-10500
- P03-ACL-108 P.N.W. BAXTER** : Synthesis of a Hexagonal Nanosized Macrocyclic Fluorophore with Integrated Endotopic Terpyridine Metal-Chelation Sites. Chem. Eur. J., 9, 5011-5022 (2003)
- P03-ACL-109 V. PATRONIAK, P. N. W. BAXTER, J.-M. LEHN, M. KUBICKI, M. NISSINEN, K. RISSANEN** : Self-Assembly and Characterisation of Grid-Type Iron(II), Cobalt(II) and Zinc(II) Complexes. Eur. J. Inorg. Chem.10, 4001-4009 (2003)
- P03-OS-001 R. ZANA** : Dimeric(Gemini) Surfactants. Dans "Structure performance relationships in Surfactants", 2nd ed. rev. and expend., K. Esumi & M. Ueno, eds., M. Dekker, New York, 341-380 (2003)
- P03-OS-002 R. ZANA** : Polymer/Surfactants Systems. Dans "Structure performance relationships in Surfactants", 2nd ed. rev. and expend., K. Esumi & M. Ueno, eds., M. Dekker, New York, 547-598 (2003)
- P03-OS-003 R. ZANA & EL OUAFI ALAMI** : Gemini surfactants. In "Novel surfactants : preparation, applications and biodegradability", 2nd ed., rev. and expand., ed. by Krister Holmberg, p. 385 (2003)
- P03-OS-004 J.M. GUENET, B. RAY, S. EL HASRI, P. MARIE & A. THIERRY** : Porous polymer structures for trapping solvent molecule. In "Role of Interfaces in Environment Protection", NATO ASI Series, S. Barany ed., Kluwer Academic Publishers, p. 191-199 (2003)
- P03-OS-005 H. MEYER** : Structure formation and chain-folding in supercooled polymer melts. Some ideas from MD simulations with a coarse-grained model. Dans "Polymer crystallization: observations, concepts and interpretations, éd. J.U. SOMMER & G. REITER, Lecture Notes in Physics vol. 606, Springer (2003).
- P03-OS-006 S. STOLL, L. OUALI & E. PEFFERKORN** : The Agglutination Test: Aggregation of Antibody-coated Latexes in the Presence of Antigens. Dans "Colloidal biomolecules, biomaterials, and biomedical applications". Ed. A. Elaissari. Marcel Dekker, chap. 2, 27-53 (2003)
- P03-OS-007 R. ZANA** : Micelles and Vesicles. Dans "Encyclopedia of Supermolecular Science", J. Atwood & J. Steeds, eds., M. Dekker Inc., New York, 2003
- P03-OS-008 G. DECHER** : Polyelectrolyte Multilayers, an Overview. In "Multilayer Thin Films – Sequential Assembly of Nanocomposite Materials (G. Decher & J.B. Schlenoff, Eds) Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2003)

## PUBLICATIONS 2004

112 ACL (revues avec comité de lecture)  
11 OS (ouvrages scientifiques)

**P04-ACL-001 V. BALL** : Adsorption behavior of different polypeptides in the 3 kDa molecular weight range at an Si<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>-aqueous solution interface from low ionic strength solutions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 33, 129-142 (2004)

**P04-ACL-002 C. MATHIS, F. AUDOUIN & R. NUFFER** : Controlling the number of arms of polymer stars with a fullerene C<sub>60</sub> core. *Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures* 12, 341-347 (2004)

**P04-ACL-003 S. ULRICH, S. STOLL & E. PEFFERKORN** : Computer simulations of homogeneous deposition of liquid droplets. *Langmuir* 20, 1763-1771 (2004)

**P04-ACL-004 E. HÜBSCH, V. BALL, B. SENGER, G. DECHER, J.C. VOEGEL & P. SCHAAF** : Controlling the growth regime of polyelectrolyte multilayer films: changing from exponential to linear growth by adjusting the composition of polyelectrolyte mixtures. *Langmuir* 20, 1980-1985 (2004)

**P04-ACL-005 A. D'ALEO, J.-L. POZZO, F. FAGES, M. SCHMUTZ, G. MIEDEN-GUNDERT, F. VÖGTLE, V. CAPLAR & M. ZINIC** : 11-Aminoundecanoic acid: a versatile unit for the generation of low molecular weight gelators for water and organic solvents. *Chem. Commun.*, 190-191 (2004)

**P04-ACL-006 B. L. BALES & R. ZANA** : Cloud point of aqueous solutions of tetrabutylammonium dodecyl sulfate is a function of the concentration of counterions in the aqueous phase. *Langmuir* 20, 1579-1581 (2004)

**P04-ACL-007 A. BLOM, F.P. DUVAL, L. KOVACS, G.G. WARR, M. ALMGREN, M. KADI & R. ZANA** : Direct visualization of mesh structures at solid/solution interfaces by atomic force microscopy. *Langmuir* 20, 1291-1297 (2004)

**P04-ACL-008 W. CAI, C.Y. LI, B. LOTZ, M. KEATING & D. MARKS** : Submicrometer scroll/tubular lamellar crystals of nylon 6,6. *Adv. Mater.* 16, 600-605 (2004)

**P04-ACL-009 S.S. ABRAMCHUK, A.N. SEMENOV & A.R. KHOKHLOV** : Binary polymer mixtures in selective solvents: Interfacial structure. *Macromolecular Theory and Simulations* 13, 64-72 (2004)

**P04-ACL-010 P.N.W. BAXTER** : Cyclic donor-acceptor circuits: Synthesis and fluorescence ion sensory properties of a mixed-heterocyclic dehydroannulene-type cyclophane. *Journal of Organic Chemistry* 69, 1813-1821 (2004)

**P04-ACL-011 J.J. BENATTAR, Q. SHEN, S. BRATSKAYA, V. PETKOVA, M.P. KRAFFT & B. PUCCI** : Modification of black film hydration by infrared irradiation. *Langmuir* 20, 1047-1050 (2004)

**P04-ACL-012 N. BENKIRANE-JESSEL, P. SCHWINTE, P. FALVEY, R. DARCY, Y. HAIKEL, P. SCHAAF, J.C. VOEGEL & J. OGIER** : Build-up of polypeptide multilayer coatings with anti-inflammatory properties based on the embedding of piroxicam-cyclodextrin complexes. *Advanced Functional Materials* 14, 174-182 (2004)

**P04-ACL-013 F. BOULMEDAIS, B. FRISCH, O. ETIENNE, P. LAVALLE, C. PICART, J. OGIER, J.C. VOEGEL, P. SCHAAF & C. EGLES** : Polyelectrolyte multilayer films with pegylated polypeptides as a new type of antimicrobial protection for biomaterials. *Biomaterials* 25, 2003-2011 (2004)

**P04-ACL-014 J.-F. LAHITTE, W. KAMINSKY, O. STOJKOVIC, F. PERUCH & P.J. LUTZ** : Homopolymerization of omega-styryl-polystyrene macromonomers in the presence of CpTiF<sub>3</sub>/MAO. *Macromol. Rapid Commun.* 25, 1010-1014 (2004)

**P04-ACL-015 M.R. CAPUTO, J. SELB & F. CANDAU** : Effect of temperature on the viscoelastic behaviour of entangled solutions of multisticker associating polyacrylamides. *Polymer* 45, 231-240 (2004)

**P04-ACL-016 A. THIERRY, J.C. WITTMANN, B. LOTZ, V. DA COSTA, J. LE MOIGNE, M. CAMPIONE, A. BORGHESI, A. SASSELLA, H. PLANCK & R. RESEL** : Organisation, structure and morphology of organic thin films via electron microscopy. *Organic electronics* 5, 7-22 (2004)

**P04-ACL-017 E. DROCKENMULLER, J. P. LAMPS & J.M. CATALA** : Living/controlled radical polymerization of ethyl and n-butyl acrylates at 90 degrees C mediated by beta-sulfinyl nitroxides: Influence of the persistent radical stereochemistry. *Macromolecules* 37, 2076-2083 (2004)

**P04-ACL-018 C. FOND & R. SCHIRRER** : Compliant rubber domains in a rigid polymer matrix: Shape and orientation factors related to cavitation and plastic dissipation. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 42, 1476-1486 (2004)

- P04-ACL-019 A. KULCSAR, P. LAVALLE, J.C. VOEGEL, P. SCHAAF & P. KEKICHEFF:** Interactions between two polyelectrolyte multilayers investigated by the surface force apparatus. *Langmuir* 20, 282-286 (2004)
- P04-ACL-020 P. LAVALLE, V. VIVET, N. JESSEL, G. DECHER, J.C. VOEGEL, P.J. MESINI & P. SCHAAF :** Direct evidence for vertical diffusion and exchange processes of polyanions and polycations in polyelectrolyte multilayer films. *Macromolecules* 37, 1159-1162 (2004)
- P04-ACL-021 N.K. LEE, C.F. ABRAMS, A. JOHNER & S. OBUKHOV :** Swelling dynamics of collapsed polymers. *Macromolecules* 37, 651-661 (2004)
- P04-ACL-022 M. MAALOU, P. MULLER & M.P. KRAFFT :** Lateral and vertical nanophase separation in Langmuir-Blodgett films of phospholipids and semifluorinated alkanes. *Langmuir* 20, 2261-2264 (2004)
- P04-ACL-023 L. RICHERT, F. BOULMEDAIS, P. LAVALLE, J. MUTTERER, E. FERREUX, G. DECHER, P. SCHAAF, J.C. VOEGEL & C. PICART :** Improvement of stability and cell adhesion properties of polyelectrolyte multilayer films by chemical cross-linking. *Biomacromolecules* 5, 284-294 (2004)
- P04-ACL-024 L. RICHERT, P. LAVALLE, E. PAYAN, X.Z. SHU, G.D. PRESTWICH, J.F. STOLTZ, P. SCHAAF, J.C. VOEGEL & C. PICART :** Layer by layer buildup of polysaccharide films: Physical chemistry and cellular adhesion aspects. *Langmuir* 20, 448-458 (2004)
- P04-ACL-025 B. SEANTIER, C. BREFFA, O. FELIX & G. DECHER :** In situ investigations of the formation of mixed supported lipid bilayers close to the phase transition temperature. *Nano Letters* 4, 5-10 (2004)
- P04-ACL-026 A.N. SEMENOV :** Core/shell structures of proteinlike copolymers: Are finite aggregates thermodynamically stable? *Macromolecules* 37, 226-237 (2004)
- P04-ACL-027 P. SENS & M.S. TURNER :** Theoretical model for the formation of caveolae and similar membrane Invaginations. *Biophysical Journal* 86, 2049-2057 (2004)
- P04-ACL-028 J.-L. GALLANI, J.-P. KAPPLER, A. DERORY, P. OHRESSER, P. TUREK, M. ZANGRANDO, M. ZACCHIGNA, F. PARMIGIANI, E. GORECKA & A. KROWCZYNSKI :** X-ray magnetic circular dichroism on vanadium molecular derivatives. *Eur. Phys. J. b* 38, 43-48 (2003)
- P04-ACL-029 E. ALEXANDRE, J. CINQUALBRE, D. JAECK, L. RICHERT, F. ISEL & P.J. LUTZ :** Poly(ethylene oxide) macromonomer based hydrogels as a template for the culture of hepatocytes. *Macromol. Symp.* 210, 475-481 (2004)
- P04-ACL-030 P. HUANG, L. ZHU, Y. GUO, Q. GE, A.J. JING, W.Y. CHEN, R.P. QUIRK, S.Z.D. CHENG, E.L. THOMAS, B. LOTZ, B.S. HSIAO, C.A. AVILA-ORTA & I. SICS :** Confinement size effect on crystal orientation changes of poly(ethylene oxide) blocks in poly(ethylene oxide)-b-polystyrene diblock copolymers. *Macromolecules* 37, 3689-3698 (2004)
- P04-ACL-031 M. MICHEL, D. VAUTIER, J.C. VOEGEL, P. SCHAAF & V. BALL :** Layer by layer self-assembled polyelectrolyte multilayers with embedded phospholipid vesicles. *Langmuir* 20, 4835-4839 (2004)
- P04-ACL-032 M. CAMPIONE, A. BORGHESI, M. MORET, A. SASSELLA, B. LOTZ & A. THIERRY :** Structural characterisation of polycrystalline alpha,omega-dihexyl quaterthiophene thin films by transmission electron microscopy. *Organic electronics* 5, 141-145 (2004)
- P04-ACL-033 E. ALEXANDRE, B. SCHMITT, K. BOUDJEMA, E.W. MERRILL & P.J. LUTZ :** Hydrogel networks of poly(ethylene oxide) star-molecules supported by expanded polytetrafluoroethylene membranes: characterization, biocompatibility evaluation and glucose diffusion characteristics. *Macromol. Biosci.* 4, 639-648 (2004)
- P04-ACL-034 F. PELASCINI, F. PERUCH, P.J. LUTZ, M. WESOLEK & J. KRESS :** Polymerization of norbornene with Co(II) complexes. *Macromol. Symp.* 213, 265-274 (2004)
- P04-ACL-035 J.F. LAHITTE, F. PERUCH, F. ISEL & P.J. LUTZ :** Macromonomers and coordination polymerization. *Macromol. Symp.* 213, 253-263 (2004)
- P04-ACL-036 F. AUDOUIN, R. NUFFER & C. MATHIS :** Synthesis of di and tetra adducts by addition of polystyrene macro-radicals onto fullerene C60. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42, 3456-3463 (2004)
- P04-ACL-037 F. AUDOUIN, R. NUFFER & C. MATHIS :** Thermal stability of the fullerene-chain link in 6-arm PS stars with a C60 core. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42, 4820-4829 (2004)
- P04-ACL-038 Y. TATEK, S. STOLL, L. OUALI & E. PEFFERKORN :** Structure and cohesion of weakly agglomerated fractal systems. *Powder Technology* 143-144, 117-129 (2004)

- P04-ACL-039** W.Y. CHEN, C.Y. LI, J.X. ZHENG, P. HUANG, L. ZHU, Q. GE, R.P. QUIRK, B. LOTZ, L. DENG, C. WU, E.L. THOMAS & S.Z.D. CHENG : "Chemically shielded" poly(ethylene oxide) single crystal growth and construction of channel-wire arrays with chemical and geometric recognition on a submicrometer scale. *Macromolecules* 37, 5292-5299 (2004)
- P04-ACL-040** W.Y. CHEN, J.X. ZHENG, S.Z.D. CHENG, C.Y. LI, P. HUANG, L. ZHU, H. XIONG, Q. GE, Y. GUO, R.P. QUIRK, B. LOTZ, L. DENG, C. WU & E.L. THOMAS : Onset of tethered chain overcrowding. *Physical Review Letters* 93, 028301-1 à 028301-4 (2004)
- P04-ACL-041** F. PELASCINI, F. PERUCH, P.J. LUTZ, M. WESOLEK & J. KRESS : New iron and cobalt 2,6-bis(iminoaryl)-pyridines complexes designed for the polymerization of ethylene and norbornene. *Polymeric Materials: science & engineering* 91, 97-98 (2004)
- P04-ACL-042** S. BUATHONG, F. PERUCH, F. ISEL & P.J. LUTZ : Recent advances in the synthesis of hydrogels via atom transfer radical polymerization of poly(ethylene oxide) macromonomers. *Polymeric Materials: science & engineering* 91, 328-329 (2004)
- P04-ACL-043** M. MICHEL, M. WINTERHALTER, L. DARBOIS, J. HEMMERLE, J.C. VOEGEL, P. SCHAAF & V. BALL : Giant liposome microreactors for controlled production of calcium phosphate crystals. *Langmuir* 20, 6127-6133 (2004)
- P04-ACL-044** J.M. GARZA, P. SCHAAF, S. MULLER, V. BALL, J.F. STOLTZ, J.C. VOEGEL & P. LAVALLE : Multicompartment films made of alternate polyelectrolyte multilayers of exponential and linear growth. *Langmuir* 20, 7298-7302 (2004)
- P04-ACL-045** P. LAVALLE, C. PICART, J. MUTTERER, C. GERGELY, H. REISS, J.C. VOEGEL, B. SENGER & P. SCHAAF : Modeling the buildup of polyelectrolyte multilayer films having exponential growth. *Journal of Physical Chemistry B* 108, 635-648 (2004)
- P04-ACL-046** N.K. LEE. & A. JOHNER : Irreversible vs. reversible coating. *Europhysics Letters* 67, 425-431 (2004)
- P04-ACL-047** H. COURRIER, F. PONS, J.M. LESSINGER, N. FROSSARD, M.P. KRAFFT, T.F. VANDAMME : In vivo evaluation of a reverse water-in-fluorocarbon emulsion stabilized with a semi-fluorinated amphiphile as a drug delivery system through the pulmonary route. *Int. J. Pharm.* 282, 131-140 (2004)
- P04-ACL-048** G. F. ZHANG, M. MAALOUM, P. MULLER, N. BENOIT & M.P. KRAFFT : Surface micelles of semifluorinated alkanes in Langmuir-Blodgett monolayers. *Physical Chemistry Chemical Physics* 6, 1566-1569 (2004)
- P04-ACL-049** E. CLEMENT, P.J. MESINI, F. PATTUS & I.J. SCHALK : The binding mechanism of pyoverdine with the outer membrane receptor FpvA in *Pseudomonas aeruginosa* is dependent on its iron-loaded status. *Biochemistry* 43, 7954-7965 (2004)
- P04-ACL-050** A. VORONOV, S. MINKO, A. SHULGA & E. PEFFERKORN : Non-equilibrium adsorption at solid/liquid interfaces from polyelectrolyte solutions. *Colloid and Polymer Science* 282 (9): 1000-1007 Jul 2004
- P04-ACL-051** J.M. GARZA, P. SCHAAF, S. MULLER, V. BALL, J.F. STOLTZ, J.C. VOEGEL & P. LAVALLE : Multicompartment films made of alternate polyelectrolyte multilayers of exponential and linear growth. *Langmuir* 20, 7298-7302 (2004)
- P04-ACL-052** M. MICHEL, M. WINTERHALTER, L. DARBOIS, J. HEMMERLE, J.C. VOEGEL, P. SCHAAF & V. BALL : Giant liposome microreactors for controlled production of calcium phosphate crystals. *Langmuir* 20, 6127-6133 (2004)
- P04-ACL-053** C. GERGELY, S. BAHI, B. SZALONTAI, H. FLORES, P. SCHAAF, J.C. VOEGEL & F.J.G. CUISINIER : Human serum albumin self-assembly on weak polyelectrolyte multilayer films structurally modified by pH changes. *Langmuir* 20, 5575-5582 (2004)
- P04-ACL-054** P. KUJAWA, A. AUDIBERT-HAYET, J. SELB & F. CANDAU : Rheological properties of multisticker associative polyelectrolytes in semidilute aqueous solutions. *J. Polymer Sci. Part B-Polym. Phys.* 42, 1640-1655 (2004)
- P04-ACL-055** S. EL HASRI, B. RAY, A. THIERRY & J.M. GUENET : Solvent-induced organization of amorphous isotactic polystyrene. *Macromolecules* 37, 4124-4129 (2004)
- P04-ACL-056** M. AICHELE, S.H. CHONG, J. BASCHNAGEL & M. FUCHS : Static properties of a simulated supercooled polymer melt: Structure factors, monomer distributions relative to the center of mass, and triple correlation functions. *Phys. Rev. E* 69, Art. No. 061801 Part 1 (2004)
- P04-ACL-057** T. KREER, S. METZGER, M. MULLER, K. BINDER & J. BASCHNAGEL : Static properties of end-tethered polymers in good solution: A comparison between different models. *Journal of Chemical Phys.* 120, 4012-4023 (2004)

- P04-ACL-058 M. AICHELE, Y. GEBRE-MICHAEL, F.W. STARR, J. BASCHNAGEL & S.C. GLOTZER** : Publisher's Note "Polymer-specific effects of bulk relaxation and stringlike correlated motion in the dynamics of a supercooled polymer melt (vol 119, pg 5290, 2003)" *J. Chem. Phys.* 120, 6798-6798 (2004)
- P04-ACL-059 Z.Y. HU, A. FORT, M. BARZOUKAS, S. BARLOW & S.R. MARDER** : Trends in optical nonlinearity and thermal stability in electrooptic chromophores based upon the 3-(dicyanomethylene)-2,3-dihydrobenzothiope-1,1-dioxide acceptor. *J. Phys. Chem. B* 108, 8626-8630 (2004)
- P04-ACL-060 M. BEE, D. DJURADO, P. RANNOU, B. DUFOUR, A. PRON, J. COMBET & M.A. GONZALES** : Dynamics of counter-ions in a conducting rigid polymer matrix: the relation with electrical properties. *Philosophical Magazine* 84, 1547-1554 (2004)
- P04-ACL-061 S. PRATONTEP, M. BRINKMANN, F. NUESCH & L. ZUPPIROLI** : Correlated growth in ultrathin pentacene films on silicon oxide: Effect of deposition rate. *Phys. Rev. B* 69, Art. No. 165201 (2004)
- P04-ACL-062 F. LEONFORTE, A. TANGUY, J.P. WITTMER & J.L. BARRAT** : Continuum limit of amorphous elastic bodies II: Linear response to a point source force. *Phys. Rev. B* 70, Art. No. 014203 (2004)
- P04-ACL-063 G. WATON, B. MICHELS, A. STEYER & F. SCHOSSELER** : Shear-induced demixing and shear-banding instabilities in dilute triblock copolymer solutions. *Macromolecules* 37, 2313-2321 (2004)
- P04-ACL-064 R. ZANA** : Partial phase behavior and micellar properties of tetrabutylammonium salts of fatty acids: Unusual solubility in water and formation of unexpectedly small micelles. *Langmuir* 20, 5666-5668 (2004)
- P04-ACL-065 M. LEJEUNE, D. SEMERIL, C. JEUNESSE, D. MATT, F. PERUCH, P.J. LUTZ & L. RICARD** : Diphosphines with expandable bite angles: highly active ethylene dimerisation catalysts based on upper rim, distally diphosphinated calix[4]arenes. *Chem. Eur. J.* 10, 5354-5360 (2004)
- P04-ACL-066 J. HOFFSTETTER, E. GIEBELER, R. PETER & P.J. LUTZ** : Functionalization of living polymers via ethoxysilane based compounds: synthesis and interaction with silica particles. *Macromol. Symp.* 215, 339-352 (2004)
- P04-ACL-067 R. ZIESEL, C. STROH, H. HEISE, F.H. KÖHLER, P. TUREK, N. CLAISER, M. SOUHASSOU & C. LECOMTE** : Strong exchange interactions between two radicals attached to nonaromatic spacers deduced from magnetic, EPR, NMR, and electron density measurements. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 12604-12613 (2004)
- P04-ACL-068 M. BRINKMANN, V.S. VIDEVA, A. BIEBER, J.J. ANDRE, P. TUREK, L. ZUPPIROLI, P. BRUGNON, M. SCHAEER, F. NUESCH & R. HUMPHRY-BAKER** : Electronic and structural evidences for charge transfer and localization in iodine-doped pentacene. *J. Phys. Chem. A* 108, 8170-8179 (2004)
- P04-ACL-069 C. STROH, M. MAYOR, C. VON HÄNISCH & P. TUREK** : Intramolecular exchange interaction in twofold spin-labelled platinum complexes. *Chem. Comm.* 2004, 2050-2051 (2004)
- P04-ACL-070 S. BUATHONG, F. PERUCH, F. ISEL & P.J. LUTZ** : From free radical to atom transfer polymerization of poly(ethylene oxide) macromonomers in nanostructured media. *Designed Monomers and Polymers*, 7, 583-601 (2004)
- P04-ACL-071 P. KUHN, C. JEUNESSE, D. SEMERIL, D. MATT, P. LUTZ & R. WELTER** : Coordination chemistry of large diphosphanes- directional properties of a calix[4]arene proximally substituted by two -OCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> podant arms. *Eur. J. Inorg. Chem.* 23, 4602-4607 (2004)
- P04-ACL-072 F. PELASCINI, M. WESOLEK, F. PERUCH, A. DE CIAN, N. KYRITSAKAS, P.J. LUTZ & J. KRESS** : Iron complexes of terdentate nitrogen ligands: formation and X-ray structure of three new dicationic complexes. *Polyhedron* 23, 3193-3199 (2004)
- P04-ACL-073 B. SCHMALTZ, M. BRINKMANN & C. MATHIS** : Nanoscale organization of fullerenes by self-assembly in a diblock copolymer host matrix. *Macromolecules* 37, 9056-9063 (2004)
- P04-ACL-074 S. PRATONTEP, M. BRINKMANN, F. NÜESCH & L. ZUPPIROLI** : Nucleation and growth of ultrathin pentacene films on silicon dioxide: effect of deposition rate and substrate temperature. *Synthetic Metals* 146, 387-391 (2004)
- P04-ACL-075 M. BRINKMANN, B. FITE, S. PRATONTEP & C. CHAUMONT** : Structure and spectroscopic properties of the crystalline structures containing meridional and facial isomers of tris(8-hydroxyquinoline) gallium(III). *Chem. Mater.* 16, 4627-4633 (2004)

- P04-ACL-076 B.L. BALES, K. TIGUIDA & R. ZANA** : Effect of the nature of the counterion on the properties of anionic surfactants. 2. Aggregation number-based micelle ionization degrees for micelles of tetraalkylammonium dodecylsulfates. *J. Phys. Chem. B* 108, 14948-14955 (2004)
- P04-ACL-077 R. ZANA, M. BENRRAOU & B.L. BALES** : Effect of the nature of the counterion on the properties of anionic surfactants. 3. Self-association behavior of tetrabutylammonium dodecyl sulfate and tetradecyl sulfates: clouding and micellar growth. *J. Phys. Chem. B* 108, 18195-18203 (2004)
- P04-ACL-078 I. COUILLET, T. HUGHES, G. MAITLAND, F. CANDAU & S.J. CANDAU** : Growth and scission energy of wormlike micelles formed by a cationic surfactant with long unsaturated tails. *Langmuir* 20, 9541-9550 (2004)
- P04-ACL-079 W. LIU, J.M. GUENET & M.M. GREEN** : Chiral effect on a self-assembling bicopper complex. *Chirality* 16, 661-664 (2004)
- P04-ACL-080 G. SCHNEIDER & G. DECHER** : From functional core/shell nano-particles prepared via layer-by-layer deposition to empty nanospheres. *Nanoletters* 4, 1833-1839 (2004)
- P04-ACL-081 N. BENKIRANE-JESSEL, P. LAVALLE, F. MEYER, F. AUDOUIN, B. FRISCH, P. SCHAAF, J. OGIER, G. DECHER & J.C. VOEGEL** : Control of monocyte morphology on and response to model surfaces for implants equipped with anti-inflammatory agents. *Advanced Materials* 16, 1507- (2004)
- P04-ACL-082 H.M. COURRIER, T.F. VANDAMME & M.P. KRAFFT** : Reverse water-in-fluorocarbon emulsions and microemulsions obtained with a fluorinated surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects* 244, 141-148 (2004)
- P04-ACL-083 M. PABON, J.M. CORPART, J. SELB & F. CANDAU** : Synthesis in inverse emulsion and associating behavior of hydrophobically modified polyacrylamides. *J. Appl. Polym. Sci.* 91, 916-924 (2004)
- P04-ACL-084 C. PICART, C. GERGELY, Y. ARNTZ, J.C. VOEGEL, P. SCHAAF, F.J.G. CUISINIER & B. SENGER** : Measurement of film thickness up to several hundreds of nanometers using optical waveguide lightmode spectroscopy. *Biosensors and bioelectronics* 20, 553-561 (2004)
- P04-ACL-085 D. COLLIN, P. LAVALLE, J.M. GARZA, J.C. VOEGEL & P. MARTINOTY** : Mechanical properties of cross-linked hyaluronic acid/poly-(L-lysine) multilayer films. *Macromolecules* 37, 10195-10198 (2004)
- P04-ACL-086 O. ETIENNE, C. PICART, C. TADDEI, Y. HAIKEL, J.L. DIMARCO, P. SCHAAF, J.C. VOEGEL, J.A. OGIER & C. EGLES** : Multilayer polyelectrolyte films functionalized by insertion of defensin: a new approach to protection of implants from bacterial colonization. *Antimicrobial agents and chemotherapy* 48, 3662-3669 (2004)
- P04-ACL-087 L. RICHERT, Y. ARNTZ, P. SCHAAF, J.C. VOEGEL & C. PICART** : pH dependent growth of poly(L-lysine)/poly(L-glutamic) acid multilayer films and their cell adhesion properties. *Surface Science* 570, 13-29 (2004)
- P04-ACL-088 Y. TATEK & E. PEFFERKORN** : Cluster-cluster aggregation controlled by the number of intercluster connections: kinetics of aggregation and cluster mass frequency. *Journal of Colloid and Polymer Science* 278, 361-371 (2004)
- P04-ACL-089 J.P. WITTMER, H. MEYER, J. BASCHNAGEL, A. JOHNER, S. OBUKHOV, M. MÜLLER, L. MATTIONI & A.N. SEMENOV** : Long range bond-bond correlations in dense polymer solutions. *Physical Review Letters* 93, 147801 (2004)
- P04-ACL-090 A. TANGUY, F. LEONFORTE, J.P. WITTMER & J.L. BARRAT** : Vibrations of amorphous nanometric structures: when does the classical continuum theory apply? *Applied Surface Science* 226, 282-288 (2004)
- P04-ACL-091 J.M. WIDMAIER & J.M. CHENAL** : Investigations of miscibility in interpenetrated systems of polyurethane and polystyrene obtained at room temperature. *Macromol. Symp.* 216, 179-187 (2004)
- P04-ACL-092 F. BELAROUI, Y. GROHENS, P. MARIE & Y. HOLL** : Recent results and perspectives on some aspects of latex film formation: drying, coalescence and distribution of additives. *Prog. Colloid and Polymer Sci.* 128, 159-162 (2004)
- P04-ACL-093 S.M. BERTILLA, J.L. THOMAS, P. MARIE & M.P. KRAFFT** : Co-surfactant effect of a semifluorinated alkane at a fluorocarbon/water interface. Impact on the stabilization of fluorocarbon-in-water emulsions. *Langmuir* 20, 3920-3924 (2004)
- P04-ACL-094 S. CHOUA, C. DUTAN, L. CATALDO, T. BERCLAZ, M. GEOFFROY, N. MEZAILLES, A. MOORES, L. RICARD, P. LE FLOCH** : Effect of conformational changes on a one-electron reduction process: Evidence of a one-electron P-P bond formation in a bis(phosphinine). *Chemistry-A European Journal* 10, 4080-4090 (2004)

- P04-ACL-095 K.P. GRITSENKO, D.O. GRINKO, O.P. DIMITRIEV, S. SCHRADER, A. THIERRY & J.C. WITTMANN** : Oriented growth of squaraine dyes on uniaxially aligned poly(tetrafluoroethylene) surfaces. Optical memory & neural networks 13, 135-143 (2004)
- P04-ACL-096 J. CAMBEDOUZOU, V. PIVHOT, S. ROLS, R. KLEMENT, P. LAUNOIS, P. PETIT, H. KATAURA & R. ALMAIRAC** : On the diffraction pattern of C60 peapods. Eur. Phys. J. B 42, 31-45 (2005)
- P04-ACL-097 A. PENICAUD, P. POULAIN, A. DERRE, E. ANGLARET & P. PETIT** : Spontaneous dissolution of a single wall carbon nanotube salt. Editor's choice Science 306, 2165 (2004)
- P04-ACL-098 C. FOND** : Cavitation and plastic dissipation associated to rubber in glassy polymers: some continuum mechanics investigations. e-polymers, (<http://www.e-polymers.org/paris/data/L4239.pdf>) (2004)
- P04-ACL-099 A. GONZALES-ALVAREZ, M. ARELLANO, O. DIAT, J.F. LEGRAND & J.M. PIAU** : Elongational properties and crystallization of poly(isobutylene) melts probed by synchrotron radiation. Rev. Mexic. de Fisica 50, 506-514 (2004)
- P04-ACL-100 R. AL-KURDI, D. GULINO, L. MARTEL, J.F. LEGRAND, A. RENAULT, E. HEWAT & C. VENIEN-BRYAN** : A soluble VE-cadherin fragment forms 2D arrays of dimers upon bonding to a lipid monolayer. J. Mol. Biol. 337, 881-892 (2004)
- P04-ACL-101 M.L. PEDANO, I. MARTEL, J. DESBRIERES, E. DEFRANCQ, P. DUMY, L. COCHE-GUERENTE, P. LABBE, J.F. LEGRAND, R. CALEMCZUK & G.A. RIVAS** : Layer-by-layer deposition of chitosan derivatives and DNA on gold surfaces for the development of biorecognition layers. Analytical Letters 37, 2235-2250 (2004)
- P04-ACL-102 I. COUILLET, T. HUGHES, G. MAITLAND, F. CANDAU & S.J. CANDAU** : Growth and scission energy of wormlike micelles formed by a cationic surfactant with long unsaturated tails. Langmuir 20, 9541-9550 (2004)
- P04-ACL-103 R. LEVY & M. MAALOUM** : Probing adsorbed polymer chains using atomic force microscopy: interpretation of rupture distributions. J. Phys., Condens. Matter 16 (41), 7199-7208 (2004)
- P04-ACL-104 E. BUHLER, C. OELSCHLAEGER, G. WATON & S.J. CANDAU** : Viscoelastic properties of hydrocarbon/fluorocarbon mixed wormlike micelles at high ionic strength. J. Phys. Chem. B 108, 11236-11243 (2004)
- P04-ACL-105 A.M.F. MONTEIRO, N. FA, E.P.G. AREAS, A. SCHRÖDER & C.M. MARQUES** : Gliadin effect on giant vesicle elastic modulus. Progr. Colloid. Polym. Sci. 128, 184- (2004)
- P04-ACL-106 N. FA, C.M. MARQUES, E. MENDES, A.P. SCHRODER** : Rheology of giant vesicles: a micropipette study. Phys. Rev. Lett. 92 (10), 108103.1-10830103.4 (2004)
- P04-ACL-107 A.G. MOREIRA & C.M. MARQUES** : The role of polymer spacers in specific adhesion. J. Chem. Phys. 120, 6229 (2004)
- P04-ACL-108 C. MENDOZA & C.M. MARQUES** : Fluctuating diffusion limited aggregates. Physica A 335, 305 (2004)
- P04-ACL-109 N. JESSEL, P. SCHWINTÉ, V. BALL, Ph. LAVALLE, F. BOULMEDAIS, R. DONOHUE, R. DARCY, B. SZALONTAI, P. SCHAAF, J.-C. VOEGEL & J. OGIER** : Pyridylamino- $\beta$ -cyclodextrin as a molecular chaperone for lipopolysaccharide embedded in a multilayered polyelectrolyte architecture. Advanced Functional Materials. 14: 963-969 (2004)
- P04-ACL-110 L. ZUPPIROLI, M. BRINKMANN, V.I. VIDEVA, P. TUREK, P. BUGNON, R. HUMPHRY-BAKER, F. NÜESCH, M. SCHAER, A. BIEBER AND J.-J. ANDRÉ** , "Charge transfer in iodine-doped pentacene", J. Phys. Chem. A, 2004, 107, 10531.
- P04-ACL-111 V. PATRONIAK, P. N. W. BAXTER, J.-M. LEHN, Z. HNATEJKO, M. KUBICKI** : Synthesis and Luminescence Properties of New Dinuclear Complexes of Lanthanide(III) Ions. Eur. J. Inorg. Chem. 11, 2379-2384 (2004).
- P04-ACL-112 W. LIU, J.M. GUENET, M.M. GREEN** : Chiral Effect of a Self-assembling Bicopper Complex. *Chirality* 2004 16 661
- P04-OS-001 R. ZANA** : Micelles and vesicles. Dans "Encyclopedia of supramolecular chemistry", c2004, Marcel Dekker
- P04-OS-002 J. BASCHNAGEL, J.P. WITTMER & H. MEYER** : Monte Carlo simulation of polymers: coarse-grained models. In "Computational soft matter: from synthetic polymers to proteins", ed. by N. Attig et al. (NIC series, vol. 23, 2004), pp 83-140 (2004)
- P04-OS-003 K. BINDER, J. BASCHNAGEL & M. MÜLLER** : Polymer models on the lattice. In "Simulation methods for polymers", ed. by M.J. Kotelyanskii and D.N. Theodorou, Marcel Dekker 2004, pp 125-146 R. Zana, Ed., CRC Press, 2005, Chapter 7, p. 347.

**P04-OS-004 M.P. KRAFFT** : Basic principles and recent advances in fluorinated self-assemblies and colloidal systems. In "Handbook of fluorine chemistry", J.A. GLADYSZ, D.P. CURRAN, I. HORWATH (eds), Wiley-VCH, pp 478-488 (2004)

**P04-OS-005 R. ZANA, J. XIA** : Introduction dans "Gemini Surfactants. Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications", M. Dekker Inc., New York, 2004, Chapter 1, p.1.

**P04-OS-006 & R. ZANA** : State of Gemini Surfactants in Solutions at Concentrations below the cmc. dans "Gemini Surfactants. Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications", M. Dekker Inc., New York, 2004, Chapter 5, p. 93.

**P04-OS-007 R. ZANA** : Gemini (Dimeric) Surfactants in Water: Solubility, cmc, Thermodynamics of Micellization, and Interaction with Water-Soluble Polymers. dans "Gemini Surfactants. Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications", M. Dekker Inc., New York, 2004, Chapter 6, p. 109.

**P04-OS-008 R. ZANA** : Properties of Micelles and of Micellar Solutions of Gemini (Dimeric) Surfactants. dans "Gemini Surfactants. Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications", M. Dekker Inc., New York, 2004, Chapter 7, p. 141.

**P04-OS-009 R. ZANA & M. IN** : Phase behavior of Gemini Surfactants. dans "Gemini Surfactants. Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications", M. Dekker Inc., New York, 2004, Chapter 9, p. 211

**P04-OS-010 R. ZANA & J. XIA** : Mixed Micellization Between Dimeric (Gemini) Surfactants and Conventional Surfactants. dans "Gemini Surfactants. Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications", M. Dekker Inc., New York, 2004, Chapter 10, p. 233.

**P04-OS-011 J. XIA & R. ZANA** : Applications of Gemini Surfactants. dans "Gemini Surfactants. Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications", M. Dekker Inc., New York, Chapter 13, 2004, p. 301.

## PUBLICATIONS 2005

114 ACL (revues avec comité de lecture)  
10 OS (ouvrages scientifiques)

**P05-ACL-001 C.P. JOHNSON, G. FRAGNETO, O. KONOVALOV, V. DUBOSCLARD, J.F. LEGRAND & D.E. LECKBAND** : Structural studies of the neural-cell-adhesion molecule by X-ray and neutron reflectivity. *Biochemistry* 44, 546-554 (2005)

**P05-ACL-002 B. LOTZ & S.Z.D. CHENG** : A critical assessment of unbalanced surface stresses as the mechanical origin of twisting and scrolling of polymer crystals. *Polymer* 46, 577-610 (2005)

**P05-ACL-003 J. BASCHNAGEL & F. VARNIK** : Computer simulations of supercooled polymer melts in the bulk and in confined geometry. *J. Phys. Condens. Matter* 17, R851 (2005)

**P05-ACL-004 Ch. PORCEL, A. IZQUIERDO, V. BALL, G. DECHER, J.C. VOEGEL & P. SCHAAF** : Ultrathin coatings and (poly(glutamic acid)/polyallylamine) films deposited by continuous and simultaneous spraying. *Langmuir* 21, 800-802 (2005)

**P05-ACL-005 T. RENOARD, L. GHERGHEL, M. WACHTLER, F. BONINO, B. SCROSATI, R. NUFFER, C. MATHIS & K. MÜLLEN** : Pyrolysis of hexa(phenyl)benzene derivatives: a molecular approach toward carbonaceous materials for Li-ion storage. *Journal of Power Sources* 139, 242-249 (2005)

**P05-ACL-006 N. MIYAZAWA, T. SAKAUE, K. YOSHIKAWA & R. ZANA** : Rings-on-a-string chain structure in DNA. *The Journal of Chemical Physics* 122, 044902 (2005)

**P05-ACL-007 C. STROH, R. ZIESEL, G. RAUDASCHI-SIEBER, F.H. KÖHLER & P. TUREK** : Intramolecular exchange interactions in non-aromatic bis-nitronyle-nitroxides. *J. Mater. Chem.* 15, 850-858 (2005)

**P05-ACL-008 N.S. KHELFALLAH, M. PERETOLCHIN, M. KLAPPER, K. MÜLLEN** : Controlled radical polymerization of N, N-dimethylaminoethyl methacrylate using triazolyl as counter radical. *Polymer Bulletin* 53, 295-304 (2005)

**P05-ACL-009 S. SANGRIBSUB, P. TANGBORIBOONRAT, T. PIT & G. DECHER** : Hydrophobization of multilayered film containing layer-by-layer assembled nanoparticle by Nafion adsorption. *Polymer Bulletin* 53, 425-434 (2005)



- P05-ACL-010 K. NARAGHI, B. MEURER & P.J. LUTZ:** Solid-state <sup>1</sup>H NMR studies of degradable poly(ethylene oxide) based hydrogels. *Macromolecular rapid communications* 26, 537-541 (2005)
- P05-ACL-011 A. KULCSAR, J.C. VOEGEL, P. SCHAAF & P. KEKICHEFF :** Glassy state of polystyrene sulfonate/polyallylamine polyelectrolyte multilayers revealed by the surface force apparatus. *Langmuir* 21, 1166-1170 (2005)
- P05-ACL-012 C. PICART, R. ELKAIM, L. RICHERT, F. AUDOIN, Y. ARNTZ, M. DA SILVA CARDOSO, P. SCHAAF, J.C. VOEGEL & B. FRISCH :** Primary cell adhesion on RDG-functionalized and covalently crosslinked thin polyelectrolyte multilayer films. *Adv. Funct. Mater.* 15, 83-89 (2005)
- P05-ACL-013 J. ZHANG, B. SENGER, D. VAUTIER, C. PICART, P. SCHAAF, J.C. VOEGEL & P. LAVALLE :** Natural polyelectrolyte films based on layer-by-layer deposition of collagen and hyaluronic acid. *Biomaterials* 26, 3353-3361 (2005)
- P05-ACL-014 P. SCHULTZ, D. VAUTIER, L. RICHERT, N. JESSEL, Y. HAIKEL, P. SCHAAF, J.C. VOEGEL, J. OGIER & C. DEBRY** Polyelectrolyte multilayers functionalized by a synthetic analogue of an anti-inflammatory peptide, alpha-MSH, for coating a tracheal prosthesis. *Biomaterials* 26, 2621-2630 (2005)
- P05-ACL-015 C. VODOUHÉ, M. SCHMITTBUHL, F. BOULMEDAIS, D. BAGNARD, D. VAUTIER, P. SCHAAF, C. EGLES, J.C. VOEGEL & J. OGIER :** Effect of functionalization of multilayered polyelectrolyte films on motoneuron growth. *Biomaterials* 26, 545-554 (2005)
- P05-ACL-016 F. PELASCINI, F. PERUCH, P.J. LUTZ, M. WESOLEK & J. KRESS :** Pyridine bis(imino) iron and cobalt complexes for ethylene polymerization: influence of the aryl imino substituents. *European Polymer Journal* 41, 1288-1295 (2005)
- P05-ACL-017 P. KUHN, D. SEMERIL, C. JEUNESSE, D. MATT, P. LUTZ & R. WELTER :** An efficient Keim-type catalyst based on an electron-poor P,O-chelate; tuning the selectivity of ethylene oligomerisation towards short alpha-olefins. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1477-1481 (2005)
- P05-ACL-018 B.L. BALES, M. BENRRAOU, K. TIGUIDA & R. ZANA :** Effect of the nature of the counterion on the properties of anionic surfactants. 4. Characterizing micelles of tetra-alkylammonium dodecyl sulfate as reaction media. *J. Phys. Chem. B* 109, 7987-7997 (2005)
- P05-ACL-019 L. CATALA, J. LE MOIGNE, N. GRUBER, J.J. NOVOA, P. RABU, E. BELORIZKY & P. TUREK :** Towards a better understanding of magnetic interactions within m-phenylene alpha-nitronyl nitroxide and imino nitroxide based radicals, part III: magnetic exchange in a series of triradicals and tetraradicals based on the phenyl acetylene and biphenyl coupling units. *Chem. Eur. J.* 11, 2440-2454 (2005)
- P05-ACL-020 M. DARAKTCHIEV, A. VON MÜHLENEN, F. NÜESCH, M. SCHAEER, M. BRINKMANN, M.-N. BUSSAC & L. ZUPPIROLI :** Ultrathin organic transistors on oxide surfaces. *New Journal of Physics* 7, 133 (2005)
- P05-ACL-021 N. SAHLI, M. BELBACHIR & P.J. LUTZ :** Design and properties of degradable networks based on free radical copolymerization of poly(1,3-dioxolane) macromonomers with hydrophilic comonomers in waters. *Macromol. Chem. Phys.* 206, 1257-1270 (2005)
- P05-ACL-022 B. SCHMALTZ, M. BRINKMANN & C. MATHIS :** Nanoscale organization of C60 fullerenes by self-assembly in a polymer matrix. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* 13, 225-227 (2005)
- P05-ACL-023 M. BENRRAOU & R. ZANA :** Effect of alcohols on the cmc and micelle ionization degree of alkanediyl-alpha, omega-bis(dimethyl-dodecylammonium bromide) surfactants. *Tenside Surf. Det.* 42, 175-179 (2005)
- P05-ACL-024 J.M. GUENET :** Molecular structure of polyelectrolyte/surfactant complexes vs polymer tacticity. *Journal of Molecular liquids* 120, 3- (2005)
- P05-ACL-025 S. MALIK, C. ROCHAS & J.M. GUENET :** Syndiotactic polystyrene/naphthalene intercalates: preparing thermoreversible fibrillar gels from a solid solvent. *Macromolecules* 35, 4888- (2005)
- P05-ACL-026 S. MALIK, C. ROCHAS, B. DEME & J.M. GUENET :** Thermoreversible gelation of syndiotactic polystyrene in naphthalene. *Macromolecular Symposia* 222, 73- (2005)
- P05-ACL-027 D. DASGUPTA, S. MANNA, S. MALIK, C. ROCHAS, J.M. GUENET & A.K. NANDI :** Thermoreversible gelation of poly(vinylidene fluoride)-camphor system. *Macromolecular Symposia* 222, 175- (2005)

- P05-ACL-028 J.F. WAGNER, M. DOSIERE & J.M. GUENET** : Temperature-concentration phase diagram of PEO-urea. *Macromolecular Symposia* 222, 121- (2005)
- P05-ACL-029 J.M. GUENET** : Stereoregular polyelectrolyte/surfactant stoichiometric complexes. *Macromolecular Symposia* 222, 15- (2005)
- P05-ACL-030 N. KUTSEVOL, J.M. GUENET, N. MELNIK & C. ROSSI** : Intramolecular polycomplexes formed by dextran-grafted polyacrylamide: effect of the components molecular weight. *Macromolecular Symposia* 222, 219- (2005)
- P05-ACL-031 D. DASGOPTA, S. MANNA, S. MALIK, C. ROCHAS, J.M. GUENET & A.K. NANDI** : Thermodynamic structural and morphological investigation of poly[vinylidene fluoride]/Camphor systems: preparing porous gels from a solid solvent. *Macromolecules* 38, 5602- (2005)
- P05-ACL-032 P.N.W. BAXTER & R. DALIYOUCEF** : Nitrogen heterocyclic carbon-rich materials: synthesis and spectroscopic properties of dehydropyrindoannulene macrocycles. *Journal of organic Chemistry* 70, 4935-4953 (2005)
- P05-ACL-033 J.L. FIGUEIRINHAS, C. CRUZ, D. FILIP, G. FEIO, A.C. RIBEIRO, Y. FRERE, T. MEYER & G.H. MEHL** : Deuterium NMR investigation of the biaxial nematic phase in an organosiloxane tetrapode. *Physical Review Letters* 94, art no 107802 (2005)
- P05-ACL-034 I. DEMIRCI, C. GAUTHIER & R. SCHIRRER** : Experimental study and mechanical analysis of damage of a thin polymeric coating during scratching: relation thickness and roughness . *Thin Solid Films* 479, 207-215 (2005)
- P05-ACL-035 C. GAUTHIER, S. LAFAYE & R. SCHIRRER** : A surface flow line model of a scratching tip: apparent and true local friction coefficients. *Tribology International* 38, 113-127 (2005)
- P05-ACL-036 V.A. BAULIN, A. JOHNER & C.M. MARQUES** : Sliding grafted polymer layers. *Macromolecules* 38, 1434-1441 (2005)
- P05-ACL-037 C. LESAIN, B. LEBEAU, C. MARECHAL, J. PATARIN & R. ZANA** : Fluorescence probing investigation of the mechanism of formation of MSU-type mesoporous silica prepared in fluoride medium. *Langmuir* 21, 8923-8929 (2005)
- P05-ACL-038 A. BUONO, J. RUAN, A. THIERRY, P. NEUENSCHWANDER & B. LOTZ** : Unusual crystallization and melting processes of an optically active polyolefin: isotactic poly((S)-4-methyl-hexene-1). *Chinese Journal of Polymer Science* 23, 165-170 (2005)
- P05-ACL-039 R. LEVY & M. MAALOUM** : New tools for force spectroscopy. *Ultramicroscopy* 102 (4), 311-315 (2005)
- P05-ACL-040 E.D. GOMEZ, T.J. RAPPL, V. AGARWAL, A. BOSE, M. SCHMUTZ, C.M. MARQUES & N.P. BALSARA** : Platelet self-assembly of an amphiphilic A-B-C-A tetrablock copolymer in pure water. *Macromolecules* 38, 3567-3570 (2005)
- P05-ACL-041 D. IZZO & C.M. MARQUES** : Solubilization of homopolymers in a solution of diblock copolymers. *Journal of physical chemistry B* 109, 6140-6145 (2005)
- P05-ACL-042 A. CENTRONE, L. BRAMBILLA, T. RENOARD, L. GHERGHEL, C. MATHIS, K. MULLEN & G. ZERBI** : Structure of a new carbonaceous materials: the role of vibrational spectroscopy. *Carbon* 43, 1593-1609 (2005)
- P05-ACL-043 N. DIAZ, F.X. SIMON, M. SCHMUTZ, M. RAWISO, G. DECHER, J. JESTIN & P.J. MESINI** : Self-assembled diamide nanotubes in organic solvents. *Angewandte Chemie-International Edition* 44, 3260-3264 (2005)
- P05-ACL-044 M. BEZARD, E. GIMENEZ-ARNAU, B. MEURER, L. GROSSI & J.P. LEPOITTEVIN** : Identification of carbon-centred radicals derived from linalyl hydroperoxide, a strong skin sensitizer: a possible route for protein modifications. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 13, 3977-3986 (2005)
- P05-ACL-045 M. DUVAL, G. WATON & F. SCHOSSELER** : Temperature-induced growth of wormlike copolymer micelles. *Langmuir* 21, 4904-4911 (2005)
- P05-ACL-046 A. PENICAUD, P. POULIN, A. DERRE, E. ANGLARET & P. PETIT** : Spontaneous dissolution of a single-wall carbon nanotube salt. *Journal of the American Chemical Society* 127, 8-9 (2005)
- P05-ACL-047 P. LAVALLE, F. BOULMEDAIS, V. BALL, J. MUTTERER, P. SCHAAF & J.C. VOEGEL** : Free standing membranes made of biocompatible polyelectrolytes using the layer by layer method. *Journal of Membrane Science* 253, 49-56 (2005)

- P05-ACL-048 E. HUBSCH, G. FLEITH, J. FATISSON, P. LABBE, J.C. VOEGEL, P. SCHAAF & V. BALL** : Multivalent ion/polyelectrolyte exchange processes in exponentially growing multilayers. *Langmuir* 21, 3664-3669 (2005)
- P05-ACL-049 V. BALL, J.C. VOEGEL & P. SCHAAF** : Effect of thiocyanate counterion condensation on poly(allylamine hydrochloride) chains on the buildup and permeability of polystyrenesulfonate/polyallylamine polyelectrolyte multilayers. *Langmuir* 21, 4129-4137 (2005)
- P05-ACL-050 C. PICART, J. MUTTERER, Y. ARNTZ, J.C. VOEGEL, P. SCHAAF & B. SENGER** : Application of fluorescence recovery after photobleaching to diffusion of a polyelectrolyte in a multilayer film. *Microscopy Research and Technique* 66, 43-57 (2005)
- P05-ACL-051 N. BENKIRANE-JESSEL, P. LAVALLE, E. HUBSCH, V. HOLL, B. SENGER, Y. HAIKEL, J.C. VOEGEL, J. OGIER & P. SCHAAF** : Short-time timing of the biological activity of functionalized polyelectrolyte multilayers. *Advanced Functional Materials* 15, 648-654 (2005)
- P05-ACL-052 C. BOURA, S. MULLER, D. VAUTIER, D. DUMAS, P. SCHAAF, J.C. VOEGEL, J.F. STOLTZ & P. MENU** : Endothelial cell-interactions with polyelectrolyte multilayers films. *Biomaterials* 26, 4568-4575 (2005)
- P05-ACL-053 O. ETIENNE, A. SCHNEIDER, C. TADDEI, L. RICHERT, P. SCHAAF, J.C. VOEGEL, C. EGLES & C. PICART** : Degradability of polysaccharides multilayer films in the oral environment: an in vitro and in vivo study. *Biomacromolecules* 6, 726-733 (2005)
- P05-ACL-054 F. GERBER, M.P. KRAFFT, T.F. VANDAMME, M. GOLDMANN & P. FONTAINE** : Preventing crystallization of phospholipids in monolayers: a new approach to lung-surfactant therapy. *Angewandte Chemie-International Edition* 44, 2749-2752 (2005)
- P05-ACL-055 P. FONTAINE, M. GOLDMANN, P. MULLER, M.C. FAURE, O. KONOVALOV & M.P. KRAFFT** : Direct evidence for highly organized networks of circular surface micelles of surfactant at the air-water interface. *Journal of the American Chemical Society* 127, 512-513 (2005)
- P05-ACL-056 J.M. WIDMAIER, A. NILLY, J.M. CHENAL & A. MATHIS** : Dependence of the phase separation process on the relative onset of network formation in simultaneous interpenetrating networks. *Polymer* 46, 3318-3322 (2005)
- P05-ACL-057 J.M. CHENAL & J.M. WIDMAIER** : Entanglements in interpenetrating polymer networks evidenced by simple physicochemical investigations. *Polymer* 46, 671-675 (2005)
- P05-ACL-058 B. LEBEAU, J. PARMENTIER, M. SOULARD, C. FOWLER, R. ZANA, C. VIX-GUERL & J. PATARIN** : Organized mesoporous solids: mechanism of formation and use as host materials to prepare carbon and oxide replicas. *Comptes Rendus Chimie* 8, 597-607 (2005)
- P05-ACL-059 C. MELZER, M. BRINKMANN, V. KRAZNIKOV & G. HADZHIIOANNOU** : Impact of structure and morphology on charge transport in semiconducting oligomeric thin film devices. *Chem. Phys. Chem.* 6, 2376-2382 (2005)
- P05-ACL-060 C. HIREL, J. PECAUT, S. CHOUA, P. TUREK, D.B. AMABILINO, J. VECIANA & P. REY** : Enantiopure and racemic chiral nitronyl nitroxide free radicals: synthesis and characterization. *European Journal of organic chemistry*, 348-359 (2005)
- P05-ACL-061 A. PAUL, P.C. GRIFFITHS, E. PETTERSSON, P. STILBS, B.L. BALES, R. ZANA & R.K. HEENAN** : Nuclear magnetic resonance and small-angle neutron scattering studies of anionic surfactants with macro-counterions: tetramethylammonium dodecyl sulfate. *J. Phys. Chem. B* 109, 15775-15779 (2005)
- P05-ACL-062 A. AMGOUNE, C.M. THOMAS, E. BALNOIS, Y. GROHENS, P.J. LUTZ & J.-F. CARPENTIER** : Microstructurally controlled polyisoprene or polystyrene diblock copolymers of rac-lactide. *Macromolecular Rapid Communications* 26, 1145-1150 (2005)
- P05-ACL-063 F. AUDOIN, T. RENOARD, B. SCHMALTZ, R. NUFFER & C. MATHIS** : Asymmetric and mikto-arm stars with a C60 core by grafting of macro-radicals or anionic polymer chains. *Polymer* 46, 8519-8527 (2005)
- P05-ACL-064 S. PLENTZ-MENEGHETTI, J. KRESS, F. PERUCH, A. LAPP, M. DUVAL, R. MULLER & P.J. LUTZ** : Solution and bulk rheological behavior of poly(ethylenes) based on VERSIPOL catalysts. *Polymer* 46, 8913-8925 (2005)
- P05-ACL-065 C.M. TCACENCO, R. ZANA & B.L. BALES** : Effect of the nature of the counterion on the properties of anionic surfactants. 5. Self-association behavior and micellar properties of ammonium dodecyl sulfate. *J. Phys. Chem. B* 109, 15997-16004 (2005)

- P05-ACL-066 J. CAMBEDOUZOU, S. ROLS, N. BENDIAB, R. ALMAIRAC, J.-L. SAUVAJOL, P. PETIT, C. MATHIS, I. MIREBEAU & M. JOHNSON** : Tunable intertube spacing in single-walled carbon nanotube bundles. *Physical Review B* 72, 041404(R) (2005)
- P05-ACL-067 F BONINO, S. BRUTTI, M. PIANA, B. SCROSATI, L. BRAMBILLA, G. FUSTELLA, C. CASTIGLIONI, G. ZERBI, D. ZANE, T. RENOARD & C. MATHIS** : Pyrolyzed hexakis(p-bromophenyl)benzene as anode material for Li batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 152, A2023-A2029 (2005)
- P05-ACL-068 A. PEFFERKORN, Y. HAÏKEL & E. PEFFERKORN** : Polymerization contraction of light-cured composite resins containing silica/polymethylmethacrylate bonded microstructured networks. *Journal of Colloid and Interface Science* 291, 388-395 (2005)
- P05-ACL-069 O. OULANTI, J. WIDMAIER, E. PEFFERKORN, S. CHAMP & H. AUWETER** : Relaxation phenomena of hydrolyzed polyvinylamine molecules adsorbed at the silica/water interface. I. Saturated homogeneous polymer layers. *Journal of Colloid and Interface Science* 291, 98-104 (2005)
- P05-ACL-070 O. OULANTI, E. PEFFERKORN, S. CHAMP & H. AUWETER** : Relaxation phenomena of hydrolyzed poly-vinylamine molecules adsorbed at the silica/water interface. II. Saturated heterogeneous polymer layers. *Journal of Colloid and Interface Science* 291, 105-111 (2005)
- P05-ACL-071 O. OULANTI, E. PEFFERKORN, S. CHAMP & H. AUWETER** : Relaxation phenomena of hydrolyzed poly-vinylamine molecules adsorbed at the silica/water interface. III. Interfacial exchange and transfer processes. *Journal of Colloid and Interface Science* 291, 112-119 (2005)
- P05-ACL-072 R. LEVY & M. MAALOUM** : Specific molecular interactions by force spectroscopy: from single bonds to collective properties. *Biophysical Chemistry* 117 (3), 233-237 (2005)
- P05-ACL-073 C. BOURA, S. MULLER, J.C. VOEGEL, P. SCHAAF, J.F. STOLTZ & P. MENU** : Behaviour of endothelial cells seeded on thin polyelectrolyte multilayered films: a new biological scaffold. *Clinical Hemorheology and microcirculation* 33, 269-275 (2005)
- P05-ACL-074 V. BALL, E. HUBSCH, R. SCHWEISS, J.C. VOEGEL, P. SCHAAF & W. KNOLL** : Interactions between multivalent ions and exponentially growing multilayers: dissolution and exchange processes. *Langmuir* 21, 8526-8531 (2005)
- P05-ACL-075 O. ETIENNE, C. GASNIER, C. TADDEI, J.C. VOEGEL, D. AUNIS, P. SCHAAF, M.-H. METZ-BOUTIGUE, A.-L. BOLCATO-BELLEMIN & C. EGLES** : Antifungal coating by biofunctionalized polyelectrolyte multilayered films. *Biomaterials* 26, 6704-6712 (2005)
- P05-ACL-076 S. MALIK, C. ROCHAS, M. SCHMUTZ & J.M. GUENET** : Syndiotactic polystyrene intercalates from naphthalene derivatives. *Macromolecules* 38, 6024- (2005)
- P05-ACL-077 J. DAILLANT, E. BELLET-AMALRIC, A. BRASLAU, T. CHARITAT, G. FRAGNETO, F. GRANER, S. MORA, F. RIEUTORD & B. STIDDER** : Structure and fluctuations of a single floating lipid bilayer. *PNAS* 102, 11639-11644 (2005)
- P05-ACL-078 M. IKEDA, T. NOBORI, M. SCHMUTZ, J.M. LEHN** : Hierarchical self-assembly of a bow-shaped molecule bearing self complementary hydrogen bonding sites into extended supramolecular assemblies. *Chem. Eur. J.* 11, 662-668 (2005)
- P05-ACL-079 J. ALARIA, P. TUREK, M. BERNARD, M. BOULOUENINE, A. BERBADJ, N. BRIHI, G. SCHMERBER, S. COLIS & A. DINIA** : No ferromagnetism in Mn doped ZnO semiconductors. *Chemical Physics Letters* 415, 337-341 (2005)
- P05-ACL-080 I. COUILLET, T. HUGHES, T. MAITLAND & F. CANDAU** : Synergistic effects in aqueous solutions of mixed wormlike micelles and hydrophobically modified polymers. *Macromolecules* 38, 5271-5282 (2005)
- P05-ACL-081 J.G. RIESS & M.P. KRAFFT** : Improving diagnosis efficacy with perfluorocarbons. *Chemica Oggi/Chemistry today, focus on fluorine chemistry (suppl.)* 23, 3-6 (2005)
- P05-ACL-082 S. SANGRIBSUB, P. TANGBORIBOONRAT, T. PITH & G. DECHER** : Adsorption of polystyrene-poly(4-vinylpyridine) diblock copolymer on the assembled latex film. *Eur. Polymer J.* 41, 1531-1538 (2005)
- P05-ACL-083 A. IZQUIERDO, S. ONO, J.C. VOEGEL, P. SCHAAF & G. DECHER** : Dipping versus spraying: exploring the deposition conditions for speeding up layer-by-layer assembly. *Langmuir* 21, 7558-7567 (2005)

- P05-ACL-084** M. MORET, C. CAMPIONE, A. BORGHESI, L. MIOZZO, A. SASSELLA, S. TRABATTONI, B. LOTZ & A. THIERRY : Structural characterisation of single crystals and thin films of dihexylquaterthiophene. *J. Mater. Chem.* 15, 2444-2449 (2005)
- P05-ACL-085** T. HABER, A. ANDREEV, A. THIERRY, H. SITTER, M. OEHZELT & R. RESEL : Para-sexiphenyl thin films on KCl(1 0 0) surfaces: Growth morphologies and their individual epitaxial order. *J. Cryst. Growth* 284, 209-220 (2005)
- P05-ACL-086** A. CAVALLO, M. MÜLLER, J.P. WITTMER, A. JOHNER & K. BINDER : Single chain structure in thin polymer films: corrections to Flory's and Silberberg's hypotheses. *J. Phys. Condens. Matter* 17,1697 (2005)
- P05-ACL-087** A. SARTORI, A. JOHNER, J.F. JOANNY & J.-L. VIOVY : Theoretical study of Com-polymers adsorption on solid surfaces. *Macromolecules* 38, 3432-3441 (2005)
- P05-ACL-088** M. MICHEL, A. IZQUIERDO, G. DECHER, J.C. VOEGEL, P. SCHAAF & V. BALL : Layer by layer self-assembled polyelectrolyte multilayers with embedded phospholipid vesicles obtained by spaying: integrity of the vesicles. *Langmuir* 21, 7854-7859 (2005)
- P05-ACL-089** P. SCHAAF, G. DECHER & J.C. VOEGEL : Des millefeuilles moléculaires à tout faire. *La recherche* 389, 56-58 (2005)
- P05-ACL-090** J. COMBET, F. ISEL, M. RAWISO & F. BOUE : Functions of flexible polyelectrolytes in the presence of mixed valence counterions: condensation and scaling. *Macromolecules* 38, 7456-7469 (2005)
- P05-ACL-091** S. PRATONTEP, F. NÜESCH, L. ZUPPIROLI & M. BRINKMANN : Comparison between nucleation of pentacene monolayer islands on polymeric and inorganic substrates. *Phys. Rev. B* 72, 85211 (2005)
- P05-ACL-092** A. MERLEN, N. BENDIAB, P. TOULEMONDE, A. AOUIZERAT, A. SAN MIGUEL, J.L. SAUVAJOL, G. MONTAGNAC, H. CARDON & P. PETIT : Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes under pressure. *Phys. Rev. B* 72, 035409 (2005)
- P05-ACL-093** I.A. NYRKOVA & A.N. SEMENOV : Multimerization: closed or open association scenario? *Eur. Phys. J. E* 17, 327-337 (2005)
- P05-ACL-094** J. BASCHNAGEL, T. VETTOREL, H. MEYER & J.P. WITTMER : Simulation numérique en physique des polymères: modélisation mésoscopique des fondus de polymères. *Bulletin du GFP* 100, 21-24 (2005)
- P05-ACL-095** S. KALOUN, R. SKOURI, M. SKOURI, J.P. MUNCH & F. SCHOSSELER : Successive exponential and full aging regimes evidenced by tracer diffusion in a colloidal glass. *Phys. Rev. E* 72, 011403 (2005)
- P05-ACL-096** A.R. KHOKHLOV, A.N. SEMENOV & A.V. SUBBOTIN : Shape transformations of protein-like copolymer globules. *Eur. Phys. J. E* 17, 283-306 (2005)
- P05-ACL-097** G. ZHANG, P. MARIE, M. MAALOUM, P. MULLER, N. BENOIT & M.P. KRAFFT : Occurrence, shape, and dimensions of large surface hemimicelles made of semifluorinated alkanes. Elongated versus circular hemimicelles. Pit- and Tip-centered hemimicelles. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 10412-10419 (2005)
- P05-ACL-098** J. HEMMERLE, V. ROUCOULES, G. FLEITH, M. NARDIN, V. BALL, Ph. LAVALLE, P. MARIE, J.C. VOEGEL & P. SCHAAF : Mechanically responsive films of variable hydrophobicity made of polyelectrolyte multilayers. *Langmuir* 21, 10328-10331 (2005)
- P05-ACL-099** A.N. SEMENOV & S.P. OBUKHOV : Fluctuation-induced long-range interactions in polymer systems. *Journal of Physics: Condensed Matter* 17, S1747-S1775 (2005)
- P05-ACL-100** S.P. OBUKHOV & A.N. SEMENOV : Long-range interactions in polymer melts: the anti-casimir effect. *Phys. Rev. Lett.* 95, 038305 (2005)
- P05-ACL-101** I.A. NYRKOVA & A.N. SEMENOV : On the theory of aggregation and micellization: PEO-PVP copolymer in water. *Faraday Discussions* 128, 113-127 (2005)
- P05-ACL-102** B. LOTZ : Analysis and observation of polymer crystal structures at the individual stem level. *Adv. Polym. Sci.* 180, 17-44 (2005)
- P05-ACL-103** R. ZANA, J. SCHMIDT & Y. TALMON : Tetrabutylammonium alkyl carboxylate surfactants in aqueous solution: self-association behavior, solution nanostructure, and comparison with tetrabutylammonium alkyl sulfate surfactants. *Langmuir* 21, 11628-11636 (2005)
- P05-ACL-104** (double)
- P05-ACL-105** S.Z.D. CHENG & B. LOTZ : Enthalpic and entropic origins of nucleation barriers during polymer crystallization: the Hoffman-Lauritzen theory and beyond. *Polymer* 46, 8662-8681 (2005)

- P05-ACL-106 T. MESSAOUD, T. DUPLATRE, G. WATON & B. MICHEL** : Behaviour of Pluronic (R) P84 block copolymer micelles above the gelification temperature as probed by positron annihilation lifetime spectroscopy. *Physical Chem. Chemical Phys.* 7, 3839-3844 (2005)
- P05-ACL-107 F. LEONFORTE, R. BOISSIERE, A. TANGUY, J.P. WITTMER & J.-L. BARRAT** : Continuum limit of amorphous elastic bodies (III): Three dimensional systems. *Phys. Rev. B* 72, 224206 (2005)
- P05-ACL-108 B. MEURER & G. WEILL** : Measurement of the nuclear spin diffusion coefficients in organic glasses doped with paramagnetic centers: OTP and polymeric glasses. *Applied magnetic resonance* vol 29, p 299, (2005)
- P05-ACL-109 C. MELZER, M. BRINKMANN, V. KRAZNIKOV & G. HADZHOANNOU** : Impact of structure and morphology on charge transport in semiconducting oligomeric thin film devices. *Chem. Phys. Chem.* 6, (11), 2376-2382 (2005)
- P05-ACL-110 I.A. NYRKOVA & A.N. SEMENOV** : On the theory of micellization kinetics. *Macromolecular Theory and simulations*, 14, 569-585 (2005)
- P05-ACL-111 B. SEANTIER, C. BREFFA, O. FELIX, & G. DECHER** : Dissipation-Enhanced Quartz Crystal Microbalance Studies on the Experimental Parameters Controlling the Formation of Supported Lipid Bilayers. *J. Phys. Chem. B*, 109, 21755-21765 (2005)
- P05-ACL-112 P. PERSICO, C. CARFAGNA, L. DANICHER & Y. FRERE** : Polyamide microcapsules containing jojoba oil prepared by interfacial polymerization. *J. of Microencapsulation*, 22, 471-486 (2005)
- P05-ACL-113 N. DIAZ, F.-X. SIMON, M. SCHMUTZ AND P.J. MESINI** : Tuning geometry in a family of organogelators: From sheets to rods and tubes. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 93, 589-590 (2005).
- P05-ACL-114 A. CHATEAUMINOIS, M.C. BAIETTO-DUBOURG, C. GAUTHIER & R. SCHIRRER** : In situ analysis of the fragmentation of polystyrene films within sliding contacts. *Tribology International*, 38 (11/12) 931-942 (2005)
- P05-ACL-114 P.N. W. BAXTER, RIAD DALI-YOUCHEF** : Nitrogen Heterocyclic Carbon-Rich Materials: Synthesis and Spectroscopic Properties of Dehydropyridoannulene Macrocycles. *J. Org. Chem.* 70, 4935-4953 (2005). (Most accessed paper on the J. Org. Chem. Website from Sept. 2005-April 2006)
- P05-ACL-115 M. GABORIEAU M, R. GRAF., HW SPIESS**: Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 28,(2:4) 160-172, (2005)
- P05-OS-001 M.P. KRAFFT** : Monolayers of fluorinated amphiphiles. In "Advanced chemistry of monolayers at interfaces. Trends in methodology and technology", T. Imae, ed., Interface science and technology series, Elsevier Science, sous presse, (2005)
- P05-OS-002 C. FOND & R. SCHIRRER** : Renforcement des polymères - mécanismes et modélisations de la cavitation. Dans "Physique des polymères à l'état solide", (H. Sautereau & R. Seguéla eds.) Editions du GFP, vol 17, chap VI 167-208 (2006)
- P05-OS-003 R. SCHIRRER & C. FOND** : Endommagement et rupture des polymères "choc". Une vue simpliste basée sur la "mécanique des milieux continus". (H. Sautereau & R. Seguéla eds.) Editions du GFP, vol 17, chap II, 25-58 (2006)
- P05-OS-004 R. ZANA** : Introduction to Surfactants and Surfactant Self-Assemblies. dans "Dynamics of Surfactant Self-Assemblies: Micelles, Micro-emulsions, Vesicles and Lyotropic Phases", R. Zana, Ed., CRC Press, 2005, Chapter 1, p. 1.
- P05-OS-005 R. ZANA** : Methods for the Study of the Dynamics of Surfactant Self-Assemblies. dans "Dynamics of Surfactant Self-Assemblies: Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases", R. Zana, Ed., CRC Press, 2005, Chapter 2, p. 37.
- P05-OS-006 R. ZANA** : Dynamics in Micellar Solutions of Surfactants. dans "Dynamics of Surfactant Self-Assemblies: Micelles, Micro-emulsions, Vesicles and Lyotropic Phases", R. Zana, Ed., CRC Press, 2005, Chapter 3, p. 75.
- P05-OS-007 R. ZANA** : Dynamics in Micellar Solutions of Amphiphilic Block Copolymers. dans "Dynamics of Surfactant Self-Assemblies: Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases", R. Zana, Ed., CRC Press, 2005, Chapter 4, p. 161.
- P05-OS-008 B. H. ROBINSON & R. ZANA** : Dynamics Processes in Aqueous Vesicle Systems. dans "Dynamics of Surfactant Self-Assemblies: Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases", R. Zana, Ed., CRC Press, 2005, Chapter 6, p. 299.
- P05-OS-009 R. ZANA** : Dynamics of Lyotropic Liquid Crystals Phases of Surfactants and Lipids and of Transitions between these Phases. dans "Dynamics of Surfactant Self-Assemblies: Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases" R. Zana, Ed., CRC Press, 2005, Chapter 7, p. 347.

**P05-OS-010 J.G. RIESS & M.P. KRAFFT :** Fluorocarbon emulsions as in vivo oxygen delivery system: Background and chemistry. In: Blood Substitutes, R.M. Winslow (ed), Academic Press, Chap.5 (2005)

## **PUBLICATIONS 2006**

*132 ACL, 70S*

**P06-ACL-001 O.F. POZDNYAKOV, A.O. POZDNYAKOV, B. SCHMALTZ & C. MATHIS :** Thermal degradation in bulk and thin films of 2-, 4-, and 6-arm polystyrene stars with a C60 core. *Polymer* 47, 1028-1035 (2006)

**P06-ACL-002 J.X. ZHENG, H. XIONG, W.Y. CHEN, K. LEE, R.M. VAN HORN, R.P. QUIRK, B. LOTZ, E.L. THOMAS, A.-C. SHI & S.Z.D. CHENG :** Onsets of tethered chain overcrowding and highly stretched brush regime via crystalline-amorphous diblock copolymers. *Macromolecules* 39, 641-650 (2006)

**P06-ACL-003 R.I. GEARBA, N. DUBREUIL, DENIS V. ANOKHIN, Y.K. GODOVSKY, J.-J. RUAN, A. THIERRY, B. LOTZ & D.A. IVANOV :** Role of columnar mesophase in the morphological evolution of polymer single crystals upon heating: a combined atomic force microscopy and electron diffraction study. *Macromolecules* 39, 978-987 (2006)

**P06-ACL-004 D. ALCAZAR, J. RUAN, A. THIERRY, A. KAWAGUCHI & B. LOTZ :** Polysynthetic twinning in poly(vinylcyclohexane) single and "fractional" secondary nucleation in polymer crystal growth. *Macromolecules* 39, 1008-1019 (2006)

**P06-ACL-005 J. RUAN, D. ALCAZAR, A. THIERRY & B. LOTZ :** An unusual branching in single crystals of isotactic poly(4-methyl-1-pentene). *Polymer* 47, 836-840 (2006)

**P06-ACL-006 M. CAMPIONE, A. SASSELLA, M. MORET, A. THIERRY & B. LOTZ :** Structural characterisation of ultra-high vacuum sublimated polycrystalline thin films of hexathiophene. *Thin Solid Films* 500, 169-173 (2006)

**P06-ACL-007 F.P. DUVAL, R. ZANA & G.G. WARR :** Adsorbed layer structure of cationic gemini and corresponding monomeric surfactants on mica. *Langmuir* 22, 1143-1149 (2006)

**P06-ACL-008 J.F. LAHITTE, S. PLENTZ-MENEGHETTI, F. PERUCH, F. ISEL, R. MULLER & P.J. LUTZ :** Design of new styrene enriched polyethylenes via coordination copolymerization of ethylene with mono- or difunctional polystyrene macromonomers. *Polymer* 47, 1063-1072 (2006)

**P06-ACL-009 E. CATARI, F. PERUCH, F. ISEL & P.J. LUTZ :** Coordination homopolymerization of  $\alpha$ -undecenyl poly(styrene-block-isoprene) macromonomers in the presence of CGC-Ti/MAO complexes. *Macromol. Symp.* 236, 177-185 (2006)

**P06-ACL-010 F. PERUCH, E. CATARI, S. ZAHRAOUI, F. ISEL & P.J. LUTZ :** New materials designed by coordination polymerization of  $\alpha$ -undecenyl macromonomers. *Macromol. Symp.* 236, 168-176 (2006)

**P06-ACL-011 M. BRINKMANN & J.C. WITTMANN :** Orientation of regioregular poly(3-hexylthiophene) by directional solidification : a simple method to reveal the semicrystalline structure of a conjugated polymer. *Advanced Materials* 18, 860-863 (2006)

**P06-ACL-012 J. ALARIA, P. TUREK, M. BERNARD, M. BOULODENINE, A. BERBADJ, N. BRIHI, G. SCHMERBER, S. COLIS & A. DINIA :** No ferromagnetism in Mn doped ZnO semiconductors *Chemical Physics Letters* 415, 337-341 (2005)

**P06-ACL-013 M. LEJEUNE, D. SEMERIL, C. JEUNESSE, D. MATT, P. LUTZ & L. TOUPET** Fast propene dimerization using upper rim-diphosphinated calix[4]arenes as chelators. *Adv. Synth. Catal.* 348, 881-886 (2006)

**P06-ACL-014 M. LEJEUNE, C. JEUNESSE, D. MATT, D. SEMERIL, F. PERUCH, L. TOUPET & P.J. LUTZ :** Strained diphosphines built upon a calix[4]arene skeleton. Synthesis of a highly active norbornene polymerization catalyst. *Macromol. Rapid Commun.* 27, 865-870 (2006)

**P06-ACL-015 C. MATHIS, B. SCHMALTZ & M. BRINKMANN :** Controlled grafting of polymer chains onto C60 and thermal stability of the obtained materials. *C.R. Chimie* 9, 1075-1084 (2006)

**P06-ACL-016 E. PEFFERKORN :** Clay and oxide destabilization induced by mixed alum/macromolecular flocculation aids. *Advances in Colloid and Interfaces Science* 120, 33-45 (2006)

- P06-ACL-017 F. CAMEREL, L. BONARDI, M. SCHMUTZ & R. ZIESSEL** : Highly luminescent gels and mesogens based on elaborated borondipyrromethenes. *JACS* 128, 4548-4549 (2006)
- P06-ACL-018 C. THIOT, M. SCHMUTZ, A. WAGNER & c. MIOSKOWSKI** : Polyionic gels : efficient heterogeneous media for metal scavenging and catalysis *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 2868-2871 (2006)
- P06-ACL-019 M. GOTOH, A. MIKI, H. NAGANO, N. RIBEIRO, M. ELHABIRI, E. GUMIENNA-KONTECKA, A.M. ALBRECHT-GARY, M. SCHMUTZ, G. OURISSON & Y. NAKATANI** : Membrane Properties of Branched Polyprenyl Phosphates, Postulated as Primitive Membrane Constituents. *Chemistry & Biodiversity* 3, 434-455 (2006)
- P06-ACL-020 F. CAMEREL, B. DONNIO, C. BOURGOGNE, M. SCHMUTZ, D. GUILLON, P. DAVIDSON & R. ZIESSEL** : Tuning the Thermotropic and Lyotropic Properties of Liquid-Crystalline Terpyridine Ligands. *Chem. Eur. J.* 12, 4261-4274 (2006)
- P06-ACL-021 H. HARRIS, Y. LAMY & P.J. LUTZ** : Macromonomers as well-defined building blocks in the synthesis of hybrid octafunctional star shaped or cross-linked poly(ethylene oxide)s. *Polymer preprints* 47, 551 (2006)
- P06-ACL-022 E. CATARI, H. HARRIS & P.J. LUTZ** : Synthesis of polystyrene star-shaped polymers based on  $\omega$ -undecenyl polystyrene macromonomers and octafunctional silsesquioxanes. *Polymer Preprints* 47, 714 (2006)
- P06-ACL-023 P. KUHN, D. SEMERIL, C. JEUNESSE, D. MATT, P.J. LUTZ, R. LOUIS & M. NEUBURGER** : Catalytic applications of keto-stabilised phosphorus ylides based on a macrocyclic scaffold: calixarenes with one or two pendant Ni(P,O)-subunits as ethylene oligomerisation and polymerisation catalysts. *Dalton Transactions*, 3647-3659 (2006)
- P06-ACL-024 N. LEBEDEVA, R. ZANA & B.L. BALES** : A reinterpretation of the hydration of micelles of dodecyltrimethylammonium bromide and chloride in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B* 110, 9800-9801 (2006)
- P06-ACL-025 M. SCHMID, C. GOZE-BAC, S. KRÄMER, S. ROTH, M. MEHRING, C. MATHIS & P. PETIT** : Metallic properties of Li-intercalated carbon nanotubes investigated by NMR. *Physical Review B* 74, 073416 (2006)
- P06-ACL-026 F. PELASCINI, M. WESOLEK, F. PERUCH & P.J. LUTZ** : Modified pyridine-bis(imine)iron and cobalt complexes: synthesis, structure, and ethylene polymerization study. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 4309-4316 (2006)
- P06-ACL-027 K. BINDER, J. BASCHNAGEL, M. MULLER, W. PAUL, F. RAMPF** : Simulation of phase transitions of single polymer chains: Recent advances. *Macromolecular Symposia* 237, 128-138 (2006)
- P06-ACL-028 V. BALL, M. MICHEL, F. BOULMEDAIS ET AL.** Nucleation kinetics of calcium phosphates on polyelectrolyte multilayers displaying internal secondary structure. *Crystal Growth & Design* 6 (1), 327-334 (2006)
- P06-ACL-029 A. TEZCANER, D. HICKS, F. BOULMEDAIS ET AL.** : Polyelectrolyte multilayer films as substrates for photoreceptor cells. *Biomacromolecules* 7 (1), 86-94 (2006)
- P06-ACL-030 T. HEISER, G. ADAMOPOULOS, M. BRINKMANN ET AL.** : Nanostructure of self-assembled rod-coil block copolymer films for photovoltaic applications. *Thin solid films* 511, 219-223 (2006)
- P06-ACL-031 M. BRINKMANN, S. PRATONTEP & C. CONTAL** : Correlated and non correlated growth kinetics of pentacene in the sub-monolayer regime. *Surf. Science* 600, 4712 (2006)
- P06-ACL-032 P. KUJAWA, A. AUDIBERT-HAYET, J. SELB & F. CANDAU** : Effect of ionic strength on the rheological properties of multisticker associative polyelectrolytes *Macromolecules* 39, 384-392 (2006)
- P06-ACL-033 S. LECUYER & T. CHARITAT** : From supported membranes to tethered vesicles: Lipid bilayers destabilisation at the main transition. *Europhysics Letters* 75, 652-658 (2006)
- P06-ACL-034 N. ROQUES, P. GERBIER, Y. TEKI, ET AL. (S. CHOUA)** : Towards a better understanding of photo-excited spin alignment processes using silole diradicals. *New journal of chemistry* 30, 1319-1326 (2006)
- P06-ACL-035 S. RIGAUT, C. OLIVIER, K. COSTUAS, ET AL. (S. CHOUA)** : C-7 and C-9 carbon-rich bridges in diruthenium systems: Synthesis, spectroscopic, and theoretical investigations of different oxidation states. *Journal of the American Chemical Society* 128, 5859-5876 (2006)



- P06-ACL-036 N. KHELFALLAH, G. DECHER & P. MESINI** : Synthesis of a new PHEMA/PEO enzymatically biodegradable hydrogel. *Macromolecular rapid communications* 27, 1004-1008 (2006)
- P06-ACL-037 C. PORCEL, P. LAVALLE, V. BALL, ET AL.** : From exponential to linear growth in polyelectrolyte multilayers. *Langmuir* 22, 4376-4383 (2006)
- P06-ACL-038 S.S. ONO & G. DECHER** : Preparation of ultrathin self-standing polyelectrolyte multilayer membranes at physiological conditions using pH-responsive film segments as sacrificial layers. *Nano Letters* 6, 592-598 (2006)
- P06-ACL-039 G. SCHNEIDER, G. DECHER, N. NERAMBOURG, ET AL.** : Distance-dependent fluorescence quenching on gold nanoparticles ensheathed with layer-by-layer assembled polyelectrolytes. *Nano Letters* 6, 530-536 (2006)
- P06-ACL-040 C. GAUTHIER, A.L. DURIER, C. FOND ET AL.** : Scratching of a coated polymer and mechanical analysis of a scratch resistance solution. *Tribology international* 39, 88-98 (2006)
- P06-ACL-041 S. LAFAYE, C. GAUTHIER & R. SCHIRRER** : Ploughing friction of a conical tip with blunted spherical extremity: analytical model with elastic recovery. *Tribology Letters* 21, 95-99 (2006)
- P06-ACL-042 J.L. BUCAILLE, C. GAUTHIER, E. FELDER, R. SCHIRRER.** : The influence of strain hardening of polymers on the piling-up formation during scratch tests: experiments and numerical modelling. *Wear* 260, 803-814 (2006)
- P06-ACL-043 J.M. GUENET** : Microfibrillar networks: Polymer thermoreversible gels vs organogels. *Macromolecular symposia* 241, 45-50 (2006)
- P06-ACL-044 S. MALIK, D. ROIZARD & J.M. GUENET** : Multiporous material from fibrillar syndiotactic polystyrene intercalates. *Macromolecules* 39, 5957-5959 (2006)
- P06-ACL-045 D. DASGUPTA, S. MALIK, A. THIERRY, J.M. GUENET & A.K. NANDI** : Thermodynamics, morphology, and structure of the poly(vinylidene fluoride)-ethyl acetoacetate system. *Macromolecules* 39, 6110-6114 (2006)
- P06-ACL-046 S. POUX, S. MALIK, M. DOSIERE, A. THIERRY & J.M. GUENET** Thermoreversible gelation of poly[hexyl isocyanate]: Effect of solvent type. *Polymer* 47, 5596-5601 (2006)
- P06-ACL-047 J.M. GUENET, S. POUX & A. THIERRY** : Some properties of nanomaterials prepared through the encapsulation within polymer fibrils of 1-D filaments of a self-assembled bicopper complex. *Macromolecular symposia* 235, 25-30 (2006)
- P06-ACL-048 N. KUTSEVOL, J.M. GUENET, N. MELNYK, D. SARAZIN & C. ROCHAS** : Water soluble dextran-polyacrylamide graft copolymers for capturing metal ions. *Macromolecular symposia* 235, 201-205 (2006)
- P06-ACL-049 N. KUTSEVOL, J.M. GUENET, N. MELNIK, ET AL. (D. SARAZIN)** : Solution properties of dextran-polyacrylamide graft copolymers. *Polymer* 47, 2061-2068 (2006)
- P06-ACL-050 S. MALIK, C. ROCHAS & J.M. GUENET** : Thermodynamic and structural investigations on the different forms of syndiotactic polystyrene intercalates. *Macromolecules* 39, 1000-1007 (2006)
- P06-ACL-051 S. UGUR, A. ELAISSARI & Y. HOLL** : Film formation from polystyrene-poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate) latex blends. *Polymer composites* 27, 431-442 (2006)
- P06-ACL-052 S. UGUR & Y. HOLL** : Fluorescence study of film formation from hard/soft latex blends. *E-POLYMERS* : Art. No. 037 (2006)
- P06-ACL-053 H.J. ANGERMAN, A. JOHNER & A.N. SEMENOV** : Microphase separation in thin block copolymer films: A weak segregation mean-field approach. *Macromolecules* 39, 6210-6220 (2006)
- P06-ACL-054 C.F. ABRAMS, N.K. LEE & A. JOHNER** : Diffusion/reaction in confined polymer chains. *Macromolecules* 39, 3655-3663 (2006)
- P06-ACL-055 V.A. BAULIN, N.K. LEE, A. JOHNER & C. MARQUES** : Micellization of sliding polymer surfactants. *Macromolecules* 39, 871-876 (2006)
- P06-ACL-056 : A.N. SEMENOV, A. GONZALEZ-PEREZ, M.P. KRAFFT & J.-F. LEGRAND** : Theory of surface micelles of semifluorinated alkanes. *Langmuir* 22, 8703-8717 (2006)
- P06-ACL-057 M.S. DOMINGUEZ, E. MAILLARD, M.P. KRAFFT, S. SIGRIST & A. BELCOURT** : Prevention of adhesion and promotion of pseudoislets formation from a beta-cell line by fluorocarbon emulsions. *Chembiochem* 7, 1160-1163 (2006)

- P06-ACL-058 S. AUDONNET-BLAISE, M.P. KRAFFT, Y. SMANI, P.M. MERTES, P.V. MARIE, P. LABRUDE, D. LONGROIS & P. MENU** : Resuscitation of severe but brief haemorrhagic shock with PFC in rabbits restores skeletal muscle oxygen delivery and does not alter skeletal muscle. *Metabolism. Resuscitation* 70, 124-132 (2006)
- P06-ACL-059 M.P. KRAFFT** : Highly fluorinated compounds induce phase separation in, and nanostructuring of liquid media. Possible impact on, and use in chemical reactivity control. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* 44, 4251-4258 (2006)
- P06-ACL-060 F. GERBER, M.P. KRAFFT, G. WATON & T.F. VANDAMME** : Microbubbles with exceptionally long life - synergy between shell and internal phase components. *New journal of chemistry* 30, 524-527 (2006)
- P06-ACL-061 F. GERBER, M.P. KRAFFT, T.F. VANDAMME M. GOLDMANN & P. FONTAINE** : Fluidization of a dipalmitoyl phosphatidylcholine monolayer by fluorocarbon gases: Potential use in lung surfactant therapy. *Biophysical Journal* 90, 3184-3192 (2006)
- P06-ACL-062 W.H. TSENG, P.Y. HSIEH, R.M. HO, ET AL. (LOTZ B.)** : Oriented microstructures of polystyrene-b-poly(L-lactide) thin films induced by crystallizable solvents. *Macromolecules* 39, 7071-7077 (2006)
- P06-ACL-063 A. THIERRY, C. STRAUPE, J.C. WITTMANN, ET AL.(LOTZ B.)** : Organogelators and polymer crystallisation. *Macromolecular symposia* 241, 103-110 (2006)
- P06-ACL-064 B. LOTZ, J. RUAN, A. THIERRY, ET AL.** : A structure of copolymers of propene and hexene isomorphous to isotactic poly(1-butene) form I. *Macromolecules* 39, 5777-5781 (2006)
- P06-ACL-065 Y.S. SUN, T.M. CHUNG, Y.J. LI, ET AL. (B. LOTZ)** : Crystalline polymers in nanoscale 1D spatial confinement. *Macromolecules* 39, 5782-5788 (2006)
- P06-ACL-066 B. LOTZ, N. OKUI & G. UNGAR** : Special issue honouring Professor David Bassett on the occasion of his retirement. *Polymer* 47, 5431-5432 (2006)
- P06-ACL-067 P. HUANG, Y. GUO, R.P. QUIRK, ET AL. (B. LOTZ)** : Comparison of poly(ethylene oxide) crystal orientations and crystallization behaviors in nano-confined cylinders constructed by a poly (ethylene oxide)-b-polystyrene diblock copolymer and a blend of poly(ethylene oxide)-b-polystyrene and polystyrene. *Polymer* 47, 5457-5466 (2006)
- P06-ACL-068 J. RUAN, A. THIERRY & B. LOTZ** : A low symmetry structure of isotactic poly(4-methyl-pentene-1), Form II. An illustration of the impact of chain folding on polymer crystal structure and unit-cell symmetry. *Polymer* 47, 5478-5493 (2006)
- P06-ACL-069 J.J. RUAN, S. JIN, J.J. GE, ET AL (B. LOTZ)** : Side chain length dependence on supra-molecular structures in a series of aromatic polyimides having terminal 4-cyanobiphenyl liquid crystalline side chains. *Polymer* 47, 4182-4193 (2006)
- P06-ACL-070 H. SHEN, K.U. JEONG, M.J. GRAHAM, ET AL. (B. LOTZ)** : Alkyl tail length dependence of structures in a series of symmetrically tapered bisamides exhibiting self-assembled supramolecular columnar phases. *Journal of macromolecular science part b-physics* 45, 215-229 (2006)
- P06-ACL-071 B. LOTZ & S.Z.D.CHENG** : Comments on: 'A critical assessment of unbalanced surface stresses: Some complementary considerations', by DC Bassett. *Polymer* 47, 3267-3270 (2006)
- P06-ACL-072 D. ALCAZAR, J. RUAN, A. THIERRY, ET AL. (B. LOTZ)** : Structural matching between the polymeric nucleating agent isotactic poly (vinylcyclohexane) and isotactic polypropylene. *Macromolecules* 39, 2832-2840 (2006)
- P06-ACL-073 D. ALCAZAR, A. THIERRY, P. SCHULTZ, A. KAWAGUCHI, S.Z.D. CHENG AND B. LOTZ**: Determination of the extent of lateral spread and secondary nucleation density in polymer single crystal growth, *Macromolecules*, 39, 9120-9131 (2006)
- P06-ACL-074 T. BICKEL & C.M. MARQUES** Entropic interactions in soft nanomaterials. *Journal of nanoscience and nanotechnology* 6, 2386-2395 (2006)
- P06-ACL-075 D.J. DURIAN, H. BIDEAUD, P. DURINGER, A. SCHRODER, F. THALMANN & C.M. MARQUES** : What is in a pebble shape? *Physical review letters* 97, art. no. 028001 (2006)

- P06-ACL-076** V.A. BAULIN, N.K. LEE, A. JOHNER, ET AL. (C. MARQUES) : Micellization of sliding polymer surfactants. *Macromolecules* 39, 871-876 (2006)
- P06-ACL-077** N. DIAZ, F.X. SIMON, M. SCHMUTZ & P. MESINI : Self-assembled nanotubes in organic solvents. *Macromolecular symposia* 241, 68-74 (2006)
- P06-ACL-078** T. VETTOREL & H. MEYER : Coarse graining of short polyethylene chains for studying polymer crystallization. *Journal of chemical theory and computation* 2, 616-629 (2006)
- P06-ACL-079** O. OULANTI, E. PEFFERKORN, S. CHAMP & H. AUWETER : Interfacial characteristics of heterogeneous layers of linear polyvinylamine and branched polyethyleneimine or polyethyleneimine grafted with C-12-C-22 alkyl chains. *Journal of colloid and interface science* 296, 9-15 (2006)
- P06-ACL-080** H. PELLETIER, J. KRIER & P. MILLE : Characterization of mechanical properties of thin films using nanoindentation test. *Mechanics of materials* 38, 1182-1198 (2006)
- P06-ACL-081** H. PELLETIER : Predictive model to estimate the stress-strain curves of bulk metals using nanoindentation. *Tribology international* 39, 593-606 (2006)
- P06-ACL-082** A. MERLEN, P. TOULEMONDE, N. BENDIAB, A. AOUIZERAT, J.L. SAUVAGEJOL, G. MONTAGNAC, H. CARDON, P. PETIT & A. SAN MIGUEL : Raman spectroscopy of open-ended Single Wall Carbon Nanotubes under pressure: effect of the pressure transmitting medium. *Physica status solidi b-basic solid state physics* 243, 690-699 (2006)
- P06-ACL-083** E. BUHLER, C. OELSCHLAEGER, G. WATON, M. RAWISO, J. SCHMIDT, Y. TALMON & S.J. CANDAU : Structural and dynamical properties of ribbonlike self-assemblies of a fluorinated cationic surfactant. *Langmuir* 22, 2534-2542 (2006)
- P06-ACL-084** D. SARAZIN, C. PICOT & S. PATLAZHAN : Structure of poly(vinylidene difluoride) solutions in acetone. *Macromolecules* 39, 1226-1233 (2006)
- P06-ACL-085** double
- P06-ACL-086** N. LAUGEL, C. BETSCHA, M. WINTERHALTER, ET AL. (P. SCHAAF) : Relationship between the growth regime of polyelectrolyte multilayers and the polyanion/polycation complexation enthalpy. *Journal of Physical Chemistry B* 110, 19443-19449 (2006)
- P06-ACL-087** C. BOURA, H. KERDJOUJ, V. MOBY, ET AL. (P. SCHAAF) : Initial adhesion of endothelial cells on polyelectrolyte multilayer films. *Bio-medical materials and engineering* 16, s115-s121 suppl.(2006)
- P06-ACL-088** N. JESSEL, M. OULAD-ABDEIGHANI, F. MEYER, ET AL. (P. SCHAAF) : Multiple and time-scheduled in situ DNA delivery mediated by beta-cyclodextrin embedded in a polyelectrolyte multilayer. *Proceedings of the national academy of sciences of the united states of america* 103, 8618-8621 (2006)
- P06-ACL-089** F. MEYER, V. BALL, P. SCHAAF, ET AL. : Polyplex-embedding in polyelectrolyte multilayers for gene delivery. *Biochimica et biophysica acta-biomembranes* 1758, 419-422 (2006)
- P06-ACL-090** A.M. PILBAT, V. BALL, P. SCHAAF, ET AL. Partial poly(glutamic acid) <-> poly(aspartic acid) exchange in layer-by-layer polyelectrolyte films. Structural alterations in the three-component architectures. *Langmuir* 22, 5753-5759 (2006)
- P06-ACL-091** C. VODOUHE, E. LE GUEN, J.M. GARZA, ET AL. (P. SCHAAF) : Control of drug accessibility on functional polyelectrolyte multilayer films *Biomaterials* 27, 4149-4156 (2006)
- P06-ACL-092** C. BOURA, S. MULLER, J.C. VOEGEL, ET AL. (P. SCHAAF) : Influence of polyelectrolyte multilayer films on the ICAM-1 expression of endothelial cells. *Cell biochemistry and biophysics* 44, 223-231 (2006)
- P06-ACL-093** L. RICHERT, A. SCHNEIDER, D. VAUTIER, ET AL. (P. SCHAAF) Imaging cell interactions with native and crosslinked polyelectrolyte multilayers. *Cell biochemistry and biophysics* 44, 273-285 (2006)
- P06-ACL-094** M. MICHEL, Y. ARNTZ, G. FLEITH, ET AL. (P. SCHAAF) : Layer-by-layer self-assembled polyelectrolyte multilayers with embedded liposomes: Immobilized submicronic reactors for mineralization. *Langmuir* 22, 2358-2364 (2006)
- P06-ACL-095** G. FRANCIUS, J. HEMMERLE, J. OHAYON, ET AL. (P. SCHAAF) : Effect of crosslinking on the elasticity of polyelectrolyte multilayer films measured by colloidal probe AFM. *Microscopy research and technique* 69, 84-92 (2006)
- P06-ACL-096** A. SCHNEIDER, G. FRANCIUS, R. OBEID, ET AL. (P. SCHAAF) : Polyelectrolyte multilayers with a tunable Young's modulus: Influence of film stiffness on cell adhesion. *Langmuir* 22, 1193-1200 (2006)

- P06-ACL-097 S.C. GANGLOFF, G. LADAM, V. DUPRAY, ET AL. (P. SCHAAF) :** Biologically active lipid A antagonist embedded in a multilayered polyelectrolyte architecture. *Biomaterials* 27, 1771-1777 (2006)
- P06-ACL-098 O. ETIENNE, C. PICART, C. TADDEI, ET AL. (P. SCHAAF) :** Polyelectrolyte multilayer film coating and stability at the surfaces of oral prosthesis base polymers: an in vitro and in vivo study. *Journal of dental research* 85, 44-48 (2006)
- P06-ACL-099 F. SCHOSSELER, S. KALOUN, M. SKOURI & J.P. MUNCH :** Diagram of the aging dynamics in laponite suspensions at low ionic strength. *Phys. Rev. E* 73, art. no. 021401 part 1 (2006)
- P06-ACL-100 F.P. DUVAL, R. ZANA & G.G. WARR** Adsorbed layer structure of cationic gemini and corresponding monomeric surfactants on mica. *Langmuir* 22, 1143-1149 (2006)
- P06-ACL-101 A.N. SEMENOV :** Micelle formation in statistical copolymers. *Physical review E* 73, art. no. 041803 part 1 (2006)
- P06-ACL-102 J. ALARIA, M. BOULOU-DENINE, G. SCHMERBER, ET AL. (P. TUREK) :** Pure paramagnetic behavior in Mn-doped ZnO semiconductors. *Journal of applied physics* 99, art. no. 08m118 (2006)
- P06-ACL-103 S. RIGAUT, C. OLIVIER, K. COSTUAS, ET AL. (P. TUREK) :** C-7 and C-9 carbon-rich bridges in diruthenium systems: Synthesis, spectroscopic, and theoretical investigations of different oxidation states. *Journal of the american chemical society* 128, 5859-5876 (2006)
- P06-ACL-104 J.M. CHENAL, D. COLOMBINI & J.M. WIDMAIER :** Influence of the process on phase separation induced by radical copolymerization of styrene and divinylbenzene in the presence of reactive polyurethane network precursors. *Journal of applied polymer science* 99, 2989-2996 (2006)
- P06-ACL-105 F. LEONFORTE, A. TANGUY, J.P. WITTMER & J.L. BARRAT :** Inhomogeneous elastic response of silica glass. *Physical Review Letters* 97, art. no. 055501 (2006)
- P06-ACL-106 R. ZANA, C. MARQUES & A. JOHNER :** Dynamics of Micelles of the Triblock Copolymers Poly(ethylene oxide)- Poly(propylene oxide)- Poly(ethylene oxide) in Aqueous Solution. *Adv. Colloid Interface Sci.* 345, 123-126 (2006)
- P06-ACL-107 G. BONILLA, M. MARTINEZ, A. M. MENDOZA & J.M. WIDMAIER :** Ternary interpenetrating networks of polyurethane-poly(methyl methacrylate)-silica: preparation by the sol-gel process and characterization of films. *European Polymer J.* 42, 2977-2986 (2006)
- P06-ACL-108 A. PEFFERKORN, E. PEFFERKORN & Y. HAÏKEL :** Influence of the colloidal crystal-like arrangement of polymethyl-methacrylate bonded aerosil particles on the polymerization shrinkage of composite resins. *Dental Materials* 22, 661-670 (2006)
- P06-ACL-109 O. OULANTI, E. PEFFERKORN, S. CHAMP & H. AUWETER :** Relaxation phenomena of polyethyleneimine molecules within saturated homogeneous and heterogeneous layers adsorbed at a silica/water interface. *J. Colloid and Interface Sci.* 294, 87-94 (2006)
- P06-ACL-110 O. OULANTI, J. WIDMAIER, E. PEFFERKORN, S. CHAMP & H. AUWETER :** Destabilization of polystyrene latex particles induced by adsorption of polyvinylamine: mass, size and structure characteristics of the growing aggregates. *J. Colloid and interface Sci.* 294, 95-103 (2006)
- P06-ACL-111 A.K. NANDI & J.M. GUENET :** Fibrillar networks as advanced materials. Indo-french conference. *Macromolecular Chemistry and Physics* 207, 125 (2006)
- P06-ACL-112 F. BOULMEDAIS, P. BAUCHAT, M.J. BRIENNE, I. ARNAL, F. ARTZNER, T. GACOIN, M. DAHAN & V. MARCHI-ARTZNER :** Water-Soluble Pegylated Quantum Dots: From a Composite Hexagonal Phase to Isolated Micelles : *Langmuir* 22, 9797-9803 (2006)
- P06-ACL-113 J.-F. LAHITTE, F. PERUCH, F. ISEL & P.J. LUTZ :** Design of new poly(ethylene) based materials by coordination (co)polymerization of macromonomers with ethylene. *Polymers for advanced technologies* 17, 621-624 (2006)
- P06-ACL-114 F. BOULMEDAIS, C. TANG, B. KELLER, J. VÖRÖS :** Controlled Electro-dissolution of Polyelectrolyte Multilayers: A Platform Technology Towards the Surface-Initiated Delivery of Drugs. *Advanced Functional Materials* 16, 63-70 (2006)
- P06-ACL-115 V. SCIANNAMEA, M. BERNARD, J.M. CATALA, R. JERÔME & C. DETREMBLEUR :** Kinetics and electron spin resonance study of the radical polymerization of n-butyl acrylate mediated by a nitroxide precursor: C-phenyl-N-tert-butyl-nitron. *J. Poly. Sci. Part A* 44, 6299 (2006)

- P06-ACL-116 S. BOUDARD, B. SEANTIER, G. DECHER & O. FELIX** : Controlling the Pathway of Formation of Supported Lipid Bilayers of DMPC by varying the Sodium Chloride Concentration. *Thin Solid Films* 495, 246-251 (2006)
- P06-ACL-116 V. JOUAN-HUREAUX, S. AUDONNET-BLAISE, D. LACATUSU, M.P. KRAFFT, P. DEWACHTER, G. CAUCHOIS, J.-F. STOLTZ, D. LONGROIS & P. MENU** : Effects of a new perfluorocarbon emulsion on human plasma and whole-blood viscosity in the presence of albumin, hydroxyethyl starch, or modified fluid gelatin: An in vitro rheologic approach. *Transfusion* 46, 1892-1898 (2006)
- P06-ACL-117 F. REGUIEG, N. SAHLI, M. BELBACHIR & P.J. LUTZ** : One-step synthesis of bis-macromonomers of poly(1,3-dioxolane) catalyzed by maghnite-H<sup>+</sup>. *J. Applied Polymer Sci.* 99, 3137-3152 (2006)
- P06-ACL-118 A.E. LIKTHMAN & C.M. MARQUES** : First-passage problem for the rouse polymer chain. *Europhys. Lett.* 75, 971-977
- P06-ACL-119 S. PETER, H. MEYER & J. BASCHNAGEL** : Thickness-dependent reduction of the glass transition temperature in thin polymer films with a free surface. *J. Polym. Sci. B* 44, 2951- (2006)
- P06-ACL-120 T. HABER, M. OEHZELT, R. RESEL, A. ANDREEV, A. THIERRY, H. SITTER, D.M. SMILGIES, B. SCHAFFER & J. GROGGER** : Single crystalline nature of paraxiphenyl crystallites grown on KCl(100). *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6, 698-703 (2006)
- P06-ACL-121 R. RESEL, M. OEHZELT, O. LENGYEL, T. HABER, T. SCHÜLLI, A. THIERRY, C. HLAWACEK, C. TEICHERT, S. BERKEBILE, G. KOLLER & M. RAMSEY** : The structure of sexiphenyl monolayer on TiO<sub>2</sub>(110) *Surf. Sci.* 600, 4645-4649 (2006)
- P06-ACL-122 J.M. GUENET, C. ROCHAS** : Agarose sols and gels revisited *Macromolecular Symposia* 2006 242 65
- P06-ACL-123 V. BALL, M. MICHEL, F. BOULMEDAIS, J. HEMMERLE, Y. HAIKEL, P. SCHAFF, & J.-C. VOEGEL** : Nucleation Kinetics of Calcium Phosphates on Polyelectrolyte Multilayers Displaying Internal Secondary Structure. *Crystal. Growth and Design.* 6: 327-334 (2006).
- P06-ACL-124 W.H. TSENG, P.Y. HSIEH, R.M. HO, B.H. HUANG, C.C. LIN & B. LOTZ** : Oriented microstructures of polystyrene-b-poly(L-lactide) thin films induced by crystallizable solvents. *Macromolecules*, 39 (20), pp. 7071-7077 (2006).
- P06-ACL-125 R.P.W.DAVIES, A. AGGELI, A.J. BEEVERS, N.BODEN, L.M.CARRICK, C.W.G. FISHWICK, T.C.B. MCLEISH, I. NYRKOVA, A.N.SEMENOV.** : Self-assembling beta-sheet tape forming peptides. *Supramolecular Chem.*, 2006, v.18, pp.435-443.
- P06-ACL-126 A. SCHNEIDER, A.L. BOLCATO-BELLEMIN, G. FRANCIUS, J. JEDRZEJWSKA, P. SCHAFF, J.C. VOEGEL, B. FRISCH, C. PICART** : Glycated polyelectrolyte multilayer films: differential adhesion of primary versus tumor cells. *Biomacromolecules* 7, 2882-2889 (2006)
- P06-ACL-127 N. SREENIVASACHARY, D.T. HICKMAN, D. SARAZIN, J.-M. LEHN** : DyNAs:Constitutional Dynamic Nucleic Acid Analogues. *Chem.Eur.J.* 12(33) 2006
- P06-ACL-128 S. LAFAYE, C. GAUTHIER & R. SCHIRRER** : Analysis of the apparent friction of polymeric surfaces. *Journal of Materials Science*, 41(19) 6441-6452 (2006)
- P06-ACL-129 C. GAUTHIER, A.L. DURIER, C. FOND, R. SCHIRRER** : Scratching of a polymer and mechanical analysis of a scratch resistance solution. *Tribology International Special Issue 180 years of Scratch Testing (S.K. Sinha ed.)* 39/2, 88-98 (2006)
- P06-ACL-130 A.N. SEMENOV.** Dynamics of associating polymers with random structure, *Europhysics Letters*, v.76, No.6, pp.1116-1122 (2006).
- P06-ACL-131 J.M. WIDMAIER, G. BONILLA** : "In situ synthesis of optically transparent interpenetrating organic/ inorganic networks". *Polym. Adv. Technol.* 17 , 634-640 (2006).
- P06-ACL-132 S. LECUYER, G. FRAGNETO, T. CHARITAT** : Effect of an electric field on alfoating lipid bilayer : a neutron reflectivity study. *European Physical Journal E* 21, 153-159 (2006)
- P06-ACL-133 M.P. KRAFFT, J.G. RIESS** Composants et systèmes auto-assemblés hautement fluorés pour le diagnostic et la thérapie/Highly fluorinated components and colloids for diagnosis and therapy ", *Actualité Chimique (n° spécial fluor/Henri Moissan; A. Tressaud, ed.)*, 301-302, 88-92 (2006).
- P06-ACL-134 J.M. GUENET, C. ROCHAS** : Agarose sols and gels revisited *Macromolecular Symposia* 2006 242 65

**P06-ACL-135 E. JARKOVA, A. JOHNER, E. MARESOV, A.N. SEMENOV** : Globules of annealed amphiphilic copolymers: surface structure and interactions, *Europhys. Journal E*, 21, 371-386 (2006)

**P06-OS-001 E. ALEXANDRE, K. BOUDJEMA, B. SCHMITT, J. CINQUALBRE, D. JAECK & P.J. LUTZ** : Poly(ethylene oxide) hydrogels: valuable candidates for an artificial pancreas. Dans "Polymeric drug delivery II : polymeric matrices and drug particle engineering", S. Svenson, ed. , ACS Symposium series 924, Chapter 9, pp 135-149 (2006)

**P06-OS-002 E. PEFFERKORN** : Chromatography by surface area exclusion. In "Encyclopedia of surface and colloid science", 2nd ed., Taylor & Francis, pp 1297-1309 (2006)

**P06-OS-003 Y. HOLL** : Mécanismes de formation de films minces polymères à partir de latex. In "Les latex synthétiques : élaboration et applications", ouvrage collectif coordonné par J.C. Daniel et C. Pichot. Edition Lavoisier. Chapitre 5, 105-148 (2006)

**P06-OS-004 F. BELAROUI, B. CABANE, Y. GROHENS, P. MARIE & Y. HOLL** : Desorption of surfactants during film formation. In "Film Formation. Process and Morphology". T. Provder Editor, ACS Symposium Series No. 941, Chapitre 4 (2006)

**P06-OS-005 C.C HUANG, H. XU, F. CREVEL, J. WITTMER & J.-P. RYCKAERT** : Reaction Kinetics of coarse-grained Equilibrium Polymers: a Brownian Study. In "Lecture Notes in Physics (Springer series), International School of Solid State Physics - 34th course: Computer Simulations in Condensed Matter: from Materials to Chemical Biology", 704, 379-419 (2006) cond-mat/0604279 (2006)

**P06-OS-006 F. DUCASTELLE, X. BLASE, J.M. BONARD, J.CH. CHARLIER & P. PETIT** Electronic structure. In "Understanding carbon nanotubes : from basics to application" A. LOISEAU, P. LAUNOIS, P. PETIT, S. ROCHE & P. SALVETATS eds, Lectures notes in physics, Springer, chap. 4 (2006)

**P06-OS-007 C., A.L. DURIER, C. FOND, R. SCHIRRER** : Mechanical analysis of the scratching properties of coated polymers. *Tribology and Interface Engineering Series* (B.J. Briscoe ed.) Elsevier chap.1, pp. 1-21 (2006)

## **PUBLICATIONS 2007**

63 ACL, 5 OS

**P07-ACL-001; V. SCIANNAMEA, J.M. CATALA, R. JEROME & C. DETREMBLEUR** Fast controlled radical polymerization of styrene mediated by oligomeric nitroxides formed in situ. *Macromol. Rapid Communications* 28, 147-151 (2007)

**P07-ACL-002 & P.J. LUTZ** : Structural properties of poly(ether) macromonomer based hydrogels. *Polymer Bulletin* 58, 161-171 (2007)

**P07-ACL-003 C. PICOT, F. AUDOIN & C. MATHIS** : Solutions of stars based on C60. Structural behavior as revealed by small angle neutron scattering. *Macromolecules* 40, 1643-1656 (2007)

**P07-ACL-004 & P. KUHN, D. SEMERIL, D. MATT, M.J. CHETCUTI & P.J. LUTZ** : Structure-reactivity relationships in SHOP-type complexes: tunable catalysts for the oligomerisation and polymerisation of ethylene. *Dalton Trans.*, 515-528 (2007)

**P07-ACL-005 M. BRINKMANN & P. RANNOU** Effect of molecular weight on the structure and morphology of oriented thin films of regioregular poly(3-hexylthiophene) grown by directional epitaxial solidification. *Advanced Functional Materials* 17, 101-108 (2007)

**P07-ACL-006 J.P. WITTMER, P. BECKRICH, A. JOHNER, A.N. SEMENOV, S. OBUKHOV, H. MEYER & J. BASCHNAGEL** : Why polymer chains in a melt are not random walks. *Europhys. Lett.* 77 (5) 56003 (2007)

**P07-ACL-007 H. MEYER, T. KREER, A. CAVALLO, J.P. WITTMER & J. BASCHNAGEL** : On the dynamics and disentanglement in thin and two-dimensional polymer films. *European Physical Journal-Special Topics* 141: 167-172 (2007)

**P07-ACL-008 N. REIX, C. VODOUHE, V. EPURE, P. RODIER, Y. FRERE, L. DANICHER, A. BELCOURT, S. SIGRIST** : Oral insulin: towards a new galenic formulation. *Diabetes & Metabolism* 33: S122-S123 Sp. Iss. 1, (2007)

**P07-ACL-009 E. LEGUEN, A. CHASSEPOT, G. DECHER, P. SCHAAF, J.C. VOEGEL, N. JESSEL** : Bioactive coatings based on polyelectrolyte multilayer architectures functionalized by embedded proteins, peptides or drugs. *Biomolecular Engineering* 24 (1): 33-41 Sp. Iss. SI, FEB 2007

**P07-ACL-010 C. PORCEL, P. LAVALLE, G. DECHER, B. SENGER, J.C. VOEGEL, P. SCHAAF** : Influence of the polyelectrolyte molecular weight on exponentially growing

multilayer films in the linear regime. *Langmuir* 23 (4): 1898-1904 FEB 13 2007

**P07-ACL-011 A. GONZALEZ-PEREZ, M. SCHMUTZ, G. WATON, M.J. ROMERO, M.P. KRAFFT** : Isolated fluid polyhedral vesicles. *Journal Of The American Chemical Society* 129 (4): 756-757 JAN 31 2007

**P07-ACL-012 P. HUANG, J.X. ZHENG, S.W. LENG, R.M. VAN HORN, K.U. JEONG, Y. GUO, R.P. QUIRK, S.Z.D. CHENG, B. LOTZ, E.L. THOMAS, B.S. HSIAO** : Poly(ethylene oxide) crystal orientation changes in an inverse hexagonal cylindrical phase morphology constructed by a poly(ethylene oxide)-block-polystyrene diblock copolymer. *Macromolecules* 40 (3): 526-534 FEB 6 2007

**P07-ACL-013 W.J. DOHERTY, R. FRIEDLEIN, T. RENOUEAU, C. MATHIS, W.R. SALANECK** : Electronic structure of Li-intercalated oligopyridines: A comparative study by photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Phys.* 126 (9) 094708 -1/8 (2007)

**P07-ACL-014 F.X. SIMON, N.S. KHELFAH, M. SCHMUTZ, N. DIAZ, P.J. MESINI** : Formation of helical mesopores in organic polymer matrices. *J. Am. Chem. Soc.* 129 (13): 3788-+ APR 4 2007

**P07-ACL-015 M. JACQUIN, P. MULLER, G. LIZARRAGA, C. BAUER, H. COTTET, O. THEODOLY** : Characterization of amphiphilic diblock copolymers synthesized by MADIX polymerization process. *Macromolecules* 40 (8): 2672-2682 APR 17 2007

**P07-ACL-016 N. LAUGEL, J. HEMMERLE, C. PORCEL, J.C. VOEGEL, P. SCHAAF, V. BALL** : Nanocomposite silica/polyamine films prepared by a reactive layer-by-layer deposition. *Langmuir* 23 (7): 3706-3711 MAR 27 2007

**P07-ACL-017 D. MERTZ, J. HEMMERLE, MUTTERER, S. OLLIVIER, J.C. VOEGEL, P. SCHAAF, P. LAVALLE** : Mechanically responding nanovalves based on polyelectrolyte multilayers. *Nano Letters* 7 (3): 657-662 MAR 2007

**P07-ACL-018 G. FRANCIUS, J. HEMMERLE, J.C. VOEGEL, P. SCHAAF, B. SENGER, V. BALL** : Anomalous thickness evolution of multilayer films made from poly-L-lysine and mixtures of hyaluronic acid and polystyrene sulfonate. *Langmuir* 23 (5): 2602-2607 FEB 27 2007

**P07-ACL-019 D. VOLODKIN, V. BALL, P. SCHAAF, J.C. VOEGEL, H. MOEWALD** : Complexation of phosphocholine liposomes with polylysine. Stabilization by surface coverage versus

aggregation. *Biochimica Et Biophysica Acta-Biomembranes* 1768 (2): 280-290 FEB 2007

**P07-ACL-020 A. PÉNICAUD, L. VALAT, A. DERRÉ, P. POULIN, C. ZAKRI, O. ROUBEAU, M. MAUGEY, P. MIAUDET, E. ANGLARET, P. PETIT, A. LOISEAU & S. ENOUZ** : Mild dissolution of carbon nanotubes: Composite carbon nanotube fibres from polyelectrolyte solutions. *Compos. Sci. Technol*, 67, 795-797 (2007)

**P07-ACL-021 L. JOURDAINE, Y. ARNTZ, B. SENGER, C. DEBRY, J.C. VOEGEL, P. SCHAAF, P. LAVALLE** : Multiple strata of exponentially growing polyelectrolyte multilayer films. *Macromolecules* 40 (2): 316-321 JAN 23 2007

**P07-ACL-022 M. IN, R. ZANA** : Phase behavior of gemini surfactants. *Journal Of Dispersion Science And Technology* 28 (1): 143-154 JAN 2007

**P07-ACL-023 V. SCIANNAMEA, J.M. CATALA, R. JEROME ET AL.** : Controlled radical polymerization of styrene mediated by the C-phenyl-N-tert-butyl nitron/AIBN pair : Kinetics and electron spin resonance analysis. *J. Polym. Sci. A Polymer Chemistry* 45(7) 1219-1235

**P07-ACL-024 M. BRINKMANN, D. ALDAKOV & F. CHANDEZON** : Fabrication of oriented and periodic hybrid nanostructures of regioregular poly(3-hexylthiophene) and CdSe nanocrystals by directional epitaxial crystallization. *Advanced Materials* sous presse (2007)

**P07-ACL-025 V. SCIANNAMEA, J.M. CATALA, R. JEROME et al.** : "Fast controlled radical polymerization of styrene mediated by oligomeric nitroxides formed in situ". *Macromolecular Rapid Communications*, 28 (2): 147-151 Jan 23 2007

**P07-ACL-026 J. BONET AVALOS, A. JOHNER & S. DIEZ ORRITTE** Analysis of polymer adsorption onto colloidal particles , *Europhys. Journal E*, 2007, 21, 305.

**P07-ACL-027 J.P. WITTMER, P. BECKRICH, F. CREVEL, C.C. HUANG, A. CAVALLO, T. KREER, H. MEYER**, Are polymer melts "ideal"? *Computer Phys. Commun.* 177, 146-9 (2007)

**P07-ACL-028 F. GERBER, G. WATON, M.P. KRAFFT & T.F. VANDAMME** : "Long lived microbubbles for oxygen delivery" *Art. Cells, Blood Subst. Biotechnol.*, 35, 119-124 (2007)

- P07-ACL-029 A. GONZALEZ-PEREZ, M. SCHMUTZ, G. WATON, M.J. ROMERO, M.P. KRAFFT** : "Isolated fluid polyhedral vesicles" *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 756-757 (2007)
- P07-ACL-030 F. GERBER, M.P. KRAFFT & T.F. VANDAMME** : "The detrimental effect of serum albumin on the re-spreading of a dipalmitoyl phosphatidylcholine Langmuir monolayer is counteracted by a fluorocarbon gas" *Biochim. Biophys. Acta - Biomembranes*, **1768**, 490-494 (2007)
- P07-ACL-031 F. GERBER, M.P. KRAFFT, T.F. VANDAMME, M. GOLDMANN, P. FONTAINE** : "Potential use of fluorocarbons in lung surfactant therapy" *Art. Cells, Blood Subst. Biotechnol.*, **35**, 211-220 (2007)
- P07-ACL-032 M.P. KRAFFT, J.G. RIESS** : "Perfluorocarbons, life sciences and biomedical uses" *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem.*, **45**, 1185-1198 (2007)
- P07-ACL-033 P. HUANG, J.X. ZHENG, S. LENG, R.M. VAN HORN, K.U. JEONG, Y. GUO, R.P. QUIRK, S.Z.D. CHENG, B. LOTZ, E.L. THOMAS & B.S. HSIAO** : Poly(ethylene oxide) crystal orientation changes in an inverse hexagonal cylindrical phase morphology constructed by a poly(ethylene oxide)-block-polystyrene diblock copolymer. *Macromolecules*, **40** (3), pp. 526-534 (2007).
- P07-ACL-034 F.X. SIMON, N.S. KHELFALLAH, M. SCHMUTZ, N. DIAZ & P.J. MESINI** : Formation of helical mesopores in organic polymer matrices. *J. Am. Chem. Soc.* **129** (13), 3788-3789 (2007)
- P07-ACL-035 F. CAMEREL, R. ZIESEL, B. DONNIO, C. BOURGOGNE, D. GUILLON, M. SCHMUTZ, C. IACOVITA & J.P. BUCHER** : Formation of gels and liquid crystals induced by Pt center dot center dot center dot Pt and pi-pi interactions in luminescent sigma-alkynyl platinum(II) terpyridine complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **6** (15), 2659-2662 (2007).
- P07-ACL-036 A. PEFFERKORN, M. MAALOU, Y. HAÏKEL & E. PEFFERKORN** Anisotropic crystal growth in aerosil/polymethylmethacrylate systems dispersed in dimethacrylate monomers. *J. Colloid and Interface Sci.* **311**, 45 – 51 (2007)
- P07-ACL-037 A. SCHNEIDER, C. PICART, B. SENGER, P. SCHAFF, J.C. VOEGEL, B. FRISCH** : Layer-by-Layer films from hyaluronan and amine modified hyaluronan. *Langmuir*, **23**, 2655-2662 (2007)
- P07-ACL-038 P. VALLAT, J.-P. LAMPS, F. SCHOSSELER, M. RAWISO, J.-M. CATALA** : Quasi controlled polymerization through a Nickel catalyst process of a functionalized thiophene monomer: kinetic studies and application to the synthesis of regioregular poly(thiophene-3-acetic acid). *Macromolecules*, **40**(7), 2600-2602 (2007)
- P07-ACL-039 P. VALLAT, J.-M. CATALA, M. RAWISO, F. SCHOSSELER** : Flexible conjugated polyelectrolyte solutions: a small angle scattering study. *Macromolecules*, **40**, 3779 (2007)
- P07-ACL-040 A. SEMENOV, A. CHARLOT, R. AUZELY-VELTY, M. RINAUDO** : Rheological properties of binary associating polymers. *Rheol Acta* (2007) **46**:541-568.
- P07-ACL-041 S. MANNEVILLE, A. COLIN, G. WATON, F. SCHOSSELER** : Wall slip, shear banding, and instability in the flow of a triblock copolymer micellar solution. *Phys. Rev. E*, accepté avril 2007
- P07-ACL-042 E. CHARRAULT, C. GAUTHIER, P. MARIE & R. SCHIRRE** "Physical aspects of the true friction coefficient of a solid polymeric surface". *J. Polymer Sci., Part B : Polymer Physics* (2007)
- P07-ACL-043 I.A.NYRKOVA, A.N.SEMENOV**: Dynamic scattering of semirigid macromolecules. *Phys. Rev. E* **76**, 011802 (2007)
- P07-ACL-044 C. VISWANATHAN, P. MÉSINI & J.M. GUENET** : Sheathing Polymer Gels Fibrils with Nanotubules. *Macromolecular Symp.*, 2007, sous presse
- P07-ACL-045 M. DUVAL & F. BOUE** : *Macromolécules*, accepté pour publication
- P07-ACL-046 P. BECKRICH, A. JOHNER, A.N. SEMENOV, S.P. OBUKHOV, H.C. BENOIT, J.P. WITTMER** : Intramolecular form factor in dense polymer systems: systematic deviations from the Debye formula, *Macromolecules*, **40**, 3805-3814 (2007)
- P07-ACL-047 A. PEFFERKORN, M. MAALOU, E. PEFFERKORN & Y. HAIKEL**: Polymer induced crystal organization of composite matrixes. *J. Dental Research* (sous presse)
- P07-ACL-048 J. P. WITTMER, H. MEYER, P. BECKRICH, A. CAVALLO, A. JOHNER, & J. BASCHNAGEL**: Intramolecular long-range correlations in polymer melts: The segmental size distribution and its moments. *Phys. Rev. E.*, **76**, 011803 (2007)



- P07-ACL-049 I.A.NYRKOVA, A.N.SEMENOV**, Correlation effects in dynamics of living polymers. accepted by Europhysics Letters (EPL), July 2007.
- P07-ACL-050 A.V. SUBBOTIN, A.N. SEMENOV**, Spatial self-organization of comb-like macromolecules. Polymer. Science, series A, 2007, accepted.
- P07-ACL-051 W. CAETANO, P.S. HADDAD, R. ITRI, D. SEVERINO, V.C. VIEIRA, M.S. BAPTISTA, A.P. SCHRODER, C.M.MARQUES** : “Photo-Induced Destruction of Giant Vesicles in Methylene Blue Solutions”, , Langmuir; (Research Article); (2007); 23(3); 1307-1314.
- P07-ACL-052 D. J. DURIAN, H. BIDEAUD, P. DURINGER, A. P. SCHRÖDER, AND C. M. MARQUES**: “Shape and Erosion of Pebbles”, , Physical Review E, (2007); 75, 021301.
- P07-ACL-053 V. BAULIN, C. MARQUES, F. THALMANN** : Collision induced spatial organization of microtubules. Biophys. Chemist. 128, 231- (2007)
- P07-ACL-054 M. JACQUIN, P. MULLER, G. LIZARRAGA, C. BAUER, H. COTTET ET O. THEODOLY** : Characterization of Amphiphilic Diblock Copolymers Synthesized by MADIX Polymerization Process. Macromolecules 40, 2672-2682 (2007)
- P07-ACL-055 M. JACQUIN, P. MULLER, R. CROOKS, H. COTTET & O. THEODOLY** : Controlling the Melting of Kinetically Frozen PBA-b-PAA Micelles via addition of surfactant. Langmuir -accepté
- P07-ACL-056 M. JACQUIN, P. MULLER, R. TALINGTING-PABALAN, H. COTTET, J.F. BERRET, T. FUTTERER AND O. THEODOLY** Chemical analysis and aqueous solution properties of Charged Amphiphilic Block Copolymers PBA-b-PAA synthesized by MADIX. Journal of Colloid and Interface Science. In Press, Accepted Manuscript, Available online 19 August 2007.
- P07-ACL-057 D. SARAZIN, M. SCHMUTZ, J.M. GUENET, A. PETITJEAN, J.M. LEHN** : Structure of Supramolecular Polymers Generated via Self-Assembly through Hydrogen Bonds Mol. Cryst. Liq. Cryst. 468, 187-201 (2007)
- P07-ACL-058 F. THALMANN AND J. FARAGO** Trotter derivation of algorithms for Brownian and Dissipative Particle Dynamics. Journal of Chemical Physics sous presse)
- P07-ACL-058 LEE, N.-K., JOHNER A., THALMANN F., COHEN-TANNOUDJI L., BEAUDRY J., BIBETTE J. AND MARQUES C.M** Ligand-Receptor interactions in chains of colloids: when reactions are limited by rotational diffusion Langmuir (sous presse)
- P07-ACL-058 B. MEURER & G. WEILL** : Spin diffusion coefficients measurements in glassy polymers. Failure of a simple scaling law. Macromolecular Chemistry and Physics (accepté)
- P07-ACL-059 S. PETER, H. MEYER, J. BASCHNAGEL, R. SEEMANN**, Slow dynamics and glass transition in simulated free-standing polymer films: a possible relation between global and local glass transition temperatures, J. Phys.: Condens. Matter 19, 205119 (11pp) (2007).
- P07-ACL-060 D. ZHANG AND H. MEYER**, Molecular Dynamics Study of Polymer Crystallization in the Presence of Colloidal Particles, J. Polym. Sci.: Part B 45, 2161-6 (2007).
- P07-ACL-061 T. VETTOREL, H. MEYER, J. BASCHNAGEL, M. FUCHS**, *Structural Properties of Crystallizable Polymer Melts: Intrachain and Interchain Correlation Functions*, Phys. Rev. E 75, 041801 (14pp) (2007).
- P07-ACL-062 I. ERUKHIMOVICH & A. JOHNER** : Helical, angular and radial ordering in narrow capillaries. *EPL* 79 56004 (6pp) 2007
- P07-ACL-063 N..K. LEE, A. JOHNER, F. THALMANN, LAETIA COHEN-TANNOUDJI, E. BERTRAND, J. BAUDRY, J. BIBETTE, C.M. MARQUES** : Ligand-receptor interactions in chains of colloids: when reactions are limited by rotational diffusion. Langmuir (2007) accepted for publication
- P07-ACL-064 A. GONZALEZ-PEREZ, C. CONTAL, M.P. KRAFFT** : Experimental evidence for a surface concentration-dependent mechanism of formation of hemimicelles in Langmuir monolayers of semi-fluorinated alkanes" *Soft Matter*, 3, 191-193 (2007).
- P07-ACL-065 M. BRINKMANN, D. ALDAKOV AND F. CHANDEZON** Fabrication of oriented and periodic hybrid nanostructures of regioregular poly(3-hexylthiophene) and CdSe nanocrystals by directional epitaxial solidification. *Advanced Materials*, 2007, in press
- P07-ACL-066 M. BRINKMANN** Directional epitaxial crystallization and tentative crystal structure of poly(9,9'-di-n-octyl-2,7-fluorene) *Macromolecules*, 2007, in press

**P07-ACL-067 O. HENRICH, A.M. PUERTAS, M. SPERL, J. BASCHNAGEL, M. FUCHS** : Bond formation and slow heterogeneous dynamics in adhesive spheres with long-ranged repulsion: Quantitative test of mode coupling theory, Phys. Rev. E., accepted.

**P07-ACL-068F. EURICH, A. KARATCHENTSEV, J. BASCHNAGEL, W. DIETERICH, P. MAASS** : Soft Particle Model for Block Copolymers, J. Chem. Phys., accepted

**P07-OS-001 E. PEFFERKORN** : Polymer dynamics at solid-liquid interfaces. In "Surfactants science series", volume 137, 533-563 (2007)

**P07-OS-002 Y. FRERE & L. DANICHER** : Microencapsulation : de la Science aux Technologies. Lavoisier Editions (2007)

**P07-OS-003 N. JESSEL, P. LAVALLE, V. BALL, J. OGIER, B. SENGER, C. PICART, P. SCHAAF, J.-C. VOEGEL AND G. DECHER** : Polyelectrolyte Multilayer Films – A General Approach to (Bio)-Functional Coatings. In "Macromolecular Engineering", Y. Gnanou, L. Leibler and K. Matyjaszewski Eds. Wiley VCH, (2007)

**P07-OS-004 M.P. KRAFFT, J.G. RIESS** : "Perfluorochemical-based oxygen therapeutics, contrast agents, and beyond" in Advances in Fluorine Science: Fluorine and Health., A. Tressaud, G. Haufe (ed), Elsevier, Amsterdam, In press (2007).

**P07-OS-005 B. BOUTEVIN, C. BOYER, G. DAVID, P.-J. LUTZ** : Synthesis of Macromonomers and Telechelic Oligomers by Living Polymerizations. In Macromolecular Engineering, (Y. Gnanou, L. Leibler, K. Matyjaszewski, Eds). Wiley VCH (2007),

**P07-OS-006 T. CHARITAT, S. LECUYER & J. DAILLANT** Fluctuations de membranes : étude par diffusion de rayonnement. Collection SFN 8, 115-139 (2007).

**P07-OS-007 J.F. LEGRAND** : "Réflectométrie de neutrons et de rayons X rasants". In NANO3 Les Nanosciences : Nanobiotechnologies et Nanobiologie. Ed. M. Lahmani, P. Boisseau, P. Houdy, BELIN, Paris 2007



## **BREVETS**

P03-BRV-001 J.M. CATALA

Procédé de polymérisation radicalaire réalisé en présence de composés disulfures  
Rhodia Chimie Fr 2829137 publication le 07/03/2003

P03-BRV-002 A. BALLAND-LONGEAU, M. CALONNE, F. JOUSSE & J.M. CATALA

Procédé de préparation de poly(alpha-méthylstyrène)  
Commissariat à l'énergie atomique B 14208.3.3/FG YD 175

P03-BRV-003 Y. FRERE & L. DANICHER

Capsules composites biocompatibles  
Brevet CNRS-FIST, demande PCT déposée le 27 mars 2003 sous le n°WOFR03000975

P03-BRV-004 : C. GAUTHIER & R. SCHIRRER

Principe de mesure d'effort développé lors de la réalisation du dispositif micro-visio-scratch : «Dispositif capteur, dispositifs de mesure et dispositif d'analyse incorporant un tel capteur»  
Demande PCT/FR03/04466 du brevet n°0116580 Mars 2003 (brevet déposé en décembre 2001)

P03-BRV-004 Y. FRERE & L. DANICHER

Capsules composites complexantes  
Brevet CNRS-FIST, demande PCT déposée le 22 avril 2003 sous le n°WOFR0301246  
Brevet n° WO 03 090921

P03-BRV-005 Y. FRERE, L. DANICHER & A. BELCOURT

Vecteur pour administration par voie orale.  
Brevet CNRS-FIST, demande déposée le 23 avril 2003 sous le n°FR 03 04976  
Brevet n° FR 2 854 072

P03-BRV-006 A. LE CALVE, L. DANICHER, Y. FRERE, C. PRUD'HOMME & F. TOURAUD

Procédé de préparation de particules de polyamide, ou de polyuréthane, ou de polyester, ou de polyurée par polycondensation interfaciale dans une émulsion avec application d'ultrasons.  
RHODIA, demande PCT déposée le 15 mai 2003 sous le n° WOFR0301475  
Brevet n° WO 03 09 7228

P04-BRV-001 Y. FRERE, L. DANICHER & A BELCOURT

Vecteur pour administration par voie orale.  
Brevet CNRS-FIST, déposé le 22 avril 2004 sous le n°WOFR2004000974  
Brevet n° WO 2004 096172

P04-BRV-002 J.M. CATALA

Radical polymerisation method performed in the presence of disulfide compounds  
Brevet Rhodia US2004204553

P04-BRV-003 N. FA, C.M. MARQUES & A.S. SCHRÖDER

Rupture contrôlée de liposomes furtifs.  
PCT/FR2004/002435

P04-BRV-004 : M.P. KRAFFT, T.F. VANDAMME, F. GERBER, O. SHIBATA

Lung surfactant supplements  
US 60/563,690 (April 19, 2004) PCT/IB2005/001020

P04-BRV-005 G. DECHER & Sh. ONO

Layer architectures which include multilayer film(s) assembled by H-bonding interactions, selfstanding thin films obtained from the layer architectures, and their production methods and applications  
C.N.R.S. and Mitsui Chemicals Inc. - Japanese Appl. No.: 2004-333876

**Licence de d'exploitation et de savoir-faire n°L04113 signée entre le CNRS et AKILOG (Société d'instrumentation de Besançon) Octobre 2004 et Premier client du dispositif expérimental développé au laboratoire commercialisé par AKILOG : ATOFINA (livraison printemps 2005)**

P05-BRV-002 M. BRINKMANN, J.C. WITTMANN  
Procédé de préparation d'une surface polymère orientée et nanostructurée  
Brevet n° 0509930 déposé à l'INPI le 29/09/05

P06-BRV 001 Y. FRERE, L. DANICHER, M. MEJRI  
« Procédé de greffage de capsules composites »  
CNRS ; demande déposée le 20 février 2006 sous le n° FR 06 01467

P06-BRV-002 Y. FRERE, L. DANICHER, M. MEJRI  
« Procédé de synthèse de capsules submicroniques et utilisations des dites capsules »  
CNRS ; demande déposée le 5 mai 2006 sous le n° FR0604045

P06-BRV-003 G. DECHER, O. FELIX, B. SAULNIER, A. IZQUIERDO, P. SCHAAF,  
J.C. VOEGEL, N. JESSEL & V. BALL  
Méthode de construction de matériaux vivants fonctionnels, matériaux obtenus et applications  
CNRS FR 06/04358

P07-BRV-001 C. MARQUES, A. SCHRÖDER, N. F  
« Rupture Contrôlée de Liposomes Furtifs »  
référence PCT/FR04/02435, date de publication : 2005-04-07 (n° WO 2005/030170).

## CONFERENCES INVITEES ET COMMUNICATIONS ORALES A DES COLLOQUES ET CONGRES

[CI] Conférence invitée

[CO] Communication orale

### 2003

1. **V. BALL, M. MICHEL, J.C. VOGEL and P. SCHAAF:** *Control of the nucleation - crystal growth kinetics and crystal morphology in solution, at solid-liquid interfaces and in giant liposomes.* Nanocapsules with functionalized surface and walls. Bremen, Allemagne, 18-25/7/03 - [CI]
2. **J. BASCHNAGEL:** *Computer simulation of Structural relation in Spatially confined glass-forming systems.* 2nd International Workshop on Dynamics in Confinement, Grenoble, 22-25/01/2003 - Chairman
3. **J. BASCHNAGEL:** 7e Journées Thématiques de Chimie Théorique Macromolécules : Quelques Aspects Théoriques, Marseille, 31/03-1/04/2005 - [CI]
4. **J. BASCHNAGEL:** 5th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Lille, 7-13/07/2005 - [CI]
5. **J. BASCHNAGEL:** CECAM Workshop Simulating deformed glasses and melts: from simple liquids to polymers, Lyon, 12-14/09/2005 - [CI]
6. **F. BOULMEDAIS :** "Formation of multilayers from mixed polyelectrolyte solutions: a way to engineer films with desired properties and secondary structure". 10th European Conference on the Spectroscopy of Biological Molecules (Szeged, Hongrie), septembre 2003 (CO)
7. **S. BRAYMAND, R. SCHIRRER and Ch. FOND:** *Champs de déformations microscopiques.* DEPOS, Saint Prix (Paris), 25-28/03/03 - [CO]
8. **M. BRINKMANN, J.F. MOULIN, C. CHAUMONT and F. BISCARINI:** *Controlling the structure and morphology in thin films of molecular materials by using specific substrates: Alq3 onto passivated Si(100) and oriented PTFE.* Réunion Projet Eurofet, Bayreuth, Allemagne, 12-14/03/03 [CO]
9. **M. BRINKMANN, M. SCHEER, L. ZUPPIROLI, A. ANVER, J.C. WITTMANN, B. LOTZ and A. THIERRY:** *Structure and morphology in oriented pentacene and tetracene thin films onto friction transferred PTFE.* EUROFET Meeting, Thurnau (Bayreuth), Allemagne, 12-14/03/03 - [CO]
10. **M.R. CAPUTO and J. SELB:** *Copolymérisation micellaire : influence du tensioactif.* 6e Colloque Franco-Roumain sur les Polymères, Rouen, 8-10/09/2003 - [CO]
11. **A. CHATEAUMINOIS, M.-C. BAEITTO-DUBOURG, C. GAUTHIER and C. CRETON:** *Compréhension de la durabilité d'interfaces polymères/polymères sous sollicitations tribologiques : relations avec la physico-chimie interfaciale, les propriétés mécaniques de la couche mince (10-10m) et du substrat.* interfaces et conception de nouveaux matériaux Colloque de clôture de l'ACI " Surfaces", Paris, septembre 2003 - [CO]
12. **G. DECHER:** *Funktionelle Oberflächen à la carte : Polyelectrolyt-Multischichten für biologische Anwendungen.* BMBF Symposium Nanobio-technologie Biotechnica, Hannover, Allemagne, 7-8/10/2003 - [CI] (plénière)
13. **G. DECHER:** *Interfaçage macromoléculaire en couches minces : Généralités et applications en science de matériaux.* Journées Polymères Conducteurs, Dourdan, 15-19/09/2003 - [CI]
14. **G. DECHER:** *Layer-by-layer assembly: Coatings à la carte.* 226th ACS National Meeting. PMSE/Symposium on Smart Nano-Assemblies, New York, USA, 5-11/09/2003 - [CI]
15. **G. DECHER:** *Layer-by-Layer Assembly of Nanocomposite (Bio)Functional Materials - From Science to Technology.* EU - China Workshop on Multifunctional Materials by Design, Bologna, Italy, 21-23/10/2003 - [CI]
16. **G. DECHER:** *Polyelectrolyte multilayer-engineered surfaces.* 225th ACS National Meeting. POLY / Symposium on "Polymeric Surface Modification: Biomedical Applications", New Orleans, USA, 22-27/03/2003 - [CI] (plénière)
17. **G. DECHER:** *Polyelectrolyte Multilayers: An Overview.* Biosurf V "Functional Polymeric Surfaces in Biotechnology", Zürich, Switzerland, 25-26/09/2003 - [CI]

18. **G. DECHER**: *Structure and dynamics in polyelectrolyte multilayer films*. 225th ACS National Meeting. POLY / Symposium on "Polymeric Surface Modification: Biomedical Applications", New Orleans, USA, 22-27/03/2003 - [CI]
19. **G. DECHER**: *Surfaces à la Carte : Layer-by-Layer Deposition for Biological Applications*. Joint Meeting of the European Societies of Physical Chemistry on "Nanopatterns and Nanostructures at the Interfaces", Mulhouse, 12-15/10/2003 - [CI] (plénière)
- I. DEMIRCI, C. GAUTHIER and R. SCHIRRER**: *Scratching of polymeric coatings: experimental study and mechanical analysis*. Computational and Experimental Methods Volume 7 Proceedings of Surface Treatment, 2003, p. 31-40. ISBN 1-85312-962-3, 11-13/03/2003, Crète, - Computational and Experimental Methods Volume 7, 2003, p. 31-40. ISBN 1-85312-962-3 [CO]
20. **I. DEMIRCI, Ch. GAUTHIER and R. SCHIRRER**: *Experimental study and analysis of cracking of coated polymeric surfaces during scratching*. Deformation yield and fracture of polymers, Cambridge, UK, 7-10/4/03 - Proceedings Ed. IOM Communications p163-166 ISBN 1-6125-158-0 [CO]
21. **I. DEMIRCI, Ch. GAUTHIER and R. SCHIRRER**: *Mode d'action et endommagement d'un vernis anti-rayure*. DEPOS XVIII, Saint Prix, France, 25-28/03/03 - [CO]
22. **I. DEMIRCI, Ch. GAUTHIER and R. SCHIRRER**: *Scratching of polymeric coating: experimental study and mechanical analysis*. Surface Treatment 2003, Crète Grèce, 11-13/3/03 [CO]
23. **I. DEMIRCI, Ch. GAUTHIER, R. SCHIRRER et al.**: *Endommagement de vernis anti-rouille*. Mécanique - Physique des Surfaces de Polymères Solides, St Germain du Mont d'Or, 26-28/11/2003 - [CO]
24. **O. FELIX**: *Scanning Near Field optical Microscope (SNOM)*. "Les nouvelles microscopies - quoi de neuf à Strasbourg" Journée organisée par le consortium des microscopies de Strasbourg, Strasbourg, 7/03/03 - [CI]
25. **Ch. FOND and R. SCHIRRER**: *Compliant rubber Domains in rigid polymer matrix: some shape and orientation factors related to cavitation and plastic dissipation*. Euro-China Processing and Properties of Reinforced Polymers., Nancy, June 2004 - [CO]
26. **Ch. FOND and R. SCHIRRER**: *Renforcement des Polymères – Mécanismes et Modélisations de la cavitation*. Stage pédagogique du GFP « Physique des polymères à l'état solide », Lyon, Octobre 2004 - [CI]
27. **Ch. FOND** : *Le renfort au choc par des inclusions d'élastomère : quelques informations par la micromécanique*", CFM 2003 16<sup>ème</sup> congrès français de mécanique : 1-5 sept. 2003, Nice (CI).
28. **Ch. GAUTHIER, I. DEMIRCI et al.**: *Fragmentation de films minces (10-100 µm) sous sollicitation tribologique*. Mécanique - Physique des Surfaces de Polymères Solides, St Germain du Mont d'Or, 26-28/11/2003 - [CO]
29. **Ch. GAUTHIER, I. DEMIRCI and R. SCHIRRER**: *Tenue d'un vernis anti-rouille*. CFM 2003, Nice, 1-5/9/2003 - [CO]
- Ch. GAUTHIER, H. PELLETIER, V. ARTAUD et al.** : *Caractérisation mécanique de vernis de peinture*. Mécanique - Physique des Surfaces de Polymères Solides, St Germain du Mont d'Or, 26-28/11/2003 - [CO]
30. **Ch. GAUTHIER and R. SCHIRRER**: *Contacts viscoélastiques viscoplastiques : expérience et analyse*. JSFP 2003, Nancy, 15-16/05/2003 - [CO]
31. **Ch. GAUTHIER and R. SCHIRRER**: *Fluage et recouvrance dans un contact : expérience et analyse*. DEPOS 18ème Colloque sur la Déformation Plastique des Polymères Solides, Saint-Prix, 25-28/03/2003 - [CO]
32. **Ch. GAUTHIER and R. SCHIRRER**: *Relation rugosité frottement*. Mécanique - Physique des Surfaces de Polymères Solides, St Germain du Mont d'Or, 26-28/11/2003 - [CO]
33. **J.M. GUENET**: *Polymer nanowires with encapsulated magnetic self-assembled filaments*. Polymer in XXI Century, Kiev, 27-30/10/2003 - [CI]
34. **J.M. GUENET, S. EL HASRI and B. RAY**: *Effect of polymer tactility on the molecular structure of polyelectrolyte/surfactants stoichio-metric complexes in solutions and gels*. Physics of Liquid Matter: modern problems, Kiev, Russie, 11-12/9/2003 - [CI]
35. **Y. HOLL**: *Recent results and perspectives on some aspects of flim formation mechanisms: drying, coalescence and distribution of additives*. Magnetic resonance imaging of wood and its interface with glue, coatings and air, Guildford (UK), 28/01/ - [CI]

36. **Y. HOLL, F. BELAROU** and **Y. GROHENS**: *Film formation from polymer colloids: recent developments and perspectives*. 11th International Conference on Surface and Colloid Science, Iguassu Falls, Brésil, 15-19/09/2003 - [CI]
37. **A. JOHNER**: *Polymères denses à deux dimensions*. Journées de Physique Statistique, Paris, 30-31/01/2003 - [CO]
38. **A. JOHNER**: *Charge-correlation effect in polyampholytes* - WE-Heraeus-Seminar New Approaches and Perspectives in Polymer Physics, Bad Honnef, Allemagne, 28-30/04/2003 - [CO]
39. **M.P. KRAFFT**: *Fluorinated vesicles made from phospholipids and semifluorinated alkanes. Design, structure and properties*. Self-Assembly in Surfactant Systems, Londres, 15/04/2003 - [CI]
40. **M.P. KRAFFT**: *Highly stable, low-sized fluorocarbon emulsions with fluorocarbon/hydrocarbon diblocks as interfacial film reinforcers. Preliminary evaluation as oxygen carriers*. IX Intl. Symposium on Blood Substitutes (9-ISBS), Tokyo, Japon, 2-5/3/2003 - [CI]
- M.P. KRAFFT**: *Semi-fluorinated alkanes as stabilizing agents of fluorocarbon emulsions*. Keio University International Symposia for life science and medicine. Research and development of artificial oxygen carriers, Tokyo, Japon, 28/2-1/3/2003 - [CI]
41. **M.P. KRAFFT, G. ZHANG, M. MAALOU** and **P. MULLER**: *Surface micelles from semifluorinated alkanes*. 17th Conf. Europ. Colloid Interface Society (ECIS), Florence, Italie, septembre 2003 - [CO]
42. **P. KUJAWA, A. AUDIBERT-HAYET, J. SELB** and **F. CANDAU**: *Propriétés rhéologiques de polyélectrolytes associatifs à "multistickers" en régime semi-dilué*. 38e Colloque du Groupe Français de Rhéologie (Rhéologie et Physicochimie des produits formulés), Brest, 15-17/10/2003 - [CO]
43. **S. LAFAYE, Ch. GAUTHIER** and **R. SCHIRRER**: *Relation entre frottement vrai local et mécanique du contact*. DEPOS 18ème Colloque sur la Déformation Plastique des Polymères Solides, Saint-Prix, 25-28/03/2003 - [CO]
44. **S. LAFAYE, C. GAUTHIER** and **R. SCHIRRER** "The true friction coefficient of polymers as a function of the strain level near the contact surface." Proceedings of the 12th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers, 7-10 April 2003, Churchill College Cambridge p.309-312. Ed. IOM Communications ISBN 1-6125-158-0
45. **M. LEJEUNE, C. JEUNESSE, F. PERUCH, P.J. LUTZ** and **D. MATT**: *Propriétés complexantes de phosphacalixarenes*. JEPO 31 : Phospha-calix[4]arenes : positionnement d'entités organo-métalliques dans un espace confiné, Bouvine (Lille), 22-26/09/2003 - [CO]
46. **B. LOTZ**: *Analysis and observation of polymer crystal structures at the stem level. Implications regarding polymer crystallization processes*. Congrès Annuel American Physical Society, Austin (Texas), USA, 3-7/3/2003 - [CI]
47. **B. LOTZ**: *Isotactic Polypropylene Crystal Structures: a tale of nightmares, frustration and beauty*. Centenario della Nascita di Giulio Natta Italian Academy of Sciences, Rome, 12-13/3/2003 - [CI]
48. **P.J. LUTZ**: *Nanostructured Macromonomer Based Hydrogels Designed for Biomedical Applications (Conférence plénière)*. 5th Gel Symposium ISSP International Workshop, Polymer Gels, Fundamentals and Nano-fabrications, Tokyo, Japon, 17-21/11/2003 - [CI] (plénière)
49. **P.J. LUTZ**: *New trends in gel synthesis*. Mini Workshop gel Symposium 2003, Tokyo, Japon, 2/11/2003 - [CI]
50. **P.J. LUTZ, A. ALEXANDRE, K. BOUDJEMA, J. CINQUALBRE, D. JAECK, D. LUX** and **F. ISEL**: *Poly(ethylene oxide) based hydrogels designed for artificial organs*. 2003 Fall National ACS Meeting, New York, USA, 7-12/9/2003 - [CO]
- P.J. LUTZ, A. ALEXANDRE, J. CINQUALBRE** and **L. RICHERT**: *Polyethylene oxide macro-monomer based hydrogels as a template for the culture of hepatocytes*. in melts at interfaces 2nd Internat. Symposium on Reactive polymers in inhomogeneous systems, Dresden, Allemagne, 28/9-1/10/03 - [CI]
51. **P.J. LUTZ, J. HOFFSTETTER, E. GIEBELER** and **R. PETER**: *Functionalization of Living Polymers via Ethoxysilane based Compounds: Synthesis and Interaction with Silica Particles*. International Symposium on Ionic Polymerization, Boston, USA, 30/06/06-04/07/2003 - [CI]



52. **P.J. LUTZ, J.F. LAHITTE, F. PERUCH and F. ISEL:** *Macromonomers and Coordination Polymerization.* European Conference on Stereo-specific Polymerization and Stereoregular Polymers, Milan, 8-13/6/2003 - [CO]
53. **P.J. LUTZ, J.F. LAHITTE, F. PERUCH and F. ISEL:** *Macromonomers and Coordination Polymerization.* Advances in Polyolefins 2003, Sonoma, Californie, USA, 5-8/10/2003 - [CI]
54. **P.J. LUTZ, J.F. LAHITTE, F. PERUCH and F. ISEL:** *Macromonomers as well defined intermediates in coordination polymerization.* Colloque sur les Macromolécules, Fribourg, 27/2-1/3/2003 - [CI]
55. **P.J. LUTZ, J.F. LAHITTE, F. PERUCH and J. KRESS:** *Branching in poly(ethylene)'s via Versipol catalysts and macromonomers.* 2003 Fall National ACS Meeting, New York, USA, 7-12/9/2003 - [CI]
56. **P.J. LUTZ, F. PELASCINI, S. PLENTZ-MENEGHETTI, J. KRESS and F. PERUCH:** *Multidentate nitrogen chelating ligands complexed with Palladium or Iron designed for the polymerization of ethylene.* APME-5 Conference "Advanced Polymers via Macro-molecular Engineering", Montreal, Canada, 21-26/06/2003 - [CI]
57. **C. MATHIS:** *Greffage de chaînes polymères sur le fullérène C60 du mécanisme aux matériaux.* Colloque conjoint SQP-GFP-CERSIM /Ve Colloque Franco-Québécois, Québec, Canada, 31/05-04/06/2003 - [CO]
58. **C. MATHIS, F. AUDOUIN and R. NUFFER:** *Controlling the number of arms of polymer stars with a fullerene C60 core.* 6th Biennial International Workshop "Fullerens and Atomic Clusters", Saint Petersburg, Russia, 30/6-4/7/2003 - [CO]
59. **C. MATHIS, R. KLEMENT, D. VOULGARIS and P. PETIT:** *Using polymers and copolymers for purification and functionalization of carbon nanotubes.* E-MRS 2003 Spring Meeting, Strasbourg, 10-13/06/2003 - [CI]
- C. MATHIS, B. SCHMALTZ and M. BRINKMANN:** *Spatial Organization of Fullerene C60 in a Polymeric Matrix.* Molecular and Supramolecular Chemistry of Fullerenes 203rd ECS Meeting, Paris, 27/04-2/05/2003 - [CI]
60. **Ph. MESINI:** *Oligoamides de taille contrôlée comme nouveaux organogélateurs.* Congrès conjoint Société Québécoise de Polymères/Groupe Français des polymères, Québec 31 Mai-4 Juin 2003 (CI)
61. **H. MEYER:** *Aspects of polymer crystallization.* CECAM Workshop on Crystal-Melt Interfaces, Lyon, 23-25/06/2003 - [CO]
62. **H. MEYER:** *MD Simulation of Structure Formation in Polymer Melts.* 298 WE-Heraeus Seminar "New Approaches and Perspectives in Polymer Science", Bad Honnef, Allemagne, 28-30/4/2003 - [CO]
63. **H. MEYER:** *Simulation of Polymer Crystallization.* Frühjahrstagung de DPG, Dresden, Allemagne, 24-28/03/2003 - [CI]
64. **F. PERUCH, F. PELASCINI, P.J. LUTZ, M. WESOLEK and J. KRESS:** *Polymerization of norbornene with CoCl<sub>2</sub> and pyridine bisimine cobalt complexes associated to MAO.* European Conference on Stereospecific Polymerization and Stereoregular Polymers, Milan (Italie), 8-12/6/2003 - [CO]
65. **F. PERUCH, S. PLENTZ-MENEGHETTI, J.F. LAHITTE, J. KRESS and P.J. LUTZ:** *Les métaux de transition : outils performants pour la synthèse de polymères à architecture complexe.* JEPO 31, Bouvines, 21-26/09/2003 - [CI]
66. **P. PETIT, J. CAMBEDOUZOU, V. PICHOT, S. ROLS, P. LAUNOIS, H. KATAURA and R. ALMAIRAC:** *Etude structurale des nanotubes "peapods" par diffraction des rayons X.* Nano-Lyon GDR Nanotubes, Lyon, 6-9/10/2003 - [CO]
67. **P. PETIT, A. MERLEN, P. TOULEMONDE, A. AOUIZERAT, A. SAN MIGUEL, N. BENDIAB, J.-L. SAUVAJOL and G. MONTAGNAC:** *Nanotubes de carbone dopes sous pression: effet du milieu transmetteur de pression.* Nano-Lyon GDR Nanotubes, Lyon, 6-9/10/2003 - [CO]
68. **M. RAWISO:** *SAXS and SANS studies of hydrophobic polyelectrolytes.* GRC on Ion-Containing Polymers, Mount Holyoke College (MA, USA), 13-18/07/2003 - [CI]
69. **P. SCHAFF and J.-C. VOEGEL:** *Multilayered polyelectrolyte film buildup as biomaterial coating: physico-chemical properties and surface functionalization.* Gordon Conference "Organic Thin Films", Il Ciocco, Italie, 18-23/05/2003 - [CI]

70. **R. SCHIRRER:** *Mécanismes d'endommagement et de rupture des polymères vitreux renforcés au choc par des particules d'élastomère.* Colloque SF2M, Ecole Centrale de Lyon, 16-17/10/2003 - [CI]
71. **R. SCHIRRER, J.L. BUCAILLE, Ch. GAUTHIER and E. FELDER:** *Influence du durcissement sur la formation des bourrelets et la forme des contacts dans les essais de rayure : expérience et modélisation numérique.* Mécanique - Physique des Surfaces de Polymères Solides, St Germain du Mont d'Or, 26-28/11/2003 - [CO]
72. **B. SCHMALTZ, M. BRINKMANN and C. MATHIS:** *Organisation spatiale de fullerènes dans une matrice copolymère.* JEPO 31, Lille, 21-26/09/2003 - [CO]
73. **M. SCHMUTZ:** *Quelques artefacts liés à la cryofracture.* Les artefacts en microscopie électronique en transmission (Ecole Centrale Lyon), Lyon, 20-21/11/2003 - [CI]
74. **L. SCODELLARO, Ch. GAUTHIER, R. SCHIRRER and et al. :** *Influence des propriétés de la matrice sur le comportement à la rayure de réseaux epoxy-amine.* Mécanique - Physique des Surfaces de Polymères Solides, St Germain du Mont d'Or, 26-28/11/2003 - [CO]
75. **A. SEMENOV:** *Collective dynamics of block-copolymers.* CECAM-SIMU workshop "Mesoscopic Modelling of Polymer Dynamics", Lyon, 03-05/02/2003 - [CI]
76. **A. SEMENOV and I. NYRKOVA:** *Hierarchical Self-Assembly in Chiral Systems.* 298. WE-Heraeus-Seminar New Approaches and Perspectives in Polymer Physics, Bad Honnef, Allemagne, 28-30/04/2003 - [CI]
77. **A. SEMENOV and I. NYRKOVA:** *Hierarchical structures, fibrils and globules in heteropolymer systems.* International conference "Physics Meets Biology", San-Sebastien, Espagne, 25-29/6/2003 - [CI]
78. **A. THIERRY:** *Ordered thin films: Some crystallographic problems.* EUROFET-TMR Meeting, Varenna, Italie, 27-28/09/2003 - [CO]
79. **A. THIERRY, M. CAMPIONE and A. SASSELA:** *Thiophene Films ordered via epitaxy.* EUROFET-TMR Meeting, Thurnau, Allemagne, 12-14/03/2003 - [CO]
80. **A. THIERRY, B. LOTZ, V. de COSTA, J. LE MOIGNE, M. CAMPIONE, A. BORGHESI, A. SASSELA, H. PLANK and R. RESEL:** *Organisation, structure and morphology of organic thin films via electron microscopy.* E-MRS 2003 Spring Meeting, Strasbourg, 10-13/6/2003 - [CI]
81. **A. THIERRY, J.C. WITTMANN and B. LOTZ:** *Etude structurale et morphologique de matériaux polymères par microscopies.* Journées "Microscopies des Polymères" Récamia, Saint Étienne, 20/11/2003 - [CI]
82. **Th. VETTOREL, H. MEYER and J. BASCHNAGEL:** *Simulations numériques pour l'étude de la cristallisation des polymères.* ESPCI Journées de la Physique Statistique, Paris, 30-31/1/2003 - [CO]
83. **J.M. WIDMAIER and J.M. CHENAL:** *Investigation of miscibility in interpenetrated systems of polyurethane and polystyrene obtained at room temperature.* 8th Pacific Polymer Conference, Bangkok, Thaïlande, 24-27-11/2003 - [CI]
84. **J. WITTMER:** *Slithering Snake Dynamics of Polymer Melts revisited: A Numerical Test of the Activated Reptation Hypothesis.* CECAM Workshop on Mesoscopic Modelling of Polymer Dynamics, Lyon, 03/02/2003 - [CO]
85. **R. ZANA:** *Dynamics of self-assembling systems: micelles and vesicles from surfactants amphiphilic block copolymers.* ESF EURESCO Conferences, Molecular Liquids, Lucca (Pise), Italie, 5-10/9/2003 - [CI]
- R. ZANA, B. BALES, M. BENRRAOU, Y. TALMON and J. SCHMIDT:** *Anionic surfactants with tetraalkylammonium counterions: partial phase-behavior and self association in aqueous solution.* 11th International Conference on Surface and Colloid Science IACIS, Iguassu, Brésil, 15-19/9/2003 - [CI]

## 2004

86. **V. ARBEZ-GINDRE, J. SELB, F. CANDAU, J. COMBET and M. RAWISO:** *Rayleigh instabilities of latex particles formed by hydrophobic polyelectrolytes.* IUPAC MACRO 2004, Paris (France), 04-09/07/2004 - [CO]
87. **V. ARBEZ-GINDRE, J. SELB, F. CANDAU, J. COMBET and M. RAWISO:** *Stabilité de latex constitués de polyélectrolytes hydrophobes.* Colloque annuel du GDR Assemblages des Molécules Végétales, Draveil (France), 01-03/12/2004 - [CO]
88. **J. BASCHNAGEL:** *Monte Carlo simulation of coarse-grained polymer models.* NIC Winter School on Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers and to Proteins, Bonn, Allemagne, 29/02-6/03/2004 - [CI]
89. **J. BASCHNAGEL:** *Molecular dynamics study of the glass transition in thin polymer films* ACS conference on Molecular Modeling

of Macromolecules, Hilton Head Island, USA, 17-20/03/2004 - [CI]

90. **J. BASCHNAGEL:** *Computer simulation study of polymer adsorption onto flat surfaces.* SUPERNET ESF Conference on Experimental and Theoretical Investigation and of Complex Polymer Structures, Bled, Slovenie, 9-16/05/2004 -[CI]

91. **J. BASCHNAGEL:** *MD simulation of glass-forming polymer melts: modeling approach, mode-coupling theory, and dynamic heterogeneities* - Workshop on Statistical Physics of Non-Equilibrium and Disordered Systems, Nancy, 26-28/05/2004 - [CI]

92. **J. BASCHNAGEL** : *Monte Carlo simulations of coarse-grained polymer models* . NIC Winter School on « Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins », February 29-March 6, 2004 at Bonn (Germany). (CI).

93. **F. BOUÉ, J. COMBET and M. RAWISO:** *Anneaux neutres et chargés.* Diffusion de neutrons aux petits angles et polymères, conférences en l'honneur de J-P. Cotton, Saclay (France), 21/01/2005 – [CI]

94. **M. BRINKMANN:** *Isomorphism and isomerism of Alq<sub>3</sub> compounds.* Mid-Term Meeting RTN EUROFET, Strasbourg, Octobre 2004 - [CI]

95. **M. BRINKMANN, F. BISCARINI, J.F. MOULIN, N. MASCIOCCHI and J.C. WITTMANN:** *Polymorphism and growth of tris(8-hydroxyquinoline) Aluminium III.* Workshop on Creative basic Research "Basic Properties and secrets of Alq<sub>3</sub> as an OLED material", Riken, Tokyo, Japon, 21-22/09/2004 - [CI]

96. **M. BRINKMANN and S. PRATONTEP:** *Mastering nucleation and growth of organic semiconductors on polymeric and inorganic dielectrics.* GRC Gordon Conférence Organique Structures and Properties, Les Diablerets, Suisse, 10-15/10/2004 - [CI]

97. **M. BRINKMANN and S. PRATONTEP:** *Thermodynamics and kinetics of organic thin film growth.* Materials OEWS'04 Winterschool on organic electronics, thin films, charge transport and devices, Planneralm, Autriche, 6-12/3/2004 - [CI]

98. **Th. CHARITAT:** *Fluctuations of a single bilayer: a specular and off-specular reflectivity study.* XX Congress of International Union of Crystallography, Florence, Italie, Aout 2004 - [CI]

99. **Th. CHARITAT:** *Fluctuations of a single floating bilayer; a specular and off-*

*specular study.* Soft Matter Days Kerkrade, Julich, Allemagne, Novembre 2004 - [CO]

100. **Th. CHARITAT:** *Fluid floating bilayer.* International Graduate College Workshop, Strasbourg, Septembre 2004 - [CO]

101. **J. COMBET, M. RAWISO, E. BUHLER, O. VIDAL, C. WILLIAMS and F. BOUÉ:** *Polyelectrolytes sizes and scaling seen by small angle scattering: role of backbone and counterions.* IUPAC MACRO 2004, Paris (France), 04-09/07/2004 - [CI]

102. **H.M. COURIER, F. PONS, J.M. LESSINGER, N. FROSSARD, M.P. KRAFFT and T.F. VANDAMME:** *In vivo evaluation of a reverse water-in-fluorocarbon emulsion stabilized with a semifluorinated amphiphile as a drug delivery system through the pulmonary route.* 31st Intl. Controlled Release Bioactive Mater., Honolulu, USA, juin 2004 - [CO]

103. **G. DECHER:** *Coating nanoparticles with polyelectrolyte multilayers.* Colloidal 227th ACS National Meeting. COLL /Symposium on Polyelectrolyte, and Nanocomposite Assemblies in Ultrathin Films, Anaheim, Ca, USA, 28/03-1/04/2004 - [CI]

104. **G. DECHER:** *Design of Functional Surfaces.* Mitsui Chemicals Symposium on Advanced Materials, Strasbourg, 22/11/2004 - [CI]

105. **G. DECHER:** *Encapsulation et revêtements de troisième génération.* EUROFORUM "Enrobage et Encapsulation de Principes Actifs", Paris, 30/11/2004 - [CI]

106. **G. DECHER:** *From a detailed study on flocculation to core/shell nanoparticles.* 227th ACS National Meeting. COLL / Symposium on Smart Polymers on Surfaces and Colloids, Anaheim, Ca, USA, 28/03-1/04/2004 - [CI]

107. **G. DECHER:** *Functional Surfaces: Layer-by-Layer Assembly on Planar Surfaces and on Nanoparticles.* The 12th International Symposium on Advanced Materials (ISAM) - Advanced Materials Laboratory / NIMS, Tsukuba, Japon, 7-10/12/2004 - [CI]

108. **G. DECHER:** *Functional surfaces à la carte: Layer-by-layer assembly on planar surfaces and on nanoparticles.* Symposium II-2 on Nano- and meso-scale polymeric materials IUPAC MACRO 2004, Paris, 4-9/07/2004 - [CI]

109. **G. DECHER**: *Layer-by-layer assembly: Coatings à la carte for applications in biotechnology*. Physics and Biology : A Materials Science Approach, Paris, 28/06-1/07/2004 - [CI]
110. **G. DECHER**: *Organic functional surfaces à la carte: Layer-by-layer deposition on planar surfaces and on nanoparticles*. Gordon Research Conference on "Organic Structure and Properties", Les Diablerets, Suisse, 10-15/10/2004 - [CI]
111. **I. DEMIRCI, C. GAUTHIER, C. FOND and R. SCHIRRER**: *Analyse du comportement surfacique de vernis polymères anti-rayure*. Journées Francophones de Tribologie, Saint Ouen, 13-14 Mai 2004, actes en cours d'édition aux PPUR [CO]
112. **I. DEMIRCI, C. GAUTHIER and R. SCHIRRER**: *Analyse des endommagements des surfaces de polymères soumis à un contact glissant*. DEPOS 19, Poitiers, 13-15/10/2004 - [CO]
113. **M. DUVAL and M. RAWISO**: *Mixtures of small nano-particles and non-adsorbing long polymers : preliminary scattering results*. Workshop of the International Graduate College-Soft Condensed Matter, Strasbourg (France), 29/09/2004-01/10/ 2004 – [CO]
114. **Ch. FOND** : *"Comment les micro-branchements frustrés peuvent rendre non-unique la valeur de l'énergie de rupture dynamique en propagation rapide de fissure"*. Centre des matériaux de l'Ecole Nat. Sup. des Mines de Paris :, 13 février 2004, Evry (CI)
115. **Ch. FOND** : *" Cavitation and Plastic Dissipation Associated to Rubber in Glassy Polymers: some Continuum Mechanics Investigations "*, MACRO2004, World Polymer Congress IUPAC – 40<sup>th</sup> International Congress on Macromolecules : Paris, France, 4-9 juillet 2004 (CI)
116. **Ch. FOND & R. SCHIRRER** : *" Contributions intrinsèques et extrinsèques au branchement de fissure en propagation dynamique "*, Colloque annuel de la société savante MécaMat : Aussois, France, 24-28 janvier 2004.
117. **Y. FRERE, C. BLANCK, L. DANICHER and M. MEJRI**: *Synthèse par polycondensation interfaciale en système inverse de capsules en polyamide de l'ordre du micromètre*. Club Emulsion 2004, Aulnay-sous-Bois, 25-26/10/2004 - [CO]
118. **C. GAUTHIER**: *Frottement : mesure et analyse mécanique "*. Colloque SAGE 2004 "Elastomères et polymères : perception sensorielle", Paris Nord - Villepinte, 9-10/03/2004 - [CI]
119. **C. GAUTHIER, I. DEMIRCI, C. FOND and R. SCHIRRER**: *Comportement surfacique de vernis anti-rayures*. Journées Fédération Française des matériaux, Limoges, 26-28/10/2004 - [CO]
120. **C. GAUTHIER and R. SCHIRRER**: *Frottement apparent, frottement local ou frottement vrai et mécanique des surfaces*. GDR Dynamiques Interfaciales des Milieux confinés sous contrainte mécanique, Lyon, 26-28/10/04 - [CO]
121. **F. GERBER, M.P. KRAFFT and T. VANDAMME**: *Fluidification d'une monocouche de DPPC par des fluorocarbures gazeux. Applications potentielles pour les déficits pulmonaires en surfactant*. SFP Journées Matière Condensée, Nancy, août 2004 - [CO]
122. **J.M. GUENET**: *Polymer-solvent intercalates: thermodynamics, morphology, molecular structure, application*. MACRO 2004, Trivandrum, Inde, 15-17/12/2004 - [CI]
123. **J.M. GUENET**: *Stereoregular poly-electrolytes/surfactant stoichiometric complexes*. Polymer-Solvent complexes and intercalates, Lorient, 11-13/7/2004 - [CI]
124. **J.M. GUENET** : *Complex Polymer-solvent Complexes Colloquium on Perspectives in Polymer Science and Technology*, Calcutta (Inde), 11 Décembre 2004 (CI)
125. **Y. HOLL, F. BELAROU, B. CABANE, M. CLAUZEL, P. KEKICHEFF and P. MARIE**: *Desorption of surfactants during film formation*. ACS National Meeting. Film Formation Symposium, Philadelphie, USA, 22-26/08/2004 - [CI]
126. **Y. HOLL, F. BELAROU, B. CABANE, Y. GROHENS and P. MARIE**: *New insights in film formation: drying, coalescence and distribution of small molecules*. International Symposium on Polymers in Dispersed Media, Lyon, 4-8/04/2004 - [CI] "Key Note Lecture"
127. - **Y. HOLL, F. BELAROU, P. MARIE**: *Film formation from polymer colloids: recent developments and perspectives*, 11th International Conference on Surface and Colloid Science, Iguassu Falls (Brazil), September 15 – 19 2003

128. **M.P. KRAFFT**: *Fluorocarbon emulsions for tissue oxygenation*. European Contract (# NMP3-CT-2003-505614) Three-months Meeting, Hannover, juillet 2004 - [CO]
129. **M.P. KRAFFT, P. MARIE, M. MAALOU, P. MULLER, M. GOLDMANN and P. FONTAINE**: *Nanostructuration induced in molecular systems by semifluorinated alkanes*". 18th Conf. Europ. Colloid Interface Society (ECIS), Almeria, Espagne, septembre 2004 - [CO]
130. **M.P. KRAFFT and G. WATON**: *Micelles de surfaces d'alcanes semi-fluorés*. 11èmes Journées ICS Albé, 16-17/09/2004 - [CO]
131. **M.P. KRAFFT and G. WATON**: *Systèmes organisés fluorés à finalités médicales. Exemple des microbulles*. 11èmes Journées ICS Albé, 16-17/09/2004 - [CO]
132. **M.P. KRAFFT** : *"Fluorocarbures et bioadhésion"* Réunion Réseau Bioadhésion Biocontamination, Strasbourg (20/10/2004) (CI)
133. **M.P. KRAFFT** : *"Surfaces nanostructurées par des amphiphiles fluorés"* Fluor et Surfaces, Réseau Français du Fluor (GIS), Le Mans (23/11/2004) (CI)
134. - **M.P. KRAFFT, P. MARIE, M. SCHMUTZ, M. MAALOU, P. MULLER, M. GOLDMANN, P. FONTAINE**: *Nano-compartimentations induites par les alcanes semi-fluorés dans les systèmes moléculaires*, 9èmes Journées de la Matière Condensée, Nancy (France), 30 août – 3 septembre 2004
135. **J.F. LAHITTE, F. PERUCH, F. ISEL and P.J. LUTZ**: *(Co)polymerization of polystyrene macro-monomers with titanium and palladium-based complexes*. MACRO 2004 IUPAC, Paris, 4-9/7/2004 - [CO]
136. **J.F. LEGRAND and V. DUBOSCLARD**: *Structural studies of neural cell adhesion molecules using neutron and X-ray reflectivity*. IRTG Workshop III, Strasbourg, 29/9-1/10/2004 - [CO]
137. **B. LOTZ**: *John Hoffmann's legacy : is the nucleation and growth scheme of polymer crystallization still valid ?* 228 ACS National Meeting, Philadelphia, USA, 22-26/8/2004 - [CI]
138. **B. LOTZ**: *Molecular aspects of growth and structure development in crystalline polymers*. 3rd East Asian Polymer Conference, Chengdu, Chine, 6-9/6/2004 - [CI]
139. **B. LOTZ**: *Structure of stereotactic polyolefins: past and future challenges*. 50e anniversaire Polymères à l'Université de Pékin, Pékin, Chine, 28-31/5/2004 - [CI]
140. **B. LOTZ, A. BUONO, J. RUAN, A. THIERRY and P. NEUENSCHWANDER**: *Chiral polyolefins: crystallization, melting and structural consequences of a macromolecular amplification of chirality*. Osaka University Macromolecular Symposium, Osaka, Japon, 12-14/07/2004 - [CI]
141. **B. LOTZ, A. BUONO, J. RUAN, A. THIERRY and P. NEUENSCHWANDER**: *Crystallization and Melting of Chiral Polyolefins*. 6th International Symposium of Polymer Physics, Dali, Yunnan, Chine, 1-5/06/2004 - [CI]
142. **P.J. LUTZ**: *Complexes ligands chélatants azotés associés à des métaux de transition et polymérisation d'éthylène*. 11es Journées Scientifiques ICS, Albé, 16-17/09/2004 - [CO]
143. **P.J. LUTZ**: *Les hydrogels par polymérisation radicalaire de macromonomères*. 11es Journées Scientifiques ICS, Albé, 16-17/09/2004 - [CO]
144. **P.J. LUTZ, S. BUATHONG, F. PERUCH and F. ISEL**: *Recent advances in the synthesis of hydrogels via atom transfer radical polymerization of poly(ethylene oxide) macromonomers*. 228 ACS National Meeting, Philadelphia, USA, 22-26/08/2004 - [CO]
145. **P.J. LUTZ, E. GIEBELER, J. HOFFSTETTER and R. PETER**: *Interaction of Silica particles with ethoxysilane end-functionalized polymers*. 6th fall Rubber Colloquium, Hannover, Allemagne, 10-13/11/2004 - [CI]
146. **P.J. LUTZ, F. PELASCINI, F. PERUCH, M. WESOLEK and J. KRESS**: *New iron and cobalt 2,6-bis(iminoaryl)-pyridines complexes designed for the polymerization of the ethylene and norbornene*. 228 ACS National Meeting, Philadelphia, USA, 22-26/08/2004 - [CI]
147. **P.J. LUTZ, F. PELASCINI, F. PERUCH, M. WESOLEK and J. KRESS**: *New iron and cobalt complexes containing terdentate nitrogen chelating ligands: efficient catalysts for the polymerization of ethylene and higher linear alpha-olefins ?* MACRO 2004 IUPAC, Paris, 4-9/7/2004 - [CO]

148. **P.J. LUTZ, F. PERUCH, F. ISEL and S. BUATHONG**: *Hydrogels de polyoxyde d'éthylène par polymérisation radicalaire en milieu nanostructuré*. GFP 2004 Polymères et milieux aqueux, Toulon, 23-25/11/2004 - [CO]
149. **P.J. LUTZ, F. PERUCH, F. ISEL and J.F. LAHITTE**: *Recent advances in the design of branched architectures via macromonomers*. Intern. Workshop on Branched Polymers for Performance, Williamsburg, Virginia, USA, 23-26/05/2004 - [CI]
150. **P.J. LUTZ, F. PERUCH, J.F. LAHITTE and F. ISEL**: *Transition metal-catalyzed synthesis of new carriers based on polyethylene /polystyrene*. Polydays 2004, Berlin (Allemagne) 4-7/10/2004 - [CO]
151. **M. MAALOUM** : Annual American Physical Soc. Meeting, Montreal, Canada, Mars 2004 (CI)
152. **M. MAALOUM** : International Congress on experimental mechanics, Singapour, novembre 2004 (CI)
153. **C. MARQUES** : *Self-assembly of single charge diblock copolymers*. APS March Meeting, Montréal, Canada Mars 2004 (CI)
154. **S. MALIK, J.M. GUENET, A. THIERRY and C. ROCHAS**: *Syndiotactic polystyrene compounds from high melting point solvents*. Polymer-Solvent Complexes and Intercalates, Lorient, 11-13/7/2004 - [CO]
155. **C. MATHIS, F. AUDOUIN, T. RENOARD, B. SCHMALTZ and R. NUFFER**: *Asymmetric and miktoarm stars with a [C60] fullerene core*. World Polymer Congress IUPAC MACRO 2004, Paris, 4-9/07/2004 - [CO]
156. **H. MEYER**: *Simulation study of polymer crystallization by slightly coarse-grained models*. Conference of the COST P12 action, Bacoli, Italie, 27-30/10/2004 - [CO]
157. **H. MEYER**: *MD Simulation of polymer crystallisation with slightly coarse-grained models*. Workshop Growth Control, Mulhouse, 9-10/09/2004 - [CO]
158. **H. MEYER**: *Structure formation in super-cooled polymer melts - some ideas from molecular dynamics simulations with slightly coarse-grained models*. APS March Meeting 2004, Montreal, Quebec, Canada, 20-26/3/2004 - [CI]
159. **H. MEYER**: *Structure Formation in Supercooled Polymer Melts Examined by MD Simulations*. COST P12 Conference "Structuring of Polymers", Bacoli, Italie, 27-30/10/2004 - [CO]
160. **H. MEYER**: *Structure formation of supercooled polymer melts examined by MD simulations*. SUPERNET 2004: Multiscale phenomena in material structure formation, Bled, Slovenie, 10-15/5/2004 - [CI]
161. **H. MEYER and Th. VETTOREL**: *Formation of lamellar structures studied with molecular dynamics simulations*. 228 ACS National Meeting, Philadelphia, USA, 22-26/8/2004 - [CO]
162. **H. MEYER, Th. VETTOREL and J. BASCHNAGEL**: *On the influence of chain stiffness on the crystallization of atomistic to coarse-grained polymer models*. CCP 2004, Genova, Italie, 01-04/09/2004 - [CO]
163. **I. NYRKOVA and A.N. SEMENOV**: *On the theory of aggregation and micellization*. Faraday Discussions 128 "Self-Organising Polymers", Leeds, Grande-Bretagne, 19-21/07/2004 - [CO]
164. **P. PETIT, G. MONTAGNAC, A. MERLEN, P. TOULEMONDE, A. AOUIZERAT, A. SAN MIGUEL, N. BENDIAZB and J.-L. SAUVAJOL**: *Effects of high pressure on Single Wall Carbon Nanotubes: phase transitions and effect of hydrostaticity*. GDR-E "Science and applications of carbon nanotubes", Batz/mer, 13-15/10/2004 - [CI]
165. **P. PETIT, A. PENICAUD, P. POULIN, A. DERRE and E. ANGLARET**: *Dissolving Carbon nanotubes*. GDR-E "Science and applications of carbon nanotubes", Batz/mer, 13-15/10/2004 - [CI]
166. **P. PETIT, A. PENICAUD, P. POULIN, A. DERRE and E. ANGLARET**: *Solutions of single wall carbon nanotubes*. NTO4, San Luis Potosi, Mexique, 19-24/07/2004 - [CO]
167. **P. PETIT, S. ROLS, J.-L. BANTIGNIES, H. KATAURA, J.-L. SAUVAJOL and R. ALMAIRAC**: *Low frequency dynamics of C60 chains inserted in Single-Walled Carbon Nanotubes*. Materials Research Society, Boston, USA, 29/11-2/12/2004 - [CO]
168. **S. POZZOLO, J.-L. HALARY, A. CHATEAUMINOIS, L. SCODELLARO, C. GAUTHIER and R. SCHIRRER**: *Influence des propriétés de la matrice sur le comportement à la rayure de réseaux epoxy-amine chargés par des nanoparticules de silice*. DEPOS 19 Colloque sur la Déformation Plastique des Polymères Solides, Poitiers, Octobre 2004 - [CO]

169. **M. SANCHEZ-DOMINGUEZ, M.P. KRAFFT, E. MAILLARD, S. SIGRIST and A. BELCOURT:** *Fluorocarbon emulsions: Biomedical applications.* LEA meeting (ICS-MPI-P), Bacharach-Mayence, Allemagne, novembre 2004 - [CO]
170. **P. SCHAAF:** *Polyelectrolyte Multilayers: A new way to functionalize biomaterials.* International Symposium on Surface and Colloid Chemistry Applied to Nanoscience, Suède, 17-19/11/2004 - [CI]
171. **R. SCHIRRER and C. FOND:** *Approche qualitative des mécanismes de déformation et d'endommagement dans les polymères.* Stage pédagogique du GFP "Physique des polymères à l'état solide", Lyon, Octobre 2004 - [CI]
172. **R. SCHIRRER and C. GAUTHIER:** *Mécanique des surfaces : frottement vrai, frottement apparent.* Matériaux et Sensations, Pau, 27-28/10/2004 - [CO]
173. **B. SCHMALTZ, M. BRINKMANN and C. MATHIS:** *Nanoscale organization of [C60] fullerenes by self-assembly in a polymer matrix.* E-MRS04 Spring Meetings - Symposium I "Advanced multifunctional nanocarbon materials and nanosystems 04", Strasbourg, 24-28/5/2004 - [CI]
174. **B. SCHMALTZ, M. BRINKMANN and C. MATHIS:** *Nanoscale organization of [C60]fullerene in a self-assembled block-copolymer matrix.* 2nd IUPAC International Symposium on Macro-and Supra-Molecular Architecture and Materials (MAM-04) - Functional and nano-systems, Misoula, Montana, USA, 13-17/6/2004 - [CO]
175. **M. SCHMUTZ:** *Cryofracture et matière molle.* Réunion du GDR, Arcachon, 28-30/09/2004 - [CI]
176. **M. SCHMUTZ:** *Etude d'assemblages supra-moléculaires en solvants organiques par cryofracture.* Cryométhodes en microscopie électronique et systèmes moléculaires organisés, Orsay, 13-15/12/2004 - [CI]
177. **B. SEANTIER:** *Studies on the formation of supported phospholipid bilayers around their phase transition temperature.* Q-Sense Scientific Network Meeting, Rönnäng, 6-7/05/2004 - [CO]
178. **J. SELB, M.R. CAPUTO, P. KUJAWA and F. CANDAU:** *Copolymérisation en solution micellaire : influence de la nature des différents composants.* GFP 2004 Polymères et milieux aqueux, Toulon, 23-25/11/2004 - [CO]
179. **A. THIERRY:** *Epitaxially ordered thin films in electroluminescent oligomers: influence of the substrate on nucleation and growth.* Crystal Growth Workshop, Mulhouse, 9-10/09/2004 - [CO]
180. **A. THIERRY, B. LOTZ, H. PLANK, T. HABER and R. RESEL:** *Morphology and molecular orientation in thin films: Interactions of para-sexiphenyl with various single crystals.* Polymer-Solvent complexes and intercalates, Lorient, 11-13 Juillet 2004 - [CO]
181. **Ph. TUREK:** *The EPR tool for the study of the magnetic properties of molecular materials: a short survey.* 3. International Symposium on Multifunctional Molecular Magnets, Kitakyushu, Japon, 8-10/10/2004 - [CI]
182. **Ph. TUREK:** *The EPR tool for the study of the magnetic properties of molecular materials: a short survey.* 9th International Conference on Molecule-Based Magnets, Tsukuba, Japon, 4-8/10/2004 - [CI]
183. **Ph. TUREK, P. WAUTELET, L. CATALA, A. BIEBER and J.J. NOVOZ:** *Intramolecular spin exchange coupling and magneto-structural correlations within biradicals and triradicals.* IInd Russian Conference on "High spin molecules and molecular magnets", Novosibirsk, Russie, 14-18/5/2004 - [CI]
184. **P. VALLAT, J.-M. CATALA, J. COMBET, M. RAWISO, F. SCHOSSELER:** *Characterization of a conjugated polyelectrolyte* Rencontre annuelle du LEA MPIP-ICS, Mainz, 30/11-2/12 2004.[CO]
185. **Th. VETTOREL, H. MEYER and J. BASCHNAGEL:** *Modélisation de la cristallisation des polymères aux échelles atomiques et mésoscopique.* Journées de la Matière Condensée, Nancy, 30/08-03/09/2004 - [CO]
186. **J. WITTMER:** *Are polymer melts really "ideal"? 50 years after Flory's hypothesis Computer simulations reveal deviations.* LEA meeting at MPIP, Mayence, Allemagne, 14/11/2004 - [CO]
187. **J. WITTMER:** *Dynamical Properties of the SSA: A numerical test of the activated reptation hypothesis.* Workshop on Dynamics in Viscous Liquid, Munich, Allemagne, 17/03/2004 - [CI]
188. **J. WITTMER:** *Efficient simulations of dense polymer solutions: Slithering snake and Double-Pivot algorithm.* JMC9, Nancy, 31/08/2004 - [CO]
189. **J. WITTMER:** *La reptation activée et la dynamique de l'algorithme du serpent rampant.*

CNRS Journées de la Fédération Matière Condensée, Strasbourg, 05/04/2004 - [CO]

190. **J. WITTMER**: *Slithering Snake Dynamics of Polymer Melts revisited: A Numerical Test of the Activated Reptation Hypothesis*. CECAM Workshop on Mesoscopic Modelling of Polymer Dynamics, Lyon, 03/02/2003 - [CI]

191. **R. ZANA**: *Anionic surfactants with tetra-alkylammonium counter-ions: partial phase behavior and self-association in aqueous solutions*. Surfactants in Solution Symposium SIS 2004, Fortaleza, Brésil, 6-11/6/2004 - [CI]

## 2005

192. **D. ALCAZAR**: *Structure interne des monocristaux de polymères révélée par l'imagerie en champ sombre*. La cristallographie électronique, Villeneuve d'Ascq, 16-17/11/2005 - [CO]

193. **W. BAULIN, A. JOHNER and C. MARQUES**: *Couches de polymères glissants*. Rencontre de physique statistique, Paris, 27-28/01/2005 - [CO]

194. **J. BASCHNAGEL**: *Simulation numérique de la cristallisation des polymères par des modèles coarse-grain*. 7es Journées Thématiques de Chimie Théorique. Macromolécules : Quelques Aspects Théoriques, Marseille, 31/03/-1/04/2005 - [CI]

195. **J. BASCHNAGEL**: *Corrections to ideal chain behavior in polymer melts and in thin polymer films*. 5th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Lille, 7-13/07/2005 - [CI]

196. **J. BASCHNAGEL**: *Glass transition and mechanical properties of the glassy state in simulated glassy polymer melts*. CECAM Workshop on Simulating deformed glasses and melts: from simple liquids to polymers, Lyon, 12-14/09/2005 - [CI]

197. **J. BASCHNAGEL** : *Corrections to chain ideality in polymer melts and films* 1st Workshop of the ESF Programme STIPOMAT « Stimuli-responsive polymer materials », October 27-30, 2005 at Obernai.. (CI)

198. **F. BOUÉ, J. COMBET and M. RAWISO**: *Polyelectrolytes hydrophobes*. Journées « Polymères », conférences en l'honneur de J. François, Pau (France), 29-30/09/2005 - [CI]

199. **M. BRINKMANN**: *Controlling the growth of molecular semiconductors onto amorphous and crystalline polymer substrates*.

Young European Scientists (YES2005), Carcovie, Pologne, 13-17/09/2005 - [CI]

200. **M. BRINKMANN, C. MELZER and G. HADZIOANNOU**: *Evidence for polymorphism and homoepitaxy in oligoPPVs used in organic electroluminescent diodes*. EUROFET meeting 2005, Zurich, Suisse, Mars 2005 - [CI]

201. **E. CHARRAULT, C. GAUTHIER and R. SCHIRRER**: *Vieillessement et rajeunissement du coefficient de frottement estimé dans un contact sur PMMA*. Mécanique Physique des Surfaces de Polymères Solides, Obernai, 5-8/04/2005 - [CO]

202. **A. CHATEAUMINOIS, M.C. BAIETTO-DUBOURG, C. GAUTHIER and R. SCHIRRER**: *Fragmentation processes in polystyrene films under sliding conditions* actes sur CD ISBN 0-7918-3767-X. 3rd World Tribology Congress WTC2005, Washington, USA, 12-16/09/2005 ISBN 07918-3767-X- [CO]

203. **J. COMBET, M. RAWISO and F. BOUE**: *Flexible polyelectrolytes: Effect of polyion or counterions hydrophobicity*. WE Heraeus Seminar "Understanding the self organisation of charged polymers", Bad Honnef, Allemagne, 4-6/04/2005 - [CO]

204. **J. COMBET, M. RAWISO and F. BOUE**: *Structure of Polyelectrolytes in the presence of hydrophobic counterions*. 5th International Symposium "Molecular Mobility and Order in Polymer Systems", Saint Petersburg, Russie, 20-24/06/2005 - [CO]

205. **J. COMBET** : *Flexible polyelectrolytes : effect of counterion hydrophobicity*. 5th International Symposium "Molecular Mobility and Order in Polymer Systems", Saint Petersburg, Russie, 20-24/06/2005 - [CO]

206. **G. DECHER**: *Build-to-Order Biofunctional Surfaces*. GBM Annual Fall Meeting, Berlin/Potsdam, Allemagne, 18-21/09/2005 - [CI]

207. **G. DECHER**: *Built-to-Order Assembled Films*. ESF/SONS-COST P12 Workshop "Self-assembled structures of amphiphilic ionic copolymers in solutions and at interfaces", Arcachon, 11-14/05/2005 - [CI]

208. **G. DECHER**: *Built-to-Order Assembly of Multicomponent Films*. EUCHEM Conference on "Nanoscale Surface Self-Assembly", Sigtuna, Suède, 19-23/06/2005 - [CI]

209. **G. DECHER**: *Built-to-Order Assembly of Multimaterial Films*. Symposium I : Advanced Functional Nanomaterials E-MRS Spring Meeting 2005, Strasbourg, 31/05-3/06/2005 - [CI]



210. **G. DECHER**: *Functional core/shell nanoparticles prepared via layer-by-layer deposition*. SFC 2005, Nancy, 28/08-01/09/2005 - [CI]
211. **G. DECHER**: *Funktionelle Oberflächen à la Carte*. GDCh-Kolloquium der Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Germany, 30/07/2005 -[CI]
212. **G. DECHER**: *La déposition couche-par-couche : Les millefeuilles moléculaires à tout faire*. Traitements de surfaces des matériaux souples : Quels procédés pour quelles applications ? Journée ECRIN-Traitements de Surfaces et ECRIN-Agroalimentaire, Grenoble, 13/10/2005 - [CI]
213. **G. DECHER**: *Layer-by-Layer assembly for the stabilization and functionalization of nanoparticles*. Particles 2005, San Francisco, USA, 13-16/08/2005 - [CI]
214. **G. DECHER** : “Build-to-order assembled films”. PacificChem 2005, Materials Chemistry and Nanotechnology Symposium, Session on Supramolecular Materials, Thin Films and Devices Honolulu, Hi, USA, December 15-20, 2005 (CI)
215. **G. DECHER** : “La deposition couche-par-couche : Les millefeuilles moléculaires à tout faire”. Forum scientifique « Les besoins de recherche sur les Emballages Alimentaires » Hôtel de la Paix, Reims, France, November 24-25, 2005 (CI)
216. **G. DECHER** : “La deposition couche-par-couche : Les millefeuilles moléculaires à tout faire”. Traitements de surfaces des matériaux souples : Quels procédés pour quelles applications ? Journée ECRIN-Traitements de Surfaces et ECRIN-Agroalimentaire, Grenoble, France, October 13, 2005 (CI)
217. **G. DECHER** : “Build-to-Order Biofunctional Surfaces” GBM Annual Fall Meeting, Berlin/Potsdam, Germany, September 18-21, 2005 (CI)
218. **G. DECHER** : “Functional Core/Shell Nanoparticles Prepared via Layer-by-Layer Deposition”. SFC-Eurochem 2005, UHP, Nancy, France, August 28 - September 1, 2005 (CI)
219. **G. DECHER** : “Layer-by-Layer assembly for the stabilization and functionalization of nanoparticles”. Particles 2005, Sir Francis Drake Hotel, San Francisco, August 13-16, 2005 (CI).
220. **I. DEMIRCI, C. GAUTHIER, C. FOND and R. SCHIRRER**: *Endommagement de surfaces de polymères lors de contacts glissants*. Mécanique Physique des Surfaces de Polymères Solides, Obernai, 5-7/04/2005 - [CO]
221. **I. DEMIRCI, C. GAUTHIER C. FOND, R. SCHIRRER** “Mechanical analysis of the damage of a thin polymeric coating during scratching” 3<sup>rd</sup> World Tribology Congress WTC2005, Washington 12-16 September 2005, actes sur CD ISBN 0-7918-3767-X
222. **O. FELIX**: *Functional surfaces "à la carte" : layer by layer assembly on planar surfaces and on nanoparticles*. Vogesen Seminar (BASF-ISIS), Metzeral, 9-11/05/2005 - [CI]
223. **O. FELIX and G. DECHER**: *Conception de surfaces bio-fonctionnelles*. Congrès Bioadh' 2005 "Bioadhésion-Biocontamination des Surfaces", Bordeaux, 7-9/03/2005. - [CI]
224. **O. FELIX**: *Surfaces fonctionnelles utilisées à l'ICS*. Journées de la section GFP du Grand'Est "Fonctionnalisation de surfaces et polymères", Besançon, 24/06/2005 - [CI]
225. **O. FELIX, G. DECHER and B. SAULNIER**: *Intelligent multilayers in biomedical applications*. Congrès EMRS Spring Meeting 2005 Symposium H "Nano-Structured and Intelligent Bioactive Materials", Strasbourg, 31/05-3/06/2005 - [CO]
226. **O. FELIX, G. DECHER, B. SEANTIER and C. BREFFA**: *Studies on formation of supported lipid bilayers close to the phase transition temperature*. Congrès EMRS Spring Meeting 2005 Symposium E "Synthesis - Characterization and Applications of Mesostructured Thin Layers", Strasbourg, 31/05-03/06/2005. - [CO]
227. **O. FELIX**: *Studies on the experimental parameters controlling the formation of supported lipid bilayers*. Séminaire dans le groupe du Professeur W. Knoll (Max Planck Institute for Polymer Research) Mainz (Allemagne), 29/11/2005 - [CI]
228. **C. FOND**: *Modélisation de l'influence de la tension de surface sur la force d'indentation*. Mécanique Physique des Surfaces de Polymères Solides, Obernai, 5-7/04/2005 - [CO]
229. **C. FOND and R. SCHIRRER**: *Contributions intrinsèques et extrinsèques au*

*branchement de fissure en propagation dynamique*. Colloque National MECAMAT, Aussois, 24-28/01/2005 - [CI]

230. **Y. FRERE, L. DANICHER and M. MEJRI**: *Textiles intelligents - Applications dans le domaine médical*. Journée Technique CARMA -IB Sud - Encapsulation et libération de principes actifs, Marseille, 13/10/2005 - [CI]

231. **Y. FRERE, L. DANICHER and A. WAWREZINIEK**: *Système de libération contrôlée de molécules bioactives*. Bioadh'2005, Bordeaux Pessace, 7-9/03/2005 - [CI]

232. **C. GAUTHIER, I. DEMIRCI, C. FOND and R. SCHIRRER**: *Analyse des endommagements de surfaces de polymères solides nus lors d'une rayure*. 17e Congrès Français de Mécanique, Troyes, 29/8-2/9/2005 - [CI] (plénière)

233. **C. GAUTHIER, I. DEMIRCI, C. FOND and R. SCHIRRER**: *Mechanical analysis of the damage of uncoated polymeric surfaces during scratching*. 2005 World Tribology Congress III, Washington, USA, 12-16/09/2005 - ISBN 0-7918-3767-X [CO]

234. **C. GAUTHIER, H. PELLETIER and C. DAUNOIS**: *Analyse de la géométrie du contact lors d'un test de rayure en fonction du rapport a/R et du coefficient de frottement*. Colloque Mécanique-Physique des Surfaces de Polymères Solides " M-P Surface Polymère2005 ", Obernai, 5-7/04/2005 - [CO]

235. **F. GERBER, M.P. KRAFFT, T.F. VANDAMME and G. WATON**: *Microbulles stabilisées par des amphiphiles fluorés. Temps de vie sous ultra-sons*. Club Nanomatériaux, Paris, mars 2005 - [CO]

236. **J.M. GUENET**: *Preparation and magnetic properties of nanowires of 1-D filaments of a self-assembling bicopper complex encapsulated in polymer fibrils*. 11th IUPAC Int. Symposium Macromolecule-Metal Complexes, Pise, Italie, 10-13/09/2005 - [CI]

237. **J.M. GUENET**: *Supramolecular polymer from a self-assembled bicopper complex in organic solutions and in covalent polymer solutions*. Workshop on equilibrium and non-equilibrium properties of self-assembled polymers, Strasbourg, 10-11/01/2005, - [CI]

238. **J.M. GUENET, C. ROCHAS and M. DAMMANI**: *Agarose sols and gels revisited*. 5e Journée sur les polymères organiques et leurs applications, Oujda, Maroc, 28-29/08/2005 - [CI]

239. **M.L. HISETTE**: *DNA confinement under adhesive vesicles*. Workshop Konstanz, Konstanz, Allemagne, 6-8/09/2005 - [CO]

240. **Y. HOLL, F. BELAROU, B. CABANE, Y. GROHENS and P. MARIE**: *Description of surfactants during film formation from polymer colloids*. European Polymer Congress, Moscou, 27/06-2/07/2005 - [CI]

241. **A. JOHNER and A. SEMENOV**: *2-D polymer melts: statics and dynamics*. Molecules mobility and order in polymeric systems, St-Petersbourg, Russie, 20-24/06/2005 - [CO]

242. **M.P. KRAFFT**: *Basic principles and recent advances in fluorinated self-assemblies and colloidal systems*. Bordeaux 1st Intl. Symp. Fluorous Technologies, Bordeaux, 4-6/07/2005 [CI]

243. **M.P. KRAFFT**: *Fluorinated colloids and interfaces for chemistry, materials sciences and biomedical applications*. 17th International Conference on Fluorine Chemistry (ISFC), Shangai, Chine, 24-29/07/2005 - [CI]

244. **M.P. KRAFFT**: *Interfaces et systèmes colloïdaux fluorés*. 6e Colloque Francophone sur la Chimie Organique du Fluor, Isle-sur-Sorgue, 1-4/05/2005 - [CI]

245. **M.P. KRAFFT**: *Interfaces nanostructured by fluorinated amphiphiles*. Opportunities for Smart material in Product Protection and Design (RSC formulation Science), Manchester, Grande-Bretagne, 13/10/2005 - [CI]

246. **M.P. KRAFFT**: *Les amphiphiles fluorés comme agents de stabilisation des dispersions*. Club Emulsion 2005 "Agents de stabilisation des dispersions : de la synthèse aux applications", Montpellier, 26-27/09/2005 - [CI] plénière

247. **M.P. KRAFFT**: *Nanopatterned surfaces and other structured interfaces obtained from fluorinated amphiphiles*. French-Japanese Joint Seminar on Fluorine Chemistry, Kyoto, Japon, 20-22/07/2005 - [CI]

248. **M.P. KRAFFT**: *Nanostructuring of surfaces using fluorinated amphiphiles*. Surfactants and Dispersed Systems in Theory and Practice SURUZ 2005, Suruz, Pologne, 31/05-04/06/2005 - [CI]

249. **M.P. KRAFFT**: *Nanostructured fluorinated systems for materials science and biological applications*. Intl. Forum on Nanostructured Fluorinated Materials, Milan et Côme, Italie, 10-11/10/2005 - [CI]

250. **M.P. KRAFFT**: *Surfaces hemimicelles of semi-fluorinated alkanes*. International Forum on Nanostructured Fluorinated Materials, Milan et Côme, Italie, 10-11/10/2005 - [CI]
251. **M.P. KRAFFT, F. GERBER and T.F. VANDAMME**: *Fluorocarbons for lung surfactant therapy*. Xth Int. Symp. Blood Substitutes (10-ISBS), Providence (RI), 12-15/06/2005 - [CO]
252. **M.P. KRAFFT, F. GERBER, G. WATON and T.F. VANDAMME**: *Exceptionally long-lived fluorocarbon-stabilized gaseous microbubbles intended for diagnosis and oxygen delivery*". Xth Int. Symp. Blood Substitutes (10-ISBS) Providence, (RI), 12-15/06/2005 - [CI]
253. **M.P. KRAFFT, F. GERBER, G. WATON and T.F. VANDAMME**: *Ultrasound contrast microbubbles with exceptionally long lived*. X International Symposium on blood substitutes, Brown University, Providence, RI, USA, 12-15/06/2005 - [CI]
254. **J.F. LEGRAND**: *Etudes de structures de matière molle à l'aide du rayonnement synchrotron*. Journée Scientifique Chimie à Soleil: de l'infrarouge aux rayons X durs, Orsay, 12/05/2005 - [CI]
255. **B. LOTZ**: 1. *Imaging techniques* 2. *Diffraction techniques* 3. *Dark field imaging* 4. *Decoration and orientation techniques*. Applications of TEM in soft materials research (Workshop), Kaoshiung, Taiwan, 15-16/04/2005 - [CI]
256. **B. LOTZ**: *Bulk versus crystal structures of polymer and biopolymers*. Intern. Conf. on Advanced Fibers and Polymer Materials, Shanghai, Chine, 19-21/10/2005 - [CI]
257. **B. LOTZ**: *A career-long interest in polymer single crystals, in the footsteps of Phil Geil*. International Polymer Physics Symposium, Urbana Champaign, USA (Illinois), 8-9/04/2005 - [CI]
258. **B. LOTZ**: *The contribution of crystalline polymers to the analysis of optical banding in spherulites*. Advances in Solidification Processes - KTH Casting of Metals (European MRS), Stockholm, Suede, 6-10/06/2005 - [CI]
259. **B. LOTZ**: *Crystallization in confined spaces: thin film and epitaxy*. International Discussion Meeting on Relaxations in complex systems, Lille, 7-13/07/2005 - [CI]
260. **B. LOTZ, A. BUONO, J. RUAN, D. ALCAZAR, J.C. WITTMANN and A. THIERRY**: *Molecular details of polymer crystal structures: electron microscopy, electron diffraction and AFM contributions*. Colloque National de la Société Italienne des Macromolécules (AIM), Naples, Italie, 11-15/09/2005 - [CI]
261. **B. LOTZ, A. BUONO, J. RUAN, J.C. WITTMANN and A. THIERRY**: *Molecular and structural processes in crystalline polymers as investigated by electron microscopy and electron diffraction*. European Polymer Congress 2005 (EPF), Moscou, Russie, 27/06-1/07/2005 - [CI]
262. **B. LOTZ** "Bulk versus fiber crystal structures of polymers and biopolymers", International Conference on Advanced Fibers and Polymer Materials, Shanghai, China 19-21 October 2005 (CI)
263. **P.J. LUTZ**: *Nanostructured macromonomer based hydrogels designed for biomedical applications*. Polymer Conetworks, Gels and Membranes, Budapest, Hongrie, 11-13/09/2005 - [CI]
264. **P.J. LUTZ**: *Poly(ethylene oxide) hydrogels as a template for the culture of hepatocytes*. E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, 31/5-3/6/2005 - [CO]
265. **P.J. LUTZ**: *Structural properties of poly(ether) macromonomer based hydrogels*. Polymer Gels and Networks, Prague, Rép. Tchèque, 10-14/07/2005 - [CO]
266. **P.J. LUTZ, H. HARRIS, F. ISEL and E. CATARI**: *Macromonomers as well-defined building blocks in the synthesis of hybrid octafunctional star-shaped poly(ethylene oxides)s*. 6th international Symposium on advanced polymers via macromolecular engineering, Istanbul, Turquie, 15-19/8/2005 - [CI]
267. **P.J. LUTZ, J.F. LAHITTE, E. CATARI and F. PERUCH**: *Coordination Homo(co-) polymerization of Macromonomers : a way to access New Materials*. Colloque sur les Macromolécules de Hambourg : Synthèses en présence de Métaux de Transition et Caractérisation de Polyoléfines, Hambourg, Allemagne, 10-12/10/2005 - [CI]
268. **P.J. LUTZ, J.F. LAHITTE, F. PERUCH and F. ISEL**: *Design of new poly(ethylene) based materials by coordination (co-)polymerization of macromonomers with ethylene*. Polymers for advanced technologies, Budapest, Hongrie, 13-16/09/2005 - [CI]

269. **P.J. LUTZ, J.F. LAHITTE, F. PERUCH and S. MENEGHETTI:** *From branched to hyperbranched polyolefins via Versipol™ catalysts and macromonomers.* 1st Intern. Symposium on nanostructured and functional polymer-based materials and composites (Network of Excellence), Dresden, Allemagne, 24-27/04/2005 - [CO]
270. **P.J. LUTZ, M. LEJEUNE, D. SEMERIL, C. JEUNESSE, D. MATT and F. PERUCH:** *Calix[4]arenes: new platforms for the synthesis of highly efficient late transition metal catalysts.* Advances in polyolefins 2005, Sonoma (California), USA, 25-28/09/2005 - [CI]
271. **P.J. LUTZ, M. LEJEUNE, D. SEMERIL, C. JEUNESSE, D. MATT and F. PERUCH:** *New late transition metal catalysts based on calyx(4)arenes.* International Symposium on Polymeric Materials, Bayreuth, Allemagne, 18-20/09/2005 - [CI]
272. **P. LUTZ :** *Homo- and Copolymerization of Macromonomers in the Presence of Coordination Catalysts: A way to access New Materials.* Colloque National sur les Macromolécules de Hambourg (D) Übergangsmetallkatalysierte Synthese and Charakterisierung von Polyolefinen 10-12/10/05 (CI)
273. **C. MARQUES :** *Vesicle deformation on DNA carpets: towards a direct measurement of polymer membrane interactions* FBPOL 2005, Florianópolis, Brésil, Avril 2005 (CI).
274. **C. MATHIS, B. SCHMALTZ and M. BRINKMANN:** *Building planes, wires and bicontinuous networks of C60 by self-assembly of block-copolymer stars C60 (polystyrene-b-polyisoprene)6.* Europolymer Conference 2005 (EUPOC 2005), Gargnano, Italie, 29/05-3/06/2005 - [CO]
275. **C. MELZER, M. BRINKMANN, V. KRASNIKOV and G. HADZHIIOANNOU:** *Polymorphism and evidence of homoepitaxy in oxyoctyl PV5 oligomer thin films used in OLED devices.* Réunion EUROFET, Zurich (Suisse), 2-3/03/2005 - [CO]
276. **Ph. MESINI:** *Formation of nanotubes from self-assembled diamides.* ESF Exploratory Conference : Self-assembled fibrillar Network (SAFIN 2005), Pelagia, Crète, Grèce, 28/06-1/07/2005 - [CI]
277. **Ph. MESINI:** *Organic nanotubes from self-assembling diamides.* Indo-French Symposium : Fibrillar Networks as Advanced Materials, Strasbourg, 21-23/09/2005 - [CI]
278. **Ph. MESINI:** *Self-assembled nanotubes in organic solvents from bisamides.* Equilibrium and non-equilibrium properties of Self-Assembled Polymers (SAP 2005), Strasbourg, 10-11/01/2005 - [CI]
279. **H. MEYER:** *Aspects of Polymer Crystallization Studied with Coarse-Grained Models.* IDRMS 2005, Lille, 7-13/07/2005 - [CI]
280. **H. MEYER:** *Aspects of Polymer Crystallization with Coarse-Grained Models.* 4es Journées de Modélisation Moléculaire, Clermont-Ferrand, 16-17/06/2005 - [CO]
281. **H. MEYER:** *MD Simulation of semi crystalline polymers with slightly coarse-grained models.* CECAM Workshop on simulating deformed glasses and melts, Lyon, 12-14/09/2005 - [CI]
282. **H. MEYER, Th. VETTOREL and J. BASCHNAGEL:** *Influence of angular potentials on the crystallization of model polymer chains.* APS March Meeting 2005, Los Angeles, USA, 20-25/03/2005 - [CO]
283. **H. MEYER, J. WITTMER and J. BASCHNAGEL:** *Are polymer melts really ideal?* Jülich Soft Matter Days 2005, Bonn, Allemagne, 1-4/11/2005 - [CO]
284. **H. MEYER, J. WITTMER and J. BASCHNAGEL:** *Long-range correlations in polymer melts.* DPG Frühjahrstagung 2005, Berlin, Allemagne, 4-9/03/2005 - [CO]
285. **I. NYRKOVA and A.N. SEMENOV:** *Self-assembling helical tubules in achiral amphiphilic solutions.* International Workshop on Living and Associating and polymers, Strasbourg, 10-11/01/2005 - [CI]
286. **S. OBUKHOV:** *Long ranged correlations in dense polymers: what is persistence length.* Mobility and Order in Polymeric Systems, St-Petersbourg, Russie, 20-24/06/2005 - [CO]
287. **P. PETIT, A. PENICAUD, P. POULIN, A. DERRE and E. ANGLARET:** *Dissolution douce of single wall carbon nanotubes.* International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, Autriche, 12-19/03/2005 - [CI]
288. **P. PETIT, A. PENICAUD, P. POULIN, A. DERRE and E. ANGLARET:** *Dissolution douce of single wall carbon nanotubes.* CNT-Conference, Hambourg, Allemagne, 4-7/9/2005 - [CI]

289. **S. POZZOLO, C. GAUTHIER, A. CHATEAUMINOIS, R. SCHIRRER, J.L. HALARY and L. SCODELLARO:** *Evaluation de la performance rayure de revêtements composites organiques - inorganiques.* Colloque Mécanique-Physique des Surfaces de Polymères Solides "M-P Surface Polymère2005", Obernai, 5-7/04/2005 - [CO]
290. **M. RAWISO, J. COMBET and F. BOUÉ:** *Hydrophobic polyelectrolytes: combined small-angle neutron and X-ray scattering studies.* IUCr2005: XX Congress of the International Union of Crystallography, Florence (Italie), 23-31/08/2005 - [CI]
291. **M. RAWISO:** *Applications des techniques de diffusion de rayons X et de neutrons en physique de la matière molle.* Premières journées nationales sur les rayons X, neutrons et sciences des matériaux, Kenitra (Maroc), 25-26/11/2005 - [CI]
292. **M. SANCHEZ-DOMINGUEZ, M.P. KRAFFT, E. MAILLARD, S. SIGRIST and A. BELCOURT:** *Fluorocarbon emulsions for Langerhans islets oxygenation.* European semestrial Contract Meeting (# NMP3-CT-2003-505614), Genova, janvier 2005 - [CO]
293. **M. SANCHEZ-DOMINGUEZ, M.P. KRAFFT, E. MAILLARD, S. SIGRIST and A. BELCOURT:** *Fluorocarbon emulsions for pancreatic cell oxygenation.* One-year European Contract Meeting (# NMP3-CT-2003-505614), Paris, avril 2005 - [CO]
294. **M. SANCHEZ-DOMINGUEZ, M.P. KRAFFT, E. MAILLARD, S. SIGRIST and A. BELCOURT:** *Fluorocarbon emulsions: investigation of their interactions with culture media.* One-year European Contract Meeting (# NMP3-CT-2003-505614), Paris, avril 2005 - [CO]
295. **M. SANCHEZ-DOMINGUEZ and M.P. KRAFFT:** *Synthesis, characterization and behaviour at interfaces of novel trifunctional surfactants.* 8èmes Journées Francophones des Jeunes Physico-chimistes, Marly-le-Roy, septembre 2005 - [CO]
296. **B. SAULNIER, O. FELIX and G. DECHER:** *Multicouches de polyélectrolytes appliquées à l'adhésion cellulaire.* BIOADH 2005, Bordeaux, 7-9/03/2005 - [CO]
297. **P. SCHAAF:** *Exponentially growing polyelectrolyte multilayers: growth mechanism and physico-chemical properties.* Macroion complexation: Fundamentals and Applications, Wageningen, Pays Bas, 24-25/01/2005 - [CI]
298. **P. SCHAAF:** *From Polyelectrolyte Multilayers to Polyelectrolyte Coacervate Films.* 230th National meeting of the ACS Meeting, Washington DC, USA, 28/08-1/09/2005 - [CI]
299. **P. SCHAAF and J.-C. VOEGEL:** *Polyelectrolyte Films: From Basics to Biological Applications.* 2005 Gordon Research Conference on Ion-Containing Polymers, Il Ciocco, Italie, 1-6/05/2005 - [CI]
300. **M. SCHMUTZ:** *Cryo EM in soft matter: state of the art and perspectives.* From Electrons to 3D structure: a workshop on cryo-electron microscopy, Warwick University, Coventry, Grande Bretagne, 30/09/2005 - [CI]
301. **B. SCHNELL:** *Etude par DM du phénomène de transition vitreuse et de la déformation de polymères denses amorphes.* JMP4, Clermont Ferrand, 16-17/06/2005 - [CO]
302. **B. SCHNELL, H. MEYER and J. BASCHNAGEL:** *Glass transition and deformation below TG of polymer melts: a MD investigation.* CECAM Workshop on "Simulation deformed glasses and melts. From single liquid to polymers", Lyon, 11-14/09/2005 - [CO]
303. **B. SCHNELL and Th. VETTOREL:** *Etude par dynamique moléculaire de polymères semicristallins et amorphes.* Groupe de Graphisme et Modélisation Moléculaire (XIVe colloque du GGMM), Ile d'Embiez, 2-4/05/2005 - [CO]
304. **J. SELB, J. COMBET, M. RAWISO, V. ARBEZ-GINDRE and F. CANDAU:** *Evolution de la structure de latex amphiphiles en fonction du pH.* Club Emulsion 2005, Montpellier, 26-27/09/2005 - [CO]
305. **A.N. SEMENOV, A.V. SUBBOTIN and A.R. KHOKHLOV:** *Shape transformations of protein-like copolymer globules.* European Polymer Congress 2005, Moscou, Russie, 27/06-01/07/2005 - [CI]
306. **A. THIERRY:** *Organic thin films: Morphology, Structure Organisation via Electron Microscopy.* OESS 2005 Tutorial Lecture, Alghero, 13-18/06/2005 - [CI]
307. **A. THIERRY and B. LOTZ:** *Structure et Morphologie de polymères semi-cristallins: quelques conclusions de la microscopie électronique à balayage.* Imageries et Polymères, Bordeaux, 19-20/10/2005 - [CI]
308. **A. THIERRY, C. STRAUPE, J.C. WITTMANN and B. LOTZ:** *Organogelators and Polymer crystallisation.* Fibrillar Networks as Advanced Materials. Colloque Franco-Indien, Strasbourg, 21-23/09/2005 - [CI]

309. **P. VALLAT, F. SCHOSSELER, J.M. CATALA, J. COMBET and M. RAWISO:** *Caractérisation et structure d'un polyélectrolyte conjugué en solution.* 11èmes Journées Polymères Conducteurs, Batz sur Mer, 12-16/09/2005 - [CO]
310. **P. VALLAT, F. SCHOSSELER and M. RAWISO:** *Un exemple de polyélectrolyte conjugué : le poly(3-thiophène acétate de sodium).* Journées du JEPO, Saint-Etienne, 19-23/09/2005 - [CO]
311. **G. WATON:** *Interactions ultrasons-microbulles.* 12es Journées ICS, Albé, 19-20/09/2005 - [CO]
312. **J.M. WIDMAIER and G. BONILLA:** *Three-component hybrid interpenetrating networks formed in situ.* 8th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies (PAT 2005), Budapest, Hongrie, 13-6/09/2005 - [CO]
313. **J.M. WIDMAIER, G. BONILLA :** *"In situ formation of interpenetrated polyurethane-poly(methyl methacrylate-silica hybrids"* Joint Meeting: 8th European Symposium on Polymer Blends and Eurofillers 2005, Bruges (B), 9-12/05/2005 (CI)
314. **J. WITTMER:** *Are polymer melts really "ideal"?* CECAM Workshop, Lyon, 12-14/09/2005 - [CI]
315. **J. WITTMER:** *Propriétés statiques des fondus de polymères : corrections à l'idéalité des chaînes.* JMP4, Clermont-Ferrand, 6-17/06/2005 - [CI]
316. **J. WITTMER:** *Simulation of Coarse-Grained Equilibrium Polymers.* Worms and bilayers Workshop on "Polymers", Enschede, Pays-Bas, 22-23/09/2005 - [CI]
- 2006**
317. **J. BASCHNAGEL** *Structure and dynamics of two-dimensional polymer melts and the disentanglement process of ultrathin polymer films* 3rd International Workshop on « Dynamics in Confinement », March 23-26, 2006 at Grenoble.(CI)
318. **J. BASCHNAGEL** *Quantitative comparison between simulation and mode-coupling-theory calculations for the structural relaxation of supercooled polymer melts.* 2nd International Workshop on « Dynamics in Viscous Liquids », April 9-12, 2006 at Mainz (Germany).. (CI)
319. **J. BASCHNAGEL** *Structure and dynamics of two-dimensional polymer melts and the disentanglement process of ultrathin polymer films* 2nd Workshop of the ESF Programme STIPOMAT « Stimuli-responsive polymer materials », October 23-25, 2006 at Seggau (Austria). (CI)
320. **F. BOULMEDAIS** *"Nanocristaux fonctionnels : auto- assemblages et sondes bioactivées pour le vivant".* 1ère journée des nanosciences de Bretagne (Rennes), juin 2006 (CO)
321. **M. BRINKMANN :** *La nucléation et la croissance de matériaux moléculaires et polymères i conjugués* (Cours : 6 heures) Ecole thématique PASCO 06, Les Houches 23-29 sept. 2006 (CO)
322. **E. CHARRAULT, C. GAUTHIER, P. MARIE, R. SCHIRRER,** *Relationship between the true friction coefficient versus the normalized contact pressure and the physical ageing of polymers,* 13<sup>th</sup> International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers, Kerkrade, The Netherlands, april 10-13 2006 p161-164
323. **J. COMBET :** *Polyélectrolytes et hydrophobicité* », Journées de la diffusion neutronique (JDN15), Maubuisson 2006 (CO)
324. **G. DECHER :** "Multilayer materials and self assembled structures" (**plenary lecture**). 20th European Colloid and Interface Society Conference (ECIS) jointly organized with the 18<sup>th</sup> European Chemistry at Interfaces Conference Budapest, Hungary , September 17-22, 2006 (CI)
325. **G. DECHER :** "New Approaches for Surface Engineering of Solid Materials" (**plenary lecture**). 6th International Paper and Coating Chemistry Symposium 2006Stockholm, Sweden, June 7-9, 2006 (CI)
326. **G. DECHER :** "Functional coatings for next generation materials" (**keynote lecture**) Intertech-Pira Conference on The Future of Ultrathin Films and Nanocoatings Vienna, Austria, March 21-22, 2006 (CI)
327. **G. DECHER :** "Self-Assembly and Beyond". The Q-Sense World Congress, Fairmont Copley Plaza, Boston, Ma., USA, December 1-2, 2006 (CI)
328. **G. DECHER :** "(Bio)functionalisation of surfaces using layer-by-layer assembly". AFSR Nanobiotech Symposium KTH, Stockholm, Sweden, November 20-21, 2006 (CI)

329. **G. DECHER** : "L'élaboration des millefeuilles moléculaires à tout faire". Les Nanosciences au coeur des Technologies Convergentes (NTC 2) Mesurexpo Paris, Porte de Versailles, Mercredi 18 octobre 2006 (CI)
330. **G. DECHER** : "Design and Engineering of Complex (Bio)hybrid Materials". Summer School of the "Volkswagenstiftung" on "Complex Materials: Cooperative Projects of the Natural, Engineering and Biosciences", International University Bremen, June 24 - July 1, 2006 (CI)
331. **G. DECHER** : "New Approaches for the Surface Engineering of Solid Materials". The 6th International Paper and Coating Chemistry Symposium 2006 Stockholm, Sweden, June 7-9, 2006 (CI)
332. **I. DEMIRCI, C. GAUTHIER, C. FOND, R. SCHIRRER**, "Experimental study and mechanical analysis of the damage and rupture of uncoated solid polymers during scratching", 13<sup>th</sup> international conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers DYFP 2006 10-13 avril 2006 Rolduc Abbey, Kerkrade; Netherlands.
333. **O. FELIX** : "Intelligent multilayers in biomedical applications". Congrès "Trends in Materials and Nanosciences 2006 (TMN 2006)" à Strasbourg (France), 21-24 Novembre 2006(CO)
334. **C. GAUTHIER, E. CHARRAULT, P. MARIE et R. SCHIRRER** Mechanical and physical aspects of the true friction coefficient of a solid polymeric surface", Course "Indentation and Scratch (II) School on modern aspects of friction - Valpré, France, organisée par le GdR "Dynamique Interfaciale Des Milieux Confinés sous Contrainte Mécanique" (GDR 2796) 19-24/11/2006, (CI)
335. **J.M. GUENET** : Thermoreversible Gelation vs Polymer- Solvent Compound Formation. POLYMER 2006, Kolkata (Inde), 10-12 février 2006 (CI)
336. **J.M. GUENET** : *Light, Neutrons, X-Rays Scattering by Polymer Systems* Tutorial lecture dans le cadre de l'IUPAC et de POLYCHAR-14, POLYCHAR-14, Nara (Japon), 16 avril 2006 (CI)
337. **J.M. GUENET, C. ROCHAS** : *Agarose Sols and Gels revisited*. POLYCHAR-14, Nara (Japon), 17-22 avril 2006 (CI)
338. **J.M. GUENET** : *Thermoreversible Gelation vs Polymer-solvent Compound Formation*. China-France Bilateral Workshop on Polymer Crystallization, Nanjing (Chine), 6-9 juin 2006 (CI)
339. **J.M. GUENET** : *Networks of Polymer Fibrils encapsulating magnetic self-assembling filaments*. Int. Conference on Electronic Processes in Organic Materials (ICEPOM-6), Gurzuf (Ukraine), 25-29 septembre 2006 (CI)
340. **J.M. GUENET** : *Syndiotactic Polystyrene Molecular Compounds*. MACRO2006, Pune, (Inde), 16-20 decembre 2006 (CI)
341. **M.P. KRAFFT** : "*Fluorinated colloids and interfaces for materials sciences and biomedical applications* » Annual Meeting of the French-German Network, Strasbourg (19-21/07/2006) (CI)
342. **J.F. LEGRAND** : « Neutrons et rayons X en incidence rasante, des techniques complémentaires pour l'étude des interfaces » Société Française de Neutronique, Murol (63)15 Mai 2006 (CI)
343. **J.F. LEGRAND** : « Etudes structurales de matière molle tirant parti de la complémentarité Rayonnement Synchrotron/Neutrons » Congrès de l'Association Française de Cristallographie, Toulouse (31) 11 Juillet 2006 (CI)
344. **B. LOTZ** (avec D.ALCAZAR, JRJENG RUAN, A. THIERRY): "Epitaxial Relationships involved in Heterogeneous Nucleation of Isotactic Polypropylene" 4th East Asian Polymer Conference (EAPC-4), Nankai University, Tianjin, China 28-31 May 2006 (CI)
345. **B. LOTZ** (avec D.ALCAZAR, JRJENG RUAN, A. THIERRY, A KAWAGUCHI) : "Nucleation and Growth of Polymer Crystals: Secondary Nucleation and Lateral Spread as Revealed by Dark Field Imaging of Polymer Single Crystals" 7<sup>th</sup> International Symposium of Polymer Physics (PP2006), Suzhou, China, 1-5 June, 2006 (CI)
346. **B. LOTZ** (avec D.ALCAZAR, JRJENG RUAN, A. THIERRY, A KAWAGUCHI) Growth of twinned polymer single crystals: illustration and experimental test of the Hoffman theory China-France Bilateral Workshop on Polymer Crystallization, Nanjing, China 6-9 June 2006 (CI)
347. **P. LUTZ** : *Polymérisation des Oxiranes en Milieu Industriel ; Le Poly(oxyde d'éthylène): un Polymère aux Multiples Facettes* Stage pédagogique 2006 "Procédés de Polymérisation" GFP, Fréjus (F) 12-15/06/06 (CI)

348. **P. LUTZ** : *"Star-shaped or Crosslinked Materials Based on Silsesquioxanes and Macromonomers"* 2<sup>nd</sup> International Symposium on Nanostructured and Functional Polymer-Based Materials and Composites, Lyon (F) 29-31.05.06 (CO)
349. **P. LUTZ** : *"New Topologies based on Coordination-Co-polymerization of Poly(styrene-block-isoprene) Macromonomers"* Symposium on Polymer Architecture - From Structure to Functional Control - 1st European Chemistry Congress Budapest (H) 27.08-01.09.06 (CO)
350. **P. LUTZ** : *"Star-shaped or Cross-linked Materials Based on Silsesquioxanes and Macromonomers"* Am. Chem. Soc. National Meeting, Div. Polym. Chem, San Francisco (USA) 10-14.09.06 (CO)
351. **C. MARQUES** : *Membranes under stress: shear flow and polymer pressure* CIMAT 2006, Viña del Mar, Chile, Octobre 2006 (CI).
352. **C. MARQUES** : *The effect of polymer stress on the conformation of lipid membranes* BIOSOFT 2006, Marrakech, Maroc, Novembre 2006 (CI).
353. **C. MATHIS, B. SCHMALTZ, M. BRINKMANN** : *Building planes, columns and three-dimensional C<sub>60</sub> networks through self-assembly of block copolymers stars.* Meeting of the Electrochemical Society, Denver, Colorado, USA, 7-11-05/2006 (CI)
354. **C. MATHIS, B. SCHMALTZ, M. BRINKMANN** : *Nanoscale organisation of C<sub>60</sub> fullerenes in a polymer matrix through self-assembly of block copolymers.* ICCE-14 International Conference on Composites and Nano Engineering, Boulder, Colorado, USA 2-8/07/2006 (CI)
355. **Ph. MESINI** : *Self-assembled organic nanotubes.* Annual meeting of the GDRE Nano'E, Obernai 16-19 Octobre 2006 (CI)
356. **H. MEYER** *Structure Formation in Supercooled Polymer Melts Examined with Slightly Coarse-Grained Models"* China-France Bilateral Workshop on Polymer Crystallization, Nanjing, Chine (6-9 juin 2006) (CI)
357. **H. MEYER** *"Studying polymer crystallization with slightly coarse-grained models"*NanoFocUL Workshop on Multiscale Modeling, Oak Ridge, TE, USA (28-30 aout 2006) (CI)
358. **H. MEYER** *"Disentanglement in Thin Polymer Films"* PolyFilm Workshop Mulhouse, France (13/14 september 2006) (CI)
359. **H. MEYER** *"Structure Formation in Supercooled Polymer Melts Examined with Slightly Coarse-Grained Models"* COST-P12 Conference 2006, Mittelwihr, France (9-11 octobre 2006) (CI)
360. **H. MEYER** *"What happens to entanglements during polymer crystallization?"* DPG Frühjahrstagung/EPS Condensed Matter Division Meeting Dresden, Allemagne (27-31 mars 2006) (CO)
361. **H. MEYER** *"Are polymer melts really 'ideal'?" Computer simulations reveal power laws in the bond-bond correlation function and corrections to the form factor"* International Symposium on Polymer Physics PP'2006 Souzhou, Chine (1-5 juin 2006) (CO)
362. **H. MEYER** *"On accelerated dynamics and disentanglement in thin polymer films"*CECAM Workshop on "Polymer Surfaces and Interfaces", Lyon, France (4-6 oct. 2006) (CO)
363. **P. SCHAAF** : *Biofunctionalization of polyelectrolyte multilayers.* 94<sup>th</sup> Bunsen colloquium Bayreuth (Allemagne) , 6-7/03/2006 (CI)
364. **P. SCHAAF** : *Multicouches de polyélectrolytes, une nouvelle voie de biofonctionnalisation des surfaces.* Ecole Galerne 2006, Bollwiller (France), 11-14/09/2006.(CI)
365. **F. SCHOSSELER, G. WATON, M. DUVAL, A. COLIN, S. MANNEVILLE** : *Shear flow of wormlike copolymer micelles: complex behavior controlled by the temperature and the shear rate.* 3<sup>rd</sup> Annual European Rheology Conference, Hersonisos, Crète, 27-29 avril 2006. (CI)
366. **A.SEMENOV, A.CHARLOT, R.AUZELY-VELTY, M.RINAUDO,** *"Viscoelastic properties of binary solutions of associative polymers"*, 3rd Annual European Rheology Conference, Hersonisos, Greece, April 27-29, 2006 (CO).
367. **A.SEMENOV,** *"Dynamics of solutions of associative polymers"*, International Workshop "Statistical Mechanics of Polymers: New Developments", Moscow, June 6-11, 2006 (CI).
368. **A.N.SEMENOV,** *"Dynamics of associating polymers with random structure"*, International Workshop "Dynamics of Complex Fluids; 10 Years On", Cambridge, U.K., 2-5 October 2006 (CO)



369. **A. THIERRY, C. MATHIEU, JRJ. RUAN, D. ALCAZAR & B. LOTZ** : *Structure and crystallisation of semicrystalline polyolefins*, Polymer 2006, Indu Association for Cultivation of Science, Kolkata, Inde, 10-12/02/2006 (CI)

370. **A. THIERRY & B. LOTZ** : *Morphology, structure, mechanisms of epitaxial growth of oriented thin films for electroluminescence*, China-France Bilateral Workshop on Polymer Crystallization, Nanjing, Chine, 06-09/06/2006 (CI)

371. **A. THIERRY & B. LOTZ** : *Ordered thin films for opto-electronic: Structure analysis by electron microscopy*, Future developments in Organic Electronics and Photonics (FDOEP) Workshop, Wildau, Allemagne, 28/06/2006 (CI)

372. **P. VALLAT, J.-M. CATALA, F. SCHOSSELER, M. RAWISO** : *Un exemple de polyélectrolyte conjugué: le poly(3-thiophène acétate de sodium)* Journées du JEPO, Saint-Etienne, 19-23 sept. 2005 (CO)

373. **P. VALLAT, J.-M. CATALA, F. SCHOSSELER, M. RAWISO** : *Behaviour of conjugated polyelectrolytes towards external factors* Rencontre annuelle du LEA MPIP-ICS (Saverne) 6-8 mars 2006. (CO)

374. **J.M. WIDMAIER, G. BONILLA-MARTINEZ** : *"Novel organic-inorganic hybrid network formation via a sol-gel process and subsequent copolymerization of methacrylic monomers"* ; International Conference on Polymers and Advanced Materials (POLYMEX-06), Huatulco (Mexico), 5-9/11/2006 (CI)

## 2007

375. **J. BASCHNAGEL** *Simulation of polymer melt crystallization* GGMM'2007, Mai 2-4, 2007 at Autrans. (CI)

376. **J. BASCHNAGEL** *Structural relaxation of glass-forming polymer films with one free surface* Mainz Materials Simulation Days, June 13-15, 2007 at Mainz (Germany). (CI)

377. **J. BASCHNAGEL** *Modeling of confined polymer systems by computer simulations* NanoSoft-Nanomatériaux, Surfaces et Objets Fonctionnalisés (Spring School on Nanoscience), May 21-25, 2007 at Roscoff. (CI)

378. **J. BASCHNAGEL** : *Molecular Simulations in Condensed Matter Systems*. École d'été de physique, June 22-28, 2007 at Azzefoun - Tizi Ouzou (Algeria). (CI)

379. **J. BASCHNAGEL** : SFB 418 Workshop on "Soft meets Hard -- Structure and Properties under Confinement", September 13-15, 2007 at Wittenberg (Germany). Contribution: invited talk on the structural relaxation of glass-forming polymer films.

380. **Th. CHARITAT** : *Study of Fluctuation and Destabilization of Single Phospholipidic Bilayer by Neutron and X-ray Scattering*, AVS 54th International Symposium (Seattle), Octobre 2007 (CI)

381. **J. COMBET** : *Polyelectrolytes and charged surfactant complexes*, symposium « Fundamental and Applied Polymer Science: Toward Next Generation Materials », Strasbourg 2007 (CI).

382. **G. DECHER** : "Self-Assembly and Beyond". Gordon Research Conference on "Organic Thin Films", Centre Paul Langevin, Aussois, France, May 27 – June 1, 2007 (CI)

383. **G. DECHER** : "Surface Engineering for Biological Applications". Kick-off meeting "Campus Project on Bioactive Surfaces" Fraunhofer Institute for Applied Polymer Research, Golm, Germany, May 24, 2007 (CI)

384. **G. DECHER** : "Facts and Fiction in LbL-Assembly". Gordon Research Conference on "Supramolecules and Assemblies, Chemistry of" Hotel "Il Ciocco", Castelvecchio Pascoli, Italy, May 6-11, 2007 (CI)

385. **G. DECHER** : "Self-Assembly and Beyond". 42nd "EuChem Stereochemistry Conference" at the Bürgenstock 2007, Hotel Fürigen, Bürgenstock, Switzerland, April 15-20, 2007 (CI)

386. **O. FELIX** : "Application of the LbL-technology to the development of a bio-artificial pancreas". Congrès "1st European Diabetes Technology and Transplantation Meeting" à Montpellier (France), 4-6 Janvier 2007.

387. **E. CHARRAULT, C. GAUTHIER, P. MARIE et R. SCHIRRER**, *Recouvrance structurale du coefficient de frottement sur surface de polymère* Colloque Mécamat, Fatigue des Matériaux et des Structures, Aussois. 21-26/01/2007. (CI)

388. **E. CHARRAULT, C. GAUTHIER, P. MARIE, R. SCHIRRER**, "Relationships between the true friction coefficient and the structural recovery of polymers" 30<sup>th</sup> Annual Meeting of the Adhesion Society, Tampa Bay, Florida (USA), February 18-21 2007.

389. **E. CHARRAULT, C. GAUTHIER, P. MARIE, R. SCHIRRER**, Adhesive dynamic contacts between an elastomer lens and a functionalized glass surface, 30<sup>th</sup> Annual Meeting of the Adhesion Society, Tampa Bay, Florida (USA), February 18-21 2007.
390. **O. FELIX** : "Contrôle de l'adhésion cellulaire à l'aide de la technologie LbL: application au développement d'un pancréas bio-artificiel" Congrès Bioadh'2007 "2<sup>ème</sup> colloque Bioadhésion, Biocontamination des Surfaces" à Strasbourg (France), 9-11 Mai 2007.
391. **O. FELIX** : "Application of the LbL-technology to the development of a bioartificial pancreas" Congrès EMRS Spring Meeting 2007 Symposium Q "Protective coatings and thin films 07" à Strasbourg (France), 28 Mai - 1 Juin 2007.
392. **J.M. GUENET** : Light, Neutron, X-ray Scattering by Polymer Systems. Tutorial lecture dans le cadre de l'IUPAC et de POLYCHAR-15, POLYCHAR-15, Buzios (Brésil), 16-20 avril 2007 (CI)**J.M. GUENET** : *Polymer-solvent Molecular Compounds: case of Syndiotactic Polystyrene* POLYCHAR-15, IUPAC Conference, Buzios (Brésil), 16-20 avril 2007 (CI)**Y. HOLL** : Techniques to Determine Surfactant Distribution in Latex Films . Introduction to the Science and Technology of Waterborne Nanocomposite Polymer Films Guildford (Angleterre), 6-9 juin 2006 (CI)**P. KEKICHEFE, M. CLAUZEL, J. ISS, P. MARIE** : " Forced desorption of surfactant at polymer – water interface" Australian Colloid and Interface Symposium ACIS 2007 Coogee Beach, Sydney (Australia), 4-8 February 2007(CI)**M.P. KRAFFT** : "*F-chains help control molecular orientation at interfaces. Impact on the structure and properties of, and reactivity in self-assemblies*" Symposium on "Molecular Orientation and its Function in Chemical Systems" Sonderforschungs-bereich, Collaborative Research Center, Münster (15/06/2007) (CI)
397. **M.P. KRAFFT**: "Supramolecular assemblies of fluorinated amphiphiles" Japanese-French Seminar on Fluorine Chemistry, Reims (11-13/07/2007) (CI)
398. **M.P. KRAFFT** : "Nano- and micro-sized supramolecular assemblies of fluorinated amphiphiles" 15<sup>th</sup> European Symposium on Fluorine Chemistry (15<sup>th</sup> ISFC), Prague (15-20/07/2007) (Keynote lecture)
399. **M.P. KRAFFT** : "Nano- and micro-sized supramolecular assemblies of fluorinated amphiphiles" Symposium on "Nanostructured Fluorocarbons: Smart Modules for Self-Assembly Processes and Synthetic Protocols". 234<sup>th</sup> American Chemical Society National Meeting, Boston (19-23/08/2007) (CI)
400. **M.P. KRAFFT** : "*Colloïdes et interfaces fluorés : des fluorocarbures dans la composition de nouveaux surfactants pulmonaires*" Table Ronde du Réseau Français du Fluor 2007 « Dérivés Fluorés et Santé», Paris (2/02/2007) (CI)
401. **V. Le HOUEROU, C. GAUTHIER, R. SCHIRRER** "Mechanisms of blistering and chipping during scratching of a glassy polymer with a thin film coating" 34th LEEDS-LYON SYMPOSIUM ON TRIBOLOGY. Lyon, Tuesday 4th – Friday 7th September 2007 Actes à paraître dans Tribology International
402. **J.F. LEGRAND** : « Etudes Structurales de Matière Molle à l'aide du Rayonnement synchrotron » Colloque Chimie et Rayonnement Synchrotron, Orsay (91) 12 Mai 2007 (CI)
403. **P. LUTZ** : "*New Hybrid Macromolecular Materials Based on Macromonomers and Silsesquioxanes*" Fifth International Workshop of Silicon-based Polymers Montpellier (Mèzes) (F) 25-27.06.07 (CO)
404. **P. LUTZ** : "*Anionically Synthesized w-undecenyl Macromonomers as Well-defined Building Blocks in the Synthesis of a New class of Branched or Crosslinked Hybrid Materials*" IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization (IP'07) 02-07.09.07 (CI)
405. **P. LUTZ** : "*Towards New Complex Macromolecular Architectures via Coordination (Co) polymerization of Macromonomers*" Advances in Polyolefins 2007, San Francisco (Sonoma) (USA) 23-26.07.07 (CI)
406. **C. MARQUES** : *Bilayer deformation under shear flow and polymer pressure*. 2nd ISAMN, São Carlos, Brésil, Avril 2007 (CI)
407. **C. MARQUES** : *Vesicle spreading on DNA carpets*. XXX ENFMC, São Lourenço, Brésil, Avril 2007 (CI).
408. **C. MARQUES** : *Membrane deformation under polymer pressure* ICIAM07, Zurich, Suisse Juillet 2007(CI).
409. **C. MATHIS, F. AUDOUIN, B. SCHMALTZ, OF. PODZNYAKOV** : *Thermal stability of polystyrene stars with a C<sub>60</sub> core*. Meeting of the Electrochemical Society, Chicago, Illinois, USA, 6-10/05/2007 (CI)

410. **H. MEYER** "On the influence of excluded volume in polymer melt" DPG Frühjahrstagung Regensburg, Allemagne (26-30 mars 2007) Verhandl. DPG (VI) 42, 4/125; communication CPP5.3 (CO)
411. **H. MEYER, S. PETER & J. BASCHNAGEL** : "Molecular dynamics simulations of thin films with a free surface" APS march meeting Denver (5-9 mars 2007) (CO)
412. **H. MEYER** "On the nucleation of chain-folded crystals - Insights from MD simulations" 234th ACS meeting Boston, Etats-Unis (19-24 aout 2007), symposium 50 years after the discovery of polymer single crystals (CO)
413. **I.A.NYRKOVA, A.N.SEMENOV**. New developments in living polymers dynamics. International Symposium "Fundamental and Applied Polymer Science: Towards Next Generation Materials" Strasbourg, January 29-31, 2007 (CI).
414. **I.A.NYRKOVA, A.N.SEMENOV**. Theory for self-assembling helical nanotubules in amphiphilic solutions. 4<sup>th</sup> Kargin conference « Polymer Science for 21<sup>st</sup> Century », Moscow, Russia, January 29-February 2, 2007 (CI).
415. **H. PELLETIER, C. GAUTHIER, R. SCHIRRER** "Experimental and computational analyses of scratch performed in amorphous polymeric materials". 34th LEEDS-LYON SYMPOSIUM ON TRIBOLOGY. Lyon, Tuesday 4th – Friday 7th September 2007 Actes à paraître dans Tribology International
416. **H. PELLETIER, A.-L. DURIER, C. GAUTHIER, R. SCHIRRER** "Modeling of the viscoelastic and elastic-plastic behaviors of amorphous polymeric surfaces during sliding indentation" 34th LEEDS-LYON SYMPOSIUM ON TRIBOLOGY. Lyon, Tuesday 4th – Friday 7th September 2007 Actes à paraître dans Tribology International
- P. SCHAAF** : *Design of mechanically responding films by using polyelectrolyte multilayers*. Gordon Research Conference, Organic thin films (Aussois, France), 2/05-01/06/2007 (CI)
417. **P. SCHAAF** : Polyelectrolyte Multilayers used to functionalize Biomaterials, 234<sup>th</sup> ACS Conferences, Boston, USA, 19-23/8/2007 (CI)
418. **J. SELB, J. COMBET, M. RAWISO** : *Processus de dissolution de latex amphiphiles en milieu basique*. Club Emulsion 2006, Strasbourg 18-19/09/07 (CO)
419. **A.V.SUBBOTIN, A.N.SEMENOV**, "Spatial self-organization of comb-like macromolecules", 4th Kargin conference "Polymer Science for 21st Century", Moscow, Russia, 29.01-2.02, 2007 – (CO)

## ORGANISATION DE COLLOQUES

### 2003

- **Gordon Research Conference on "Ion containing Polymers"**,  
July 13-18, 2003, Mount Holyoke College, South Hadley, Ma. USA',  
(Vice-Chairs: Gero Decher & Robert B. Moore; Chairs: Kenneth A. Mauritz & Claudine E. Williams)
- **Gordon Research Conference on "Organic Thin Films"**,  
May 18-23, 2003, Il Ciocco, Barga, Italy,  
(Vice-Chairs Nicholas L. Abbott & Milan Mrksich)
- **Internal Workshop, International Doctoral College Soft Condensed Matter**,  
30 mars 2003 { 2 avril 2003, Strasbourg (France) Organisateur J. Baschnagel).
- **CECAM Workshop "Mesoscopic Modelling of Polymer Dynamics"**,  
3-5 février 2003, Lyon (France). Organisateur J. Wittmer)
- **LEA Students Workshop ICS-MPIP**  
Strasbourg, 8-10 Décembre 2003, Centre Culturel St Thomas  
Organisateurs : Bastien Seantier et Catherine Breffa
- **Université d'été "Fundamentals of nano-science"**,  
7-13 juillet 2003, Strasbourg Organistaeurs : P. Petit, U. Goerlach.
- **Ecole d'Aussois "Nanotubes: Science et Applications"**,  
21 avril-3 mai 2003 Organisateurs : P. Petit, A. Loiseau, P. Launois, S. Roche, J.-P. Salvetat
- **Colloque Mécanique-Physique des Surfaces de Polymères Solides "M-P Surface Polymère 2003"**  
GST Tribologie de l'AFM, parrainé par le GFP. 26- 28 Novembre 2003 ST Germain au Mt d'Or  
Co-organisateur C. Gauthier

### 2004

- **Workshop "Modélisation Moléculaire des Polymères et des Matériaux Amorphes"**,  
6 septembre 2004, ICS Strasbourg (France) Organisateurs J. Wittmer et H. Meyer.
- **Cryométhodes en Microscopie Electronique et Systèmes Moléculaires Organisés**  
Laboratoire de Physique des Solides, Bat 510, Univ. Paris-Sud, 91405 Orsay, 13-15 décembre 2004  
Co-organisateur : Marc Schmutz
- **GFP Grand'EST- Journée d'Etude "Matériaux Polymères: Progrès récents dans leurs Caractérisations"** Strasbourg, 3 juin 2004  
Organisateurs : J-M Catala, P. Mesini, F. Peruch, J-M Widmaier

### 2005

- **CECAM Workshop "Simulating deformed glasses and melts: From simple liquids to polymers"**, 12-14 septembre 2005, Lyon (France)  
Organisateurs J. Wittmer, A. Lyulin et D. Long
- **Gordon Research Conference on "Ion containing Polymers"**,  
May 1-6, 2005, Il Ciocco, Barga, Italy,  
(Chairs: Gero Decher & Robert B. Moore)
- **Indo-French Symposium "Fibrillar Networks as Advanced Materials"**  
Strasbourg 21-23 September 2005  
Organizers: J.M. Guenet and A.K. Nandi
- **Colloque Mécanique-Physique des Surfaces de Polymères Solides**  
5-7 avril 2005, Obernai Organisé par C. Gauthier ICS (entre autres)
- **Equilibrium and non-equilibrium properties of Self-Assembled Polymers**  
10-11 Janvier 2005, Institut Charles Sadron, Strasbourg Organisé par J. Wittmer
- **Réunion annuelle du LEA ICS-MPIP "Macromolécules en Milieux Divisés"**  
6 décembre 2005 à l'amphithéâtre de l'ICS  
Organisateurs : J. Baschnagel et P. Lutz
- **Réunion du GDR 2796 "Dynamique interfaciale sous contrainte mécanique"**  
7-8 Avril 2005 Obernai (67) France Organisation : C. Gauthier

## 2006

- **Colloque « DEformation des POLymères Solides » DEPOS 20** : 8 au 10 mars 2006 Obernai (67) France Organisation : ICS (C. Fond, C. Gauthier, R. Schirrer ), LEMTA Nancy (C. Cunat, R. Rahouadj)
- **Workshops et séries de cours organisés à Strasbourg dans le cadre du Collège Doctoral International « Soft Condensed Matter Physics of Model Systems »** : 31/3/-2/4/2003, 29/9/-1/10/2004, 25-27/9/2006, 19-21/3/2007. J. Baschnagel
- **École d'été du RTN POLYFILM**  
Strasbourg 28/8-1/9/. J. Baschnagel
- **Deuxième Ecole d'Eté sur les nanosciences (NanoScience Tech), Summer School on Nanotubes**, IES de Cargèse, 3-15 juillet 2006. Membre du conseil scientifique : P. Petit
- **Colloque annuel du GDR International 2756**, 16-19 octobre 2006 Obernai.  
Organisateur P. Petit.

## 2007

- **Colloque LEA ICS-MPIP « Fundamental and Applied Macromolecular Science: Toward Next Generation Materials »** Strasbourg 29-31/1/2007  
Comité d'organisation : J. Baschnagel, G. Decher, A. Johner , K. Kremer, J.-F. Legrand, P. Lutz, F. Schosseler, D. Vollmer, J. P. Wittmer: Responsable J. Baschnagel
- **Colloque GFP Strasbourg** 27-29 Novembre 2007.  
Organisateur Ph. Mésini
- **Xe colloque de la Societe Françaises des Microscopies** Grenoble 5-8 juin 2007.  
Membre du Comité scientifique, organisateur et chairman du symposium: " Nanoparticules et colloïdes organiques ou hybrides" : M. Schmutz
- **Sciences en société au XXIème siècle; autres relations, autres pratiques.**  
28 et 29 novembre 2007, Strasbourg  
Organisateur P. Petit, Co-organisateurs: J.-P. Alix et B. Ancori

## 2008

- **Conférence internationale annuelle sur les nanotubes NT08**, 29 juin – 4 juillet 2008, Montpellier (co-organisateurs : J.-L. Sauvajol, Ph. Lambin, D. Tomanek, A. Loiseau, Ph. Poncharal) Organisateur : P. Petit
- **16èmes journées de la Diffusion Neutronique et Rencontre Rossat-Mignod**, 23 – 30 mai 2008, Albé, organisateurs : T. Charitat, J. Combet, M. Rawiso
- **POLYSOLVAT-7 International Conference on Polymer-solvent Complexes and Intercalates** 21-23 mai 2008 Marrakech, Maroc <http://www.fstg-marrakech.ac.ma/polysolvat7/index.html>  
Contact ICS: J.M. Guenet

## THESES ET HABILITATIONS SOUTENUES

### Habilitations

1. **Philippe MESINI** (13 juin 2003) : Synthèse et études physicochimiques d'organogels (Directeur G. Decher)
2. **Frédéric PERUCH** (16 avril 2004) : Utilisation de métaux de transition pour la polymérisation des oléfines linéaires et cycliques et des macromonomères (Directeur P. Lutz)
3. **Christian GAUTHIER** (9 juin 2004) : Contribution à la compréhension du frottement et de la rayure des surfaces de polymères solides (Directeur R. Schirrer)
4. **Philippe LAVALLE** (7 décembre 2004) : "Biomatériaux : processus biologiques et biophysiques aux interfaces" (Directeur J.C.)
5. **Martin BRINKMANN** (13 décembre 2004) : De la croissance aux propriétés électroniques de matériaux moléculaires conjugués en phase solide et en films minces (Directeur Ph. Turek)
12. **Otman OULANTI** (10 janvier 2005) : Relaxation au sein de couches homogènes et hétérogènes saturées de la conformation de polyélectrolytes adsorbés à l'interface silice/eau (Directeur E. Pefferkorn)
13. **Gabriela BONILLA** (21 janvier 2005) : Réseaux hybrides interpénétrés (Dir. J.M. Widmaier)
14. **Marianne GABORIEAU** (10 mars 2005) : Etude par RMN du solide de l'hétérogénéité spatiale et dynamique dans des adhésifs sensibles à la pression (PSA) acryliques comparés à des échantillons poly(acrylates de n-alkyle) et poly(méthacrylates de n-alkyle) modèles (Dir. B. Meurer)
15. **Bruno SCHMALTZ** (24 juin 2005) : Organisation à l'échelle nanométrique d'étoiles à cœur C60 par auto-assemblage de copolymères à blocs (Dir. C. Mathis)
16. **Thomas VETTOREL** (28 juin 2005) : Etude de la cristallisation des polymères par simulation numérique (Dir. J. Baschnagel)

### Thèses

6. **Marie-Rose CAPUTO** (6 juin 2003) : Etude de la structure et des propriétés de polymères hydrosolubles associatifs synthétisés par copolymérisation micellaire (Directeurs F. Candau, J. Selb)
7. **Frédéric PELASCINI** (17 septembre 2003) : Polymérisation d'oléfines catalysée par des complexes de Fer et de Cobalt (Directeurs P Lutz, J. Kress)
8. **Fouzia BOULMEDAIS** : (septembre 2003) Etude physico-chimique, fonctionnalisation et application des multicouches de polypeptides (Directeur P. Schaaf)
9. **Yousef RAJOUB** (17 décembre 2003) : Etude expérimentale et modélisation de l'endommagement aux abords des puits lors de la production de bruts asphalténiques (Directeur : E. Pefferkorn)
10. **Bastien SEANTIER** (8 octobre 2004) : Formation et caractérisation d'empreintes moléculaires à la surface de bicouches lipidiques supportées (Directeur, G. Decher)
11. **Ibrahim DEMIRCI** (24 novembre 2004) : Mécanique de l'endommagement par rayure de polymères (Directeurs : Ch. Gauthier, R. Schirrer)
17. **Vincent BILLOT** (22 septembre 2005) : Deux approches de l'interaction entre membranes et supramolécules : effets de polymères et de cyclodextrines (Directeur C. Marques)
18. **Eric HUBSCH** (21 octobre 2005) : Multicouches de polyélectrolytes : Influence des phénomènes de diffusion et d'échange au sein des films (Dir. P. Schaaf).
19. **Marc MICHEL** (27 octobre 2005) : Fonctionnalisation de films multicouches de polyélectrolytes avec des liposomes enfouis : création de réacteurs immobilisés. (Dir. V. Ball)
20. **Isabelle COUILLET** (7 novembre 2005) : Propriétés dynamiques en milieu aqueux de systèmes mixtes micelles vermiculaires - polymères associatifs d'origine naturelle (Dir. F. Candau, G. Maitland)
21. **Grégory SCHNEIDER** (6 décembre 2005) : Fonctionnalisation de nanoparticules d'or par la technique couche par couche : vers des nanoparticules cytotoxiques furtives (Dir. G. Decher)

22. **Mahdi MEJRI** (19 décembre 2005) : Nouveaux textiles intelligents obtenus par greffage de microcapsules en polyamide sur fibres de coton (Directeurs : Y. Frère, L. Danicher)
23. **Frédéric GERBER** (26 janvier 2006) : Potentiel des molécules perfluoroalkylées dans la composition de surfactants pulmonaires synthétiques et de microbulles destinées au diagnostic et à la thérapie (Dir. M.P. Krafft, Th. Vandamme)
24. **Manuel LEJEUNE** (9 février 2006) : Calix[4]arènes P(III)-fonctionnalisés: complexation, propriétés dynamiques et catalyse (Dir. P. Lutz, D. Matt)
25. **Pierre KUHN** (1<sup>er</sup> juin 2006) : Modulation des propriétés électroniques et stériques de nouvelles phosphines chélatantes. Applications en oligomérisation et polymérisation de l'éthylène (Dir. P. Lutz)
26. **Benoît SCHNELL** (23 juin 2006) : Etude par simulation de la transition vitreuse et de l'état vitreux de polymères denses amorphes : propriétés mécaniques et phénomène de cavitation (Dir. J. Baschnagel)
27. **Nancy DIAZ** (29 juin 2006) : Synthèse et études physico-chimiques d'organogénérateurs diamides s'autoassemblant en fibres ou en nanotubes (Directeur Ph. Mesini)
28. **Philippe BECKRICH** (19 septembre 2006) : Corrélations des polymères linéaires en volume et aux interfaces (Directeur A. Johner)
29. **Olivier BONDIL** (19 septembre 2006) : Etude de l'endommagement en sommet de fissure dans les polymères amorphes renforcés "choc" par nodules d'élastomère" (Directeurs C. Fond, R. Schirrer).
30. **Claudine PORCEL** (28 septembre 2006) : Etude de la construction de films de polyélectrolytes par nébulisation (Directeurs P. Schaaf, J.C. Voegel)
31. **Sigolène LECUYER** (24 novembre 2006) : Fluctuations et déstabilisation d'une bicouche lipidique supportée (Directeur Th. Charitat)
32. **Maryline CLAUZEL** (14 novembre 2006) : Désorption forcée de tensioactifs à l'interface polymère-eau (Directeur Y. Holl/Patrick Kekicheff)
33. **Maria Eugenia AGUILERA** (29 novembre 2006) : Modélisation physique et prévention de l'endommagement des abords de puits par dépôts asphalténiques (Directeur E. Pefferkorn)
34. **Perrine VALLAT** (27 novembre 2006) : Synthèse et étude des structures électronique et macromoléculaire d'un polyélectrolyte conjugué : le poly(thiophène 3-acide acétique) (Directeur M. Rawiso)
35. **François-Xavier SIMON** (6 décembre 2006) : Nanotubes de diamides auto-assemblés en solvant organique : synthèse, études structurales et application à la formation de matériau nanoporeux (Directeur Ph. Mesini)
36. **Axel GROMER** (24 janvier 2007) : Visualisation de la conformation de polyélectrolytes à l'interface solid-liquide par Microscopie à Force Atomique (Directeur M. Maaloum)
37. **Alain PEFFERKORN** (12 juin 2007) : Les polymères à l'interface charge/matrice : rôles dans la structure et la cohésion des résines composites (Dir. Y. Haïkel, M. Maaloum)
38. **Simone PETER** (21 juin 2007) : Structure et relaxation structurale des fondus de polymères vitrifiables en couches minces (Dir. J. Baschnagel, H. Meyer)
39. **Sébastien BOUDARD** (28 septembre 2007) : Séparation de phases contrôlée dans des couches phospholipidiques supportées : vers des empreintes moléculaires (Dir. G. Decher)
40. **Marie-Laure HISETTE** (21 septembre 2007) : Interactions liposomes-ADN (Dir. C. Marques/A. Schröder)
41. **Anne WAWREZINIECK** (19 octobre 2007) : Elaboration d'un nouveau vecteur pharmaceutique complexe (Dir. Y. Frère/L. Danicher)
42. **François CREVEL** (25 octobre 2007) : Dynamique des polymères vivants par simulation numérique (Dir. J. Wittmer)

## THESES EN COURS

N°	Nom - Prénom	Financt	Responsable	Date d'arrivée	Titre
1.	Al Ouahabi Abdelaziz	MESR	Baxter P.	01/10/2005	Nouveaux matériaux magnétiques : réseaux de polymères de coordination et oligoradicaux cycliques nanostructurés
2.	Alchikh Mohamad	Gvt Syrien	Fond Ch.	01/10/2005	Effets du vieillissement chimique des polymères sur leurs propriétés
3.	André Alexdr	Konstanz DFG	Kekicheff P/ Maret G.	01/10/2006	Elasticité et structure de la molécule d'ADN étirée
4.	Arnold Céline	CEE	Marie/Holl	17/10/2005	Formation de films minces polymères à partir de nanocolloïdes composites
5.	Bessy Emilie	CIFRE- MACO	Lutz P.	01/10/2005	Développement de nouveaux médias filtrants pour la déleucocytation des Produits Sanguins Labiles. Synthèse, caractérisation et greffage de polymères hydrophiles et hémocompatibles en surface de médias non-tissés
6.	Boisot Guillaume	CIFRE	Schirrer R.	01/10/2007	
7.	Callet Adeline	Région	Frère Y.	01/10/2007	Vecteurs pharmaceutiques complexes pour l'administration d'insuline par voie orale dans le cas du traitement du diabète. Synthèse, modification de surface et encapsulation de nanoparticules - étude des propriétés du vecteur
8.	Charrault Eric	MESR	Gauthier/Marie	01/10/2004	Propriétés mécaniques et physicochimiques de la relation entre frottement et orientation
9.	Chatel Thibaud	Mesr	Gauthier/Marie	01/10/2006	Fluage et recouvrance d'empreintes et de sillons sur surface de polymère
10.	De Gracia Caroline	BDI Région	Krafft M.P.	01/10/2007	Synthèse et auto-assemblage d'amphiphiles fluorés triaffines
11.	Durand Manuel	BDI INRA	Meyer H.	01/10/2007	Modélisation moléculaire de la diffusion de molécules de masse intermédiaire dans les matrices polyoléfiniques
12.	Galuschko André	MESR	Baschnagel J.	01/10/2007	Etude de l'influence des interactions à longue portée sur des brosses de polymères sous cisaillement
13.	Harris Hassan	MESR	Lutz P.	01/10/2005	Matériaux amphiphiles auto-assemblés à base de silsesquioxènes
14.	Klein Guillaume	Région	Holl Y.	01/10/2007	Films polymères nanostructurés issus de colloïdes aqueux
15.	Laugel Nicolas	MESR	Schaaf P., Ball V.	01/10/2004	Mécanismes de construction de films multicouches de polyélectrolytes : relation entre les régimes linéaire et exponentiel et la perméabilité aux ions multivalents
16.	Le Thi-Thanh Tam	BDI Région	Mésini Ph.	01/10/2006	Etude et synthèse de nanotubes autoassemblés
17.	Malaquin Linda	BDI-CEA	Charitat Th, Daillant J.	01/11/2006	Bicouches lipidiques: interactions et déstabilisations
18.	Maresov Egor	MESR	Semenov	01/10/2005	Statistical physics of self-assembling structures in heteropolymer systems
19.	Martsinkevitch Christine	CIFRE Lanxess	Catala	04/11/2004	Synthèse d'une nouvelle famille de copolymères acrylonitrile / butadiène sous forme solide sans résidu d'émulsifiant et porteurs de groupes fonctionnels
20.	Nguyen Rémi	Région	Giuseppone N.	01/10/2006	Etude de bibliothèques de copolymères à blocs amphiphiles dynamiques
21.	Popa Gabrielle	MESR	Decher G.	01/10/2007	Biohybrides 2D et 3D : assemblage de films multicouches polyélectrolytes/cellules vivantes



N°	Nom - Prénom	Financt	Responsable	Date d'arrivée	Titre
22.	Reisch Andreas	BDI/Région	Schaaf/Mésini	01/10/2005	Multicouches à degré d'hydrophobicité adaptatif
23.	Reix Nathalie	contrat	Frère	01/09/2005	Insuline orale : vers une nouvelle forme galénique
24.	Solar Mathieu	Région	Guathier C. / Meyer H	01/10/2006	Analyse mécanique du contact sur surface de polymère par la dynamique moléculaire
25.	Souchko Rimma	BGF	Guenet JM	01/10/2006	Etude de copolymères peignes
26.	Tauk Lara	MESR	Giuseppone N.	01/10/2006	Utilisation de la chimie combinatoire dynamique pour la formation de films multicomposites à gradients fonctionnels
27.	Trifat Mohammed	MESR	Marques C.	01/10/2007	Confinement d'une molécule d'ADN sous une membrane autoassemblée de phospholipides
28.	Vergnat Christelle	MESR	Brinkmann/Legrand J.F.	01/10/2006	Elaboration de surfaces polymères orientées et nanostructurées périodiques pour l'orientation de matériaux polymères et moléculaires conjugués
29.	Xu Sheng Guang	BGE	Giuseppone N.	01/10/2006	Self-replication selection in dynamic combinatorial library
30.	Zheng Zhiqiang	MESR	Decher	01/10/2006	Contrôle de propriétés des multicouches de polyélectrolytes pour des applications biomédicales : relargage des médicaments et furtivité
31.	Zinck Armelle	DFG	Kekicheff P.	01/10/2003	Elasticité et structure de la molécule d'ADN étirée

## CONTRATS 2002-2007

Responsable scientifique	N° contrat	Financier	Date début	Date fin	Objet	Total HT Euros
BASCHNAGEL	511073	CEE	01/09/2004	31/08/2008	Confined polymer films deviations form bulk behavior (polyfilm) Marie Curie RTN	118803
BENOIT	509914	GRL	01/04/1991	01/04/2003	Physicochimie des polymères	38112
CANDAU	511023	CEE	01/09/2001	31/08/2003	Concentrated suspensions of mineral particles (bourse ind. M. Curie)	113310
CANDAU	501509	ATOFINA	01/12/1999	30/09/2003	Synthèse de dispersants en polymérisation micellaire	41619
CANDAU	501470	SEPPIC	01/10/1998	30/09/2003	Polymères ampholytes modifiés hydrophobiquement	45735
DECHER	511005	CEE (MPIP)	01/09/2000	31/08/2004	CODE (MPIP)	144500
CATALA	503236	CEA	01/07/2004	31/12/2004	Etude par spectroscopie UV de la synthèse par voie anionique de Poly-I-méthylstyrène de masse moléculaire élevée et faible polymolécularité	15000
DANICHER	501627	ARCELOR	13/05/2004	12/08/2004	Synthèse de microcapsules en polyamide par polycondensation interfaciale	2500
DECHER	501623	L'OREAL	15/10/2003	31/12/2003	Obtention d'un démonstrateur préliminaire non optimisé pour filtrer partiellement les UVA de préférence et à défaut les UVB	15000
Decher	58d495	Don MITSUI	08/10/2004			15000
FOND	501588	ATOFINA	15/10/2002	15/10/2005	Mécanismes de fissuration des polymères amorphes	42000
FOND	501665	ARKEMA	01/03/2006	28/02/2009		27000
FRERE DANICHER	503164	ANVAR	01/01/2003	31/12/2005	Optimisation de la synthèse de fibres textiles intelligentes greffées	203000
FRERE DANICHER	501663	DECATHLON	17/03/2005	18/12/2006		37448
FRERE DANICHER	501685	GAM	06/11/2006	05/11/2009		105912
GAUTHIER Ch.	501563	ESSILOR	19/02/2002	18/02/2003	Observation et caractérisation des rayures sur des substrats organiques	27352
GAUTHIER	501589	SAINT GOBAIN	01/12/2002	30/04/2003	Etude de la rayabilité de vernis déposés sur des polycarbonates	1500
GAUTHIER	501595	ATOFINA	01/02/2003	30/04/2003	Etude de la résistance à la rayure du PMMA	10000
GAUTHIER	501608	USINOR	01/02/2003	31/01/2004	Résistance à la rayure des tôles prélaquées	2500
GAUTHIER	501636	ESSILOR	10/10/2003	30/09/2004	Observation et caractérisation des rayures sur des vernis anti-abrasion	12000
GUENET	503152	CEFIPRA	01/12/2002	30/11/2005	Polymer materials with multiscale porosity	31050
GUENET	503267	OTAN	20/12/2004	19/12/2006	subvention	5000
GUENET		PAI DNIPRO			Coopération Ukraine	3800
HOLL	1MA001	NOVACEL	02/05/2005	02/05/2006	Etude dans le domaine des films minces polymères	600
HOLL/MARIE	501597	ETHYPHARM	14/03/2003	31/03/2004	Etude des mécanismes de formation et de maturation de films minces polymères pour le contrôle des profils de libération de principes actifs pharmaceutiques	15000
HOLL/MARIE	511088	CEE Napoléon	01/06/2005	30/05/2009	Napoleon	234721
KRAFFT	511060	CEE BARP+	01/01/2004	31/12/2006	Development of a bioartificial pancreas for type I diabetes therapy « BARP+ »	285000

Responsable scientifique	N° contrat	Financier	Date début	Date fin	Objet	Total HT Euros
LOTZ	501605	MILLIKEN	18/07/2003	17/01/2005	Développement de sphérulites dans des polymères cristallins	168191
LOTZ	511039	CEE	30/08/2002	20/08/2006	Eurofet research training Network : Organized molecular films and their use for organic field effect transistors	201000
LUTZ	501530	CLARIANT	10/11/2000	31/01/2003	Développement du procédé et de catalyseurs amorceurs pour la synthèse de polyéthylènes glycols linéaires de masse molaire élevée	84513
LUTZ	501662	MACO-PHARMA	17/10/2005	16/10/2008		37625
MARQUES	501640	BASF	01/10/2004	30/09/2005	Investigation of mechanical properties of different kinds of superabsorber	55100
MATHIS C.	502154	CEE	01/04/2000	31/03/2003	Chemical functionalization of carbon nanotubes	115625
MATHIS C.	511030	CEE	01/11/2001	31/10/2004	Molecular Approach to Carbon Based Materials for Energy Storage MAC-MES	88230
PEFFERKORN	501527	Institut Français du Pétrole	01/01/2000	31/12/2003	Endommagement de milieux poreux par dépôt de particules peu stables	22866
PEFFERKORN	501528	BASF	01/04/2000	31/08/2004	Caractérisation de la polyvinylamine aux interfaces	81417
PEFFERKORN	501630	INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE	05/07/2004	31/12/2006	Modélisation physique et prévention de l'endommagement des abords des puits	9750
SCHAAF	503235	INSERM	09/08/2004	08/08/2005	Mécanismes et conséquences de l'étalement d'une cellule sur une surface	8333
SCHAAF	503240	FNS ACI	14/09/2004	13/09/2007		62709
SCHAAF	1MA001	LAFARGE	03/12/2004	02/01/2005	Prestations concernant des problèmes liés à l'assemblage de polyélectrolytes sur les surfaces et sur des problèmes liés à la nucléation-croissance	1000
SELB	501612	INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE	28/10/2003	31/10/2004	Mise au point de microémulsions ammoniacales de type eau/huile ou bicontinues	10000
SELB	501629	TOTAL	01/02/2004	31/01/2005	Amélioration du procédé de synthèse et des performances des superabsorbants	15000
CATALA	501638	LANXESS	10/12/2004	09/12/2007	Synthèse d'une nouvelle famille de copolymères acrylonitrile/butadiène sous forme solide sans résidu d'émulsifiant et porteurs de groupes fonctionnels	48000
TUREK	511011	CEE	31/08/2000	30/08/2004	Chemical synthesis and electron paramagnetic resonance of molecular magnets	98939
TUREK	503125	MJENR	20/08/2002	19/08/2005	Matériaux moléculaires mésoscopiques à propriétés magnéto-optiques (ACI Nanosciences)	44314

**ACI depuis 2002**

DECHER	2P8001	ACI surface	2002	2003	15933
SCHAAF	2P2001	ACI Santé	2002	2003	13511
SCHAAF	2P8001	ACI surface	2002	2003	15933
DECHER		Projet DFG	2002	2004	26000
LUTZ	2P2001	ACI Santé	2002	2003	33396
SCHIRRER	2P8001	ACI surface	2001	2002	15933

**ANR EN COURS 2007**

Scientifique	Projet	Partenaire	Date Début	Date fin	Total contrat	Acronyme
P Lutz	Blan	D Matt	02/12/2005	01/12/2008	138 360 €	Watercat
M Rawiso	Blan	Seul	01/12/2005	31/11/2007	153 000 €	SMPN
F Schosseler	Blan	Muller-ECPM	02/12/2005	01/12/2008	96 096 €	Nanocompline
B Meurer	Blan	4 partenaires	20/12/2005	19/12/2008	3 000 €	Cibles GLP
J Baschangel	Blan	Seul	06/11/2006	05/11/2009	163 000 €	SPBRUSH
MP Krafft	Blan		06/11/2006	05/11/2009	170 000 €	JeuxBulles
P Schaaf	Blan	Inserm. Uni Poincaré	08/11/2006	07/11/2009	50 000 €	Cartilspray
P Petit	Pnano	4 partenaires	01/12/2006	30/11/2009	34 600 €	Tricotra
J Wittmer	Blan	Ligoure-montpellier	06/11/2006	05/11/2009	22 672 €	Tsanet
P. Schaaf	Blan	Senger (INSERM) Frisch (ULP)	01/11/2007	31/10/2010	153 704 €	Clickmultilayer
C. Marques	Pnano	CEA Saclay	01/11/2007	31/10/2010	410 000 €	Sliding Tethered Ligands



***PERSONNELS DE L'ICS***



# Arrivées de personnels permanents

## ARRIVEES DE CHERCHEURS ET ENSEIGNANTS

N°	Nom - Prénom	Statut	Equipe	Date d'arrivée
1.	Wittmer Joachim	DR2	Théorie et Simulation des Polymères	01/01/2003
2.	Schosseler François	CR1	Systèmes Macromoléculaires et Supramoléculaires Organisés	01/10/2003
3.	Semenov Alexandr	DR2	Théorie et Simulation des Polymères	01/10/2003
4.	Legrand Jean-François	PR1	Morphogenèse de Polymères et Matériaux Moléculaires	01/09/2004
5.	Waton Gilles	CR1	Systèmes Fluorés	01/09/2004
6.	Schröder André	CR1	Membranes et Microforces	08/11/2004
7.	Thalmann Fabrice	MC	Membranes et Microforces	08/11/2004
8.	Marques Carlos	DR2	Membranes et Microforces	01/01/2005
9.	Baxter Paul	CR1	Synthèse/Propriétés Optiques et Magnétiques	01/10/2005
10.	Boulmedais Fouzia	CR2	Multicouches de Polymères	01/01/2006
11.	Le Houerou Vincent	MC	Mécanique des Polymères	01/09/2006
12.	Maurel Vincent	MC	Synthèse/Propriétés Optiques et Magnétiques	01/09/2006
13.	Schmatko Tatiana	MC	Colloïdes et macromolécules	01/09/2006
14.	Vysochina Katerina	MC	Mécanique des Polymères	01/09/2006
15.	Farago Jean	MC	Théorie et Simulation des Polymères	01/09/2006
16.	Pelletier Hervé	MC	Mécanique des Polymères	01/09/2006
17.	Giuseppone Nicolas	PR2	Synthèse et Autoassemblage Moléculaire et Supramoléculaire	01/10/2007
18.	Martinoty Philippe	DR1	Systèmes Complexes Moléculaires et Macromoléculaires Organisés	01/01/2008
19.	Collin Dominique	CR1	Systèmes Complexes Moléculaires et Macromoléculaires Organisés	01/01/2008
20.	Rogez Daniel	CR1	Systèmes Complexes Moléculaires et Macromoléculaires Organisés	01/01/2008

## ARRIVES D'ITA (IATOS)

N°	Nom - Prénom	Grade	Equipe	Date d'arrivée
1.	Contal Christophe	T-IATOS	Colloïdes et Macromolécules	01/09/2003
2.	Schnell Fabien *	AI	SYSMO	01/12/2003
3.	Gruber-Kiritsakos Nathalie *	IR2	Hosseini	01/12/2003
4.	Gavat Odile	AI	Chimie des polymères	01/01/2004
5.	Saettel Catherine	TCE	Caracterisation	02/11/2004
6.	Basler Marc	TCN	Membranes et Microforces	08/11/2004
7.	Collard Alexandre	AI	Chimie des Polymères	01/10/2005
8.	Vinauger Michèle	TCN	Administration	01/01/2006
9.	Chauvelot Marc	AJT	Accueil	01/03/2006
10.	Fleith Guillaume	AI	SYMISO	01/12/2006
11.	Gonthier Eric	T-IATOS	Multicouches de Polymères	01/02/2006
12.	Allgayer Patrick	T	Atelier de Mécanique	01/01/2008
13.	Haccoun Josiane	AASU	Administration	01/01/2008
14.	IR Informatique	IR	Théorie et Simulation	01/01/2008
15.	T chimiste	T	Synthèse et Auto-assemblage Moléculaires et Supramoléculaires	01/01/2008



# Départs de Personnels Permanents

## DEPARTS DE CHERCHEURS ET ENSEIGNANTS

N°	Nom - Prénom	Statut	Date d'arrivée	Départ prévu	Motif Départ
1.	Mathis André	CR1	01/11/1959	01/02/2003	retraite 65 ans
2.	Tinland Bernard	DR2	01/10/1993	30/11/2003	mutation Marseille
3.	Sturm Jean	CR1	01/10/1969	31/12/2003	chgt affectation
4.	Friedmann Gilbert	CR1	01/01/1981	06/01/2004	retraite 65 ans
5.	Weill Gilbert	PR	01/10/1954	30/09/2004	retraite 68 ans, fin éméritat
6.	Ball Vincent	MC	01/07/2000	01/01/2005	mutation médecine
7.	Peruch Frédéric	CR1	25/10/1999	01/08/2005	mutation Bordeaux
8.	Wittmann Jean-Claude	DR1	01/10/1962	31/08/2005	retraite 65 ans
9.	Braymand Sandrine	MC	15/04/2002	01/09/2005	congé parental
10.	Nuffer Richard	CR1	01/11/1969	06/06/2006	Retraite 60 ans
11.	Maurel Vincent	MC	01/09/2006	15/12/2006	Départ eq. Turek
12.	Choua Sylvie	MC	01/03/2002	15/12/2006	Départ eq. Turek
13.	Turek Philippe	PR	01/09/1985	15/12/2006	Départ eq. Turek
14.	Bieber André	PR	09/10/1970	15/12/2006	Départ Eq. Turek
15.	Barzoukas Marguerite	PR	02/09/1999	15/12/2006	Départ eq. Turek
16.	Widmaier Jean-Michel	CR1	01/07/1997	18/07/2007	Décès
17.	Danicher Louis	MC	01/10/1997	31/08/2007	Retraite 63 ans
18.	Candau Françoise	DREm	01/10/1963	02/06/2008	Fin éméritat
19.	Zana Raoul	DREm	01/11/1959	31/08/2008	Fin éméritat
20.	Pefferkorn Emile	DR1	01/10/1966	19/01/2009	Retraite 65 ans
21.	Thierry Annette	CR1	01/10/1968	13/07/2009	Retraite 65 ans
22.	Lotz Bernard	DRE	01/11/1961	31/08/2009	Fin éméritat
23.	Mathis Claude	DR1	01/10/1967	17/10/2009	Retraite 65 ans
24.	Meurer Bernard	CR1	01/10/1973	10/06/2012	Retraite 65 ans
25.	Selb Joseph	CR1	01/09/1969	08/10/2012	Retraite 65 ans
26.	Sarazin Dominique	CR1	01/10/1977	11/11/2012	Retraite 65 ans
27.	Catala Jean-Marie	DR2	01/06/1973	30/11/2012	Retraite 65 ans
28.	Schirrer Robert	DR2	01/01/1995	24/01/2013	Retraite 65 ans
29.	Legrand Jean-François	PR1	01/09/2004	01/05/2013	Retraite 65a

**DEPARTS D'ITA (IATOS)**

N°	Nom - Prénom	Grade	Date d'arrivée	Départ	Motif Départ
1.	Graff Sabine	IE2	01/01/1965	01/10/2003	CPA retraite 60 ans
2.	Wassereau Emmanuelle	AJT2	01/09/1999	31/08/2004	disponibilité
3.	Gruber-Kiritsakas Nathalie*	IR2	01/01/2005	30/11/2004	Départ éq. Hosseini
4.	Graff Roland	IR2	18/08/1975	01/01/2005	affectation fédération chimie (R. Louis)
5.	Zehnacker Suzanne	IR2	01/01/1967	15/02/2005	retraite 65 ans
6.	Meens Roger	IE2	01/11/1996	21/09/2005	décès
7.	Schnell Fabien*	AI	01/12/2003	31/12/2005	NOEMI Mulhouse
8.	Bulot Sylvie	AI	01/09/2000	01/01/2006	mutation NOEMI
9.	Pansiot Sylvie <sup>2</sup>	TCS	01/11/1998	01/01/2006	Mutation NOEMI
10.	Isel François	IE2	01/02/1966	03/01/2006	retraite
11.	Hensgen Sylvia	TCN	30/04/1998	31/12/2006	retraite 65 ans
12.	Bernard Maxime	IR2	18/04/1979	15/12/2006	Départ Eq. Turek
13.	Gendner Marcel	IR1	01/01/1994	05/12/2006	Retraite 62 ans
14.	Lorentz Fabien	Bibliothécaire	01/09/1998	30/04/2007	Mutation SCD
15.	Mottin Monique	TCE	01/09/1965	18/07/2007	Retraite 60 ans
16.	Percheron Nicole	TCE	01/11/1966	05/01/2007	Retraite 60 ans
17.	Pith Tha	IE1C	01/09/1997	05/10/2007	Retraite 65 ans
18.	Straupé Christine	IE2	25/05/1970	20/02/2010	Retraite 60 ans
19.	Druz Jacques	IR2	01/10/1997	27/07/2012	retraite 65 ans
20.	Roth René	TCS	01/09/1970	01/05/2011	retraite 65 ans
21.	Wehr Monique	IE2	01/09/1994	27/05/2011	Retraite 60 ans
22.	Widmaier Josiane	IE1C	01/04/1974	17/02/2013	retraite 65 ans

# Personnel permanent de l'ICS

## *Chercheurs et enseignants-chercheurs permanents*

N°	Nom - Prénom	Statut	Groupe	Date d'arrivée
1.	Baschnagel Jörg	PR1	Théorie et Simulation des Polymères	01/09/1999
2.	Baxter Paul	CR1	Chimie des Polymères	01/10/2005
3.	Boulmedais Fouzia	CR2	Multicouches de Polymères	01/01/2006
4.	Brinkmann Martin	CR1	Morphogenèse de Polymères et Matériaux Moléculaires	01/10/2000
5.	Candau Françoise	DREm	Colloïdes et Macromolécules	03/06/2003
6.	Catala Jean-Marie	DR2	Chimie des polymères	01/06/1973
7.	Charitat Thierry	MC	Membranes et Microforces	01/10/1998
8.	Combet Jérôme	MC	Polymères et Systèmes Mixtes	01/10/2000
9.	Collin Dominique	CR1	Systèmes Complexes Moléculaires et Macromoléculaires Organisés	01/01/2008
10.	Danicher Louis	MC	Multicouches de Polymères	01/10/1997
11.	Decher Gero	PRex	Multicouches de Polymères	01/10/1995
12.	Duval Michel	CR1	Polymères et Systèmes Mixtes	01/10/1977
13.	Farago Jean	MC	Théorie et Simulation des Polymères	01/09/2006
14.	Félix Olivier	CR1	Multicouches de Polymères	01/10/2000
15.	Fond Christophe	PR	Mécanique Physique des Polymères Solides	01/09/2001
16.	Frère Yves	CR1	Multicouches de Polymères	01/09/1975
17.	Gauthier Christian	PR	Mécanique Physique des Polymères Solides	01/10/1996
18.	Giuseppone Nicolas	PR	Synthèse et Auto-Assemblage Moléculaires et Supramoléculaires	01/10/2007
19.	Guenet Jean-Michel	DR2	Systèmes Complexes Moléculaires et Macromoléculaires Organisés	01/01/2000
20.	Holl Yves	PR	Colloïdes et Macromolécules	01/09/2000
21.	Johner Albert	DR2	Théorie et Simulation des Polymères	01/10/1990
22.	Kekicheff Patrick	DR2	Membranes et Microforces	01/10/1995
23.	Krafft Marie-Pierre	DR2	Systèmes organisés Fluorés à Finalité Thérapeutique	01/10/1997
24.	Le Houerou Vincent	MC	Mécanique Physique des Polymères Solides	01/09/2006
25.	Legrand Jean-François	PR1	Morphogenèse de Polymères et Matériaux Moléculaires	01/09/2004
26.	Lotz Bernard	DREm	Morphogenèse de Polymères et Matériaux Moléculaires	01/11/1961
27.	Lutz Pierre	DR1	Chimie des polymères	01/11/1975
28.	Maaloum Mounir	PR	Colloïdes et Macromolécules	01/09/1993
29.	Marie Pascal	CR1	Colloïdes et Macromolécules	01/01/1979
30.	Marques Carlos	DR2	Membranes et Microforces	01/01/2005
31.	Martinoty Philippe	DR1	Systèmes Complexes Moléculaires et Macromoléculaires Organisés	01/01/2008
32.	Mathis Claude	DR1	Chimie des polymères	01/10/1967
33.	Mesini Philippe	CR1	Synthèse et Auto-Assemblage Moléculaires et Supramoléculaires	01/10/1995
34.	Meurer Bernard	CR1	Systèmes organisés Fluorés à Finalité Thérapeutique	01/10/1973
35.	Meyer Hendrick	CR1	Théorie et Simulation des Polymères	01/10/2002
36.	Muller Pierre	CR1	Colloïdes et Macromolécules	01/10/1993
37.	Pefferkorn Emile	DR1	Colloïdes et Macromolécules	01/10/1966

N°	Nom - Prénom	Statut	Groupe	Date d'arrivée
38.	Pelletier Hervé	MC	Mécanique Physique des Polymères Solides	01/09/2006
39.	Petit Pierre	DR2	Polymères et Systèmes Mixtes	01/03/1988
40.	Rawiso Michel	DR2	Polymères et Systèmes Mixtes	01/10/1979
41.	Rogez Daniel	CR1	Systèmes Complexes Moléculaires et Macromoléculaires	01/01/2008
42.	Sarazin Dominique	CR1	Systèmes Complexes Moléculaires et Macromoléculaires Organisés	01/10/1977
43.	Schaaf Pierre	PR	Multicouches de Polymères	01/11/1991
44.	Schirrer Robert	DR2	Mécanique Physique des Polymères Solides	01/01/1995
45.	Schmatko Tatiana	MC	Colloïdes et Macromolécules	01/09/2006
46.	Schosseler François	CR1	Polymères et Systèmes Mixtes	01/10/2003
47.	Schröder André	CR1	Membranes et Microforces	08/11/2004
48.	Selb Joseph	CR1	Polymères et Systèmes Mixtes	01/09/1969
49.	Semenov Alexandr	DR2	Théorie et Simulation des Polymères	01/10/2003
50.	Thalmann Fabrice	MC	Membranes et Microforces	08/11/2004
51.	Thierry Annette	CR1	Morphogenèse de Polymères et Matériaux Moléculaires	01/10/1968
52.	Vysochina Katerina	MC	Mécanique Physique des Polymères Solides	01/09/2006
53.	Waton Gilles	CR1	Systèmes organisés Fluorés à Finalité Thérapeutique	01/09/2004
54.	Widmaier Jean-Michel	CR1	Chimie des polymères	01/07/1997
55.	Wittmer Joachim	CR1	Théorie et Simulation des Polymères	01/01/2003
56.	Zana Raoul	DREm	Colloïdes et Macromolécules	01/09/2003

### ***Ingénieurs, Techniciens, Administratifs***

N°	Nom - Prénom	Grade	Groupe	Date d'arrivée
1.	Basler Marc	TCN	Membranes et Microforces	08/11/2004
2.	Benoît Nicole	TCE	Colloïdes et Macromolécules	01/06/1998
3.	Blanck Christian	AI	Multicouches de Polymères	24/01/1983
4.	Bruzzo Katia	TCN	Administration	01/04/1999
5.	Chauvelot Jean-Marc	AJT	Administration	01/03/2006
6.	Choffel Philippe	IE2	Administration	01/01/1988
7.	Collard Alexandre	AI	Chimie des Polymères	01/10/2005
8.	Contal Christophe	T-IATOS	Colloïdes et Macromolécules	01/09/2003
9.	Courtier François	AI	Mécanique	01/01/1994
10.	Druz Jacques	IR2	Caractérisation	01/10/1997
11.	Favier Damien	AI	Mécanique Physique des Polymères Solides	01/09/2002
12.	Fleith Guillaume	AI	SYMSO	05/01/2004
13.	Foussat Catherine	TCN	Caractérisation	15/02/2002
14.	Gavat Odile	AI	Chimie des polymères	01/01/2004
15.	Gonthier Eric	T-Iatos	Multicouches de Polymères	01/02/2006
16.	Guilbert Yves	IR1	Caractérisation	01/01/1980
17.	Herrmann Laurent	IE2	MI <sup>2</sup> EL	01/12/1990
18.	Iss Jean	IE2	Membranes, Liposomes, Forces et Structure de surfa	01/04/1999
19.	Koch Léa	TCS	Administration	01/09/1993

N°	Nom - Prénom	Grade	Groupe	Date d'arrivée
20.	Lambour Christophe	TCS	Mécanique	01/01/1995
21.	Lamps Jean-Philippe	AI	Chimie des polymères	20/12/1982
22.	Meyer Magali	AJT	Administration	01/12/2001
23.	Paulus Franck	IE2	Informatique	01/09/2002
24.	Peguet Marie-France	TCE	Caractérisation	01/02/1970
25.	Rameau Alain	IR1	Caractérisation	01/01/1980
26.	Roth Marcel	TCE	MI <sup>2</sup> EL	01/01/1989
27.	Roth René	TCS	Caractérisation	01/09/1970
28.	Saettel Catherine	TCE	Caracterisation	02/11/2004
29.	Schmutz Marc	IR2	Morphogenèse de Polymères et Matériaux Moléculaire	01/12/2000
30.	Sivongsay Sisouk	AI	Informatique	01/12/2001
31.	Stoetzel Serge	TCE	Administration	01/01/1992
32.	Straupé Christine	IE2	Morphogenèse de Polymères et Matériaux Moléculaire	25/05/1970
33.	Strub Gérard	TCN	Mécanique	01/09/2002
34.	Tecquert Jean-Louis	TCN	Multicouches des Polyélectrolytes	01/02/2002
35.	Vinauger Michèle	TCN	Administration	01/01/2006
36.	Wehr Monique	IE2	Administration	01/09/1994
37.	Widmaier Josiane	IE1	Colloïdes et Macromolécules	01/04/1974

# Post-doctorants et visiteurs

## Post-doctorants

N°	Nom - Prénom	Institution d'origine	Financement	Date d'arrivée	Départ prévu
1.	Angerman Hindrik Jan	University of Groningen (The Netherlands)	CNRS	01/02/2005	31/01/2007
2.	Baulin Vladimir	LDFC Strasbourg	CNES	01/11/2004	30/10/2005
3.	Buono Annamaria	Universita di Napoli "Federico II" (Italie)	bourse gvt italien	06/01/2003	31/07/2003
4.	Caetano Wilker	Institut de Physique de l'Université de Sao Paulo (Brésil)	MENESR	25/11/2004	24/11/2005
5.	Cavallo Anna	Max Planck Institut Mainz	ULP Industrie/ CDD CNRS	01/03/2006	31/08/2007
6.	Costantini Nicola	MPI Mayence (Allemagne)	CNRS	01/09/2003	12/11/2004
7.	Dawn Arnab	Polymer Science Unit IACS Jadavpur, Kolkata, India	LEA ICS-MPIP	01/11/2006	31/07/2007
8.	Epure Virginia	Institute Macromolecular Chemistry Iasi, Romania	Région	08/09/2005	07/09/2007
9.	Ferreira Marystela	Université de Sao Paulo (Brésil)	poste rouge CNRS	26/04/2005	28/08/2005
10.	Gonzalez Perez Alfredo	Université de Saint-Jacques de Compostelle, Espagne	Bourse espagnole +auxiliaire CNRS	01/04/2005	31/05/2006
11.	Haluska Christopher	Max Plank Institut fur Kolloid - Potsdam	LEA	01/11/2005	30/10/2007
12.	He Maoshuai	Peking University (Chine)	CNRS	01/01/2007	31/10/2007
13.	Izquierdo Albert	Université Paul Sabatier Toulouse	CNRS	01/06/2003	31/05/2005
14.	Jarkova Elena	MPIP Mayence - Université de Moscou	CNRS	01/10/2003	30/09/2004
15.	Khelfallah Nawel Souad	Univ. Mainz, Institut für Physikalische Chemie	CNRS LEA	01/09/2004	31/08/2006
16.	Klement Robert	Faculty of Chemical Technology - Bratislava	TMR CEE	15/04/2001	31/03/2003
17.	Kreer Torsten	Johannes Gutenberg Universität Mainz	ANR	01/01/2007	31/12/2009
18.	Kreer Torsten	Johannes Gutenberg Universität Mainz	DFG	06/09/2004	31/08/2006
19.	Kujawa Piotr	Technical Univ. Lodz Pologne	CEE-Marie Curie	01/09/2001	15/05/2003
20.	Kulcsar-Orban Agnès	Institute of Biophysics - Szeged (Hongrie)	bourse Marie Curie INSERM	21/01/2002	29/02/2004
21.	Kutsevol Nataliya	Taras Shevchenko National University, Kiev (Ukraine)		27/03/2007	02/05/2007
22.	Kutsevol Nataliya	Taras Shevchenko National University, Kiev (Ukraine)		14/03/2006	17/05/2006
23.	Kutsevol Nataliya	Taras Shevchenko National University, Kiev (Ukraine)		01/03/2005	31/05/2005
24.	Kutsevol Nataliya	Taras Shevchenko National University, Kiev (Ukraine)	MESR	03/06/2003	02/07/2003
25.	Kutsevol Nataliya	Taras Shevchenko National University, Kiev (Ukraine)	MENRT	01/06/2002	31/12/2002
26.	Lafaye Sébastien	Thésard ICS	ATER	29/11/2002	31/08/2003
27.	Le Houerou Vincent	Université Rennes 1	ULP	01/10/2004	31/08/2005
28.	Malik Sudip	Indian Association for the cultivation of Science, Jadavpur, Calcutta	CEFIPRA	01/03/2003	28/02/2005

29.	Mejri Mahdi	ENSITM Mulhouse	Auxiliaire CNRS+CDD	01/03/2006	31/12/2006
30.	Morale Francesca	Université de Novara (Italie)	CDD/Eurofet	28/02/2005	31/08/2005
31.	Nyrkova Irina	Moscow State Univ., Dept. Physics	CDD CNRS DR2	01/09/2005	31/08/2008
32.	Ono Shoko	Mitsui Chemicals, Chiba, Japon	Japon	01/07/2003	30/06/2005
33.	Perrot Tifenn	ENS Chimie Lille / ENSAIT Roubaix	CDD CNRS	15/11/2006	26/05/2007
34.	Poux Sandrine	Thésard ICS	ATER	30/11/2002	31/08/2003
35.	Pratontep Sirapat	University of Birmingham (UK)	CDD sur contrat industriel	01/02/2003	31/05/2004
36.	Pusel Thomas	Institut für Makromolekular Chemie Freiburg - Allemagne	Université Fribourg	23/06/2003	26/06/2003
37.	Renouard Thierry	Université Rennes - EPFL Lausanne	contrat européen MACMES	15/03/2002	31/12/2004
38.	Rossi Simona	University of Florence (Italie)	contrat européen	17/04/2007	30/04/2008
39.	Ruan Jr-Jeng	University of Akron (USA)	contrat industriel	01/08/2003	22/07/2005
40.	Rudatsikira Alphonse	Univ. Nat. Rwanda	contrat industriel	01/01/2001	28/02/2003
41.	Ruggeri Etienne	ESPCI 10, rue Vauquelin 75005 Paris	Total/Arkema	02/02/2004	02/02/2005
42.	Sanchez Dominguez Margarita	University of Bristol, Angleterre	Auxiliaire + CDD	03/05/2004	30/06/2006
43.	Saulnier Benjamin	Université Montpellier 1	CNRS CDD	05/07/2004	30/06/2006
44.	Simon François-Xavier	Université de Metz	CDD CNRS	18/12/2006	19/03/2007
45.	Soare Lucica Cristina	EPFL Lausanne	contrat industriel	01/11/2005	31/07/2006
46.	Viswanathan Chinnuswamy	Bharathiar University - Tamil Nadu (Inde)	MENESR	01/10/2005	30/09/2006
47.	Zhang Guifang	China Pharmaceutical University Nanjing, Chine	Ministère+CNRS	15/11/2002	31/08/2004

## Visiteurs

N°	Nom - Prénom	Institution d'origine	Financement	Date d'arrivée	Départ prévu
1.	Aouinti Leila	Université d'Oran (Algérie)	Univ Oran	28/02/2005	31/03/2005
2.	Atalar Fatmahan	University of Essex, Colchester, UK - Université d'Istanbul Fac. De Médecine	CNRS	01/01/2003	01/01/2003
3.	Banerjee Arindam	Department of Biological Chemistry, KOLKATA, India	CNRS	08/06/2006	07/09/2006
4.	Belbachir Mohammed	Université d'Oran Es-Sénia - Laboratoire de chimie des polymères (Algérie)	DRI	01/06/2003	15/06/2003
5.	Belbachir Mohammed	Université d'Oran Es-Sénia - Laboratoire de chimie des polymères (Algérie)	DRI	20/09/2003	05/10/2003
6.	Bennaceur Ahmed	Centre Universitaire de Mascara (Algérie)	Université de Mascara	01/06/2005	30/06/2005
7.	Benrraou Mohamed	Université de Errachidia (Maroc)	auto	07/07/2004	30/09/2004
8.	Bonet Avalos Josep	Université Rovira i Virgili Tarragone (Espagne)	professeur invité ULP	27/06/2005	26/07/2005
9.	Bouyacoub Nabahat	Univ. Oran Es-Senia	Faculté Oran	06/01/2003	31/01/2003
10.	Bouzina Lila	Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, Algérie	Faculté de Tlemcen, Algérie	02/07/2007	03/08/2007
11.	Chong Song-Ho	Institute for Molecular Science Okazaki, Japon	Crédits propres	15/03/2007	25/07/2007
12.	Chong Song-Ho	Institute for Molecular	Crédits propres	05/12/2005	17/12/2005

		Science Okazaki, Japon			
13.	Chong Song-Ho	Institute for Molecular Science Okazaki, Japon	Bourse IUF	22/11/2004	08/01/2005
14.	Dadmun Mark	Univ. Tennessee Knoxville	ULP	01/01/2006	01/08/2006
15.	El Hasri Saïd	Université Cadi Ayyad - Marrakech (Maroc)	Université Marrakech	01/09/2005	28/02/2006
16.	El Hasri Saïd	Université Cadi Ayyad - Marrakech (Maroc)	Université Marrakech	16/09/2002	28/02/2003
17.	El Hasri Saïd	Université Cadi Ayyad - Marrakech (Maroc)	Université Marrakech	01/09/2003	31/12/2003
18.	El Hasri Saïd	Université Cadi Ayyad - Marrakech (Maroc)	Université Marrakech	01/09/2004	31/12/2004
19.	Er Rafik Mériem	DWI-RWTH Aachern (Allemagne)		02/07/2007	13/07/2007
20.	Erukhimovich Igor	Moscow State University	LEA	01/09/2006	30/11/2006
21.	Gill Rohama	Quaid-i-Azam University, Islamabad, Pakistan	Bourse pakistanaise	01/02/2007	31/07/2007
22.	Grossi Loris	Université de Bologne	Pr associé ULP	17/05/2005	09/06/2005
23.	Itagaki Hideyuki	Université de Shizuoka	CNRS	10/05/2007	14/08/2007
24.	Itri Rosangela	Université de Sao Paulo	Enseignant invité ULP	12/02/2007	11/05/2007
25.	Itri Rosangela	Université de Sao Paulo	DREI	30/01/2006	11/02/2006
26.	Itri Rosangela	Université de Sao Paulo	DRI	25/06/2005	25/07/2005
27.	Kawaguchi Akiyoshi	Université de Ritsumeikan (Japon)	Université japonaise	06/05/2003	20/08/2003
28.	Kilfoil Maria	McGill University, Montréal (Québec)	CNRS	02/07/2007	30/09/2007
29.	Lai Kee Him Joséphine	IECB - Université Bordeaux I		05/02/2007	08/02/2007
30.	Lee Nam-Kyung	Sejong University - SEOUL (Corée)	CNRS - DREI	07/02/2006	27/02/2006
31.	Mattioni Laetitia	Université de Lyon 1, LPMC, Villeurbanne		04/10/2004	29/10/2004
32.	Megherbi Radja	Univ. Oran El Esnia	Univ Oran	28/02/2005	31/03/2005
33.	Melnyk Nataliya	Kiev Taras Shevchenko National University Ukraine	Contrat NATO	01/03/2005	13/03/2005
34.	Melnyk Nataliya	Kiev Taras Shevchenko National University Ukraine	Contrat NATO	01/03/2005	13/03/2005
35.	Mendoza Carlos I.	Université de Mexico	auto	18/09/2005	23/09/2005
36.	Naderian Maryam	Universität Konstanz, Dept of Physics (Allemagne)		27/08/2006	02/09/2006
37.	Obukhov Sergei		poste rouge	10/05/2007	10/08/2007
38.	Obukhov Sergei	University of Florida, Physics Department	LEA ICS-MPIP	01/06/2006	31/08/2006
39.	Obukhov Sergei	University of Florida, Physics Department		09/05/2005	09/08/2005
40.	Obukhov Sergei	University of Florida, Physics Department	CNRS	01/05/2002	31/01/2003
41.	Obukhov Sergei	University of Florida, Physics Department		01/07/2003	31/07/2003
42.	Obukhov Sergei	University of Florida, Physics Department		01/12/2003	31/12/2003
43.	Obukhov Sergei	University of Florida, Physics Department		02/05/2004	31/08/2004
44.	Osotchan Tanakorn	Mahidol University, Bangkok, Thaïlande	Egide	02/06/2007	23/06/2007
45.	Park Youn Jung	Yonsei University (Korea) Dept of Materials Science & Engineering	Bourse Coréenne	04/01/2007	30/06/2007
46.	Paul Wolfgang	Institut für Physik, Johannes-Gutenberg Universität Mainz		29/03/2004	08/04/2004
47.	Pogodina Natalia	Dept of Polymerscience & Engineering, Univ. of Massachusetts, USA	ANR Nanocompline	15/04/2006	28/02/2007



48.	Pratontep Sirapat	National Nanotechnology Center, Patumthani, Thaïlande	Egide	02/06/2007	23/06/2007
49.	Rizzo Paola	Université de Salerne (Italie)	Université Salerne	01/10/2003	31/10/2003
50.	Rostiashvili Vakhtang	Max-Planck-Institut - Mainz rostiah@mpip-mainz.mpg.de	CNRS	01/01/2002	31/12/2002
51.	Semenov Alexandr	Moscow State University	CNRS	01/10/2002	30/09/2003
52.	Shahid Saeed	Chemistry Dept Quaid-Azam University Islamabad	Bourse Pakistanaise	03/01/2007	30/06/2007
53.	Shibata Osamu	Kyushu Univ., Fukuoka, Japon	Japon	01/08/2004	18/09/2004
54.	Stepanow Semjon	Universität Halle, Fachebereich Physik, Halle, Germany		14/03/2005	08/04/2005
55.	Talarico Giovanni	Dept of Chemistry, University of Naples, Italie		09/01/2007	22/02/2007
56.	Voigtländer Hans-Joachim	Universität Bayreuth		02/01/2007	31/03/2007
57.	Zouari Riadh	LDfC - IMFS	Bourse de recherche	01/10/2006	30/09/2008
58.	Zuppiroli Libero	EPFL Lausanne	ULP	01/10/2002	31/03/2003



## **Institut Charles Sadron**

UPR 22 CNRS

Campus CNRS  
23 rue du Loess BP 20CR  
F-67037 Strasbourg Cedex

Tél. +33 (0) 3 88 41 40 00  
Fax +33 (0) 3 88 41 40 99  
courriel: [ics@ics.u-strasbg.fr](mailto:ics@ics.u-strasbg.fr)  
<http://www.ics.u-strasbg.fr>

