HAL
open science

Institut Charles Sadron : rapport d'activité (mai 1988 - mai 1990)

– Institut Charles Sadron

To cite this version:

– Institut Charles Sadron. Institut Charles Sadron : rapport d'activité (mai 1988 - mai 1990). 1990. hal-02380659

HAL Id: hal-02380659

https://hal-lara.archives-ouvertes.fr/hal-02380659

Submitted on 26 Nov 2019

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

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

14502

ISSN 0750-7399

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Institut Charles Sadron

STRASBOURG

rapport d'activité

(mai 1988 - mai 1990)

présenté au Comité Scientifique du 29 juin 1990

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

INIST
3 5400 00583808 2

GIBIRES

Institut de l'Information Scientifique et Technique - INIST

INIST - CNRS
ARRIVÉE
28 AVR. 1995
GDP

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION.....	1
ORGANISATION SCIENTIFIQUE ET THEMES DE RECHERCHE	5
ORGANIGRAMME.....	9
Rapports scientifiques des groupes	
CHIMIE	13
PHYSICOCHIMIE	33
COLLOIDES-INTERFACE	55
STRUCTURE ET DYNAMIQUE DES SOLIDES.....	75
ELABORATION ET MISE EN OEUVRE DES MATERIAUX	89
ACTIVITES DES SERVICES COMMUNS.....	105
ACTIONS DE FORMATION.....	111
RELATIONS INDUSTRIELLES ET VALORISATION.....	117
RELATIONS SCIENTIFIQUES EXTERIEURES.....	121
LISTE DES PUBLICATIONS	
INDEX DU PERSONNEL	
LISTE DES PERSONNES AYANT OBTENU UNE THESE OU UN DIPLÔME AU LABORATOIRE	

NA

PLY

L'organisation du laboratoire en 5 groupes de recherches est maintenant vieille de 3 ans. Le regroupement des équipes avait pour but d'assurer une meilleure cohérence scientifique et une meilleure gestion des moyens. Il s'est plutôt organisé autour de pôles de compétences ou de techniques qu'autour de projets multidisciplinaires. C'est dire, et je m'en réjouis, qu'il existe de nombreuses collaborations entre les groupes. Mais leur premier objectif est de faire émerger les thèmes autour desquels s'organise notre activité et les problèmes sur lesquels peuvent se concentrer nos efforts et nos moyens. Il suppose une meilleure circulation de l'information scientifique au sein des groupes et entre les groupes, pour convaincre qu'un effort collectif n'est pas incompatible avec le désir légitime des chercheurs de se voir reconnaître un champ d'initiatives et de compétences sur lequel ils puissent bâtir une réputation et une carrière. Les progrès qui ont pu être faits dans cette direction sont largement dus aux responsables de groupes. Ils ont accepté de s'investir dans une tâche difficile, avec des moyens faibles et des pouvoirs incertains. Je remercie J. Brossas, J.C. Galin, B. Lotz, C. Picot et R. Varoqui pour la tâche qu'ils ont accomplie et dont on pourra, j'espère, commencer à juger les résultats à la lecture de ce rapport. Celui-ci ne couvre plus les activités du Groupe des Matériaux Organiques, qui fait maintenant partie de l'Unité Mixte Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Le transfert dans ses locaux est prévu pour l'année 1992.

On trouvera, en tête de ce rapport, **l'intitulé des groupes et des thèmes**. Ils sont identiques à ceux d'il y a deux ans. Cette stabilité apparente, et normale sur une courte période, masque cependant d'assez nettes évolutions. Nous avons cherché à les faire apparaître dans le texte en insistant sur certaines opérations de recherches par le moyen d'encadrés. Certains travaux n'étant pratiquement signalés que par une référence bibliographique, nous n'avons pas détaillé les participants à chaque opération, mais fait figurer pour chaque thème, l'ensemble des chercheurs permanents y ayant participé. La **liste des articles publiés** d'avril 1988 à avril 1990, répertoriée de 2451 à 2726 figure en fin de ce document et une **liste d'articles soumis ou à paraître**, répertoriée dans le texte de (a) à (z) figure en fin du rapport de chaque groupe. Un **index** des publications par chercheur permanent figure également en fin de document. Elle permet de cerner, si nécessaire, les contributions individuelles.

Parmi les évolutions d'ensemble, on soulignera :

- **une tendance marquée** à déborder l'aspect moléculaire pour s'intéresser plus largement à l'élaboration, la structure et les propriétés des phases condensées. Cette évolution se traduit en particulier en chimie par une plus grande préoccupation pour l'élaboration en phase condensée et les propriétés en masse des matériaux (polymérisation en masse du méthacrylate pour fibres optiques, polymères zwittérioniques, polymères conducteurs ioniques...). Les chercheurs ayant démarré l'activité de synthèse de polymères cristaux liquides ont finalement estimé qu'ils trouveraient mieux à l'ICS qu'à l'IPCMS les techniques et l'environnement nécessaires au développement de cette activité. Elle fera donc l'objet d'une collaboration avec l'IPCMS dans le domaine de l'optique non linéaire, mais pourra trouver d'autres applications à l'ICS dans le domaine des matériaux ;

- **un regroupement d'efforts** autour de la caractérisation de l'étude et des propriétés des systèmes finement hétérophasés, qu'il s'agisse de copolymères séquencés, de mélanges incompatibles, de coexistence de phases dans les systèmes semi-cristallins, pour ce qui concerne les polymères en masse, mais également de l'effet de séquences hydrophobes sur les propriétés rhéologiques de polymères hydrophiles ou sur les propriétés micellaires de polysavons. Le thème "mélanges de polymères" n'apparaît pas explicitement. Il est pourtant l'objet d'études dans la quasi-totalité des groupes : synthèse de copolymères séquencés utilisables comme tiers corps, stabilisation d'états de dispersion au cours de mise en oeuvre réactive, détermination de la tension interfaciale entre polymères fondus en présence ou non de tiers corps et propriétés rhéologiques des mélanges, caractérisation des morphologies par analyse d'images, fracture dans les mélanges de polymères ;

- **la mise en place** de l'équipe de théoriciens dont l'activité concerne aussi bien les systèmes polymères que les systèmes amphiphiles.

* * * * * *

L'affichage de nouveaux thèmes est en partie lié aux moyens dont nous disposons pour acquérir ou réaliser de nouveaux appareillages. La situation dans ce domaine n'est pas bonne, qu'il s'agisse des crédits, ou de la perte de techniciens non remplacés à la suite de départs à la retraite ou de cessation progressive d'activité.

Si le laboratoire a pu acquérir au cours des deux dernières années quelques équipements nouveaux tels que :

- un serveur informatique permettant la mise en réseau du laboratoire à la suite de l'affectation d'un IR informaticien et d'un bel effort de l'atelier d'électronique
- un équipement de RPE pulsé (auquel les crédits CNRS n'auront finalement contribué que pour 25 %)
- des compléments d'équipements rhéologiques et mécaniques couvrant maintenant l'ensemble de nos besoins
- un équipement de spectroscopie diélectrique
- un nouveau corrélateur et un appareil d'électrophorèse, étendant les possibilités d'utilisation de la diffusion quasi élastique de la lumière,

cet effort reste insuffisant face aux besoins et n'est réalisé qu'au détriment des crédits de renouvellement des équipements courants et des crédits de fonctionnement que la plupart des équipes doivent trouver dans des contrats industriels, indispensables à l'accueil des thésards et dont nous nous efforçons qu'ils contribuent au renouvellement de nos problématiques. On trouvera dans la section valorisation des indications sur nos collaborations industrielles.

La diminution du nombre de mécaniciens est responsable de nombreux blocages ou retards dans les expériences. Mais les problèmes posés par la perte d'un grand nombre de techniciens ne les concernent pas exclusivement. La pyramide des âges du laboratoire rend inquiétante l'absence d'anticipation dans le remplacement des ITA partis ou proches du départ à la retraite : le laboratoire pourra-t-il fonctionner sans photographe, sans bibliothécaire ? Disposerons-nous des crédits nécessaires à un entretien régulier du laboratoire (peinture, sols, sanitaires...), l'équipe réduite qui en est chargée faisant déjà difficilement face aux urgences ? Une certaine qualité des locaux ne favorise-t-elle pas l'activité scientifique et l'image de marque du laboratoire, en particulier auprès de nos collègues étrangers et de nos partenaires industriels ?

* * * * * *

Les collaborations au sein de GRECO et Groupes de Recherche, les contrats européens de type Science ou Brite Euram, les conférences invitées de chercheurs du laboratoire dans les congrès internationaux et les laboratoires français et étrangers, les séminaires donnés à l'ICS, constituent à côté des publications, un indice de la qualité et de la compétitivité des recherches poursuivies au laboratoire. Elles figurent dans les rapports individuels des chercheurs à la Commission 17 du CNRS. Nous avons renoncé à en faire, dans ce rapport à 2 ans, une liste exhaustive. On en trouvera néanmoins quelques éléments à la fin de ce rapport.

La formation des étudiants, dont le nombre est en partie gage de la vitalité du laboratoire, constitue l'un des résultats de la recherche. Le laboratoire est de plus en plus sollicité pour accueillir des étudiants au cours de leur scolarité et indépendamment de la préparation d'une thèse : stagiaires de 1ère et 2ème année de l'EAHP et de 3ème année de la filière Plasturgie ENSAIS-EAHP (dont les travaux pour l'essentiel ne figurent pas dans les activités de l'ICS), stagiaires de maîtrises ou de magistères mis de plus en plus en contact avec la recherche en 4ème année d'études universitaires. Leur accueil sert souvent à attirer de bons étudiants vers la physique et la chimie des polymères. Mais il pèse de plus en plus lourd dans l'activité de certains chercheurs. On en trouvera la trace dans la section formation de ce rapport. Centré sur les problèmes et les résultats scientifiques, il reflète ainsi également les autres facettes de notre activité et en particulier la place qu'occupe le laboratoire à l'échelle universitaire régionale et nationale.

G. WEILL

6.6.1990

INSTITUT CHARLES SADRON (CRM-EAHP)

Unité Propre 0022 du Centre National de la Recherche Scientifique

6, rue Boussingault 67083 STRASBOURG - Tél. 88 41 40 00

Directeur : G. WEILL

Professeur à l'Université Louis-Pasteur de Strasbourg I

ORGANISATION SCIENTIFIQUE ET THEMES DE RECHERCHE

I - Groupe de CHIMIE Responsable : J.C. GALIN, DR

Mécanismes réactionnels et architecture contrôlée

Polymères fonctionnalisés

Polymères conducteurs et polymères cristaux liquides

Stabilisation des polymères

II - Groupe de PHYSICOCHIMIE Responsable : C. PICOT, DR

Thermodynamique des polymères

Gels et réseaux

Diffusion du rayonnement (RX,neutrons). Application à l'étude de systèmes homogènes et finement hétérophasés

Groupe théorique

III - Groupe des COLLOIDES ET INTERFACES
Responsable : R. VAROQUI, DR

Structure et dynamique d'association des colloïdes formés par les composés amphiphiles

Polymérisation en milieux organisés

Mécanisme de floculation des suspensions colloïdales en présence d'électrolytes et de polymères

Adsorption des polymères synthétiques et biologiques aux interfaces solides/liquides

Processus de séparation de biopolymères

IV - Groupe de STRUCTURE ET DYNAMIQUE DES SOLIDES

Responsable : B. LOTZ, DR

Structure et morphologie des polymères solides

Dynamique des polymères à l'état solide

Semi-conducteurs moléculaires : propriétés électriques et magnétiques

V - Groupe ELABORATION, PROPRIETES ET MISE EN FORME DES MATERIAUX POLYMERES (EAHP)

Responsable : J. BROSSAS, Prof.

Chimie en phase condensée

Propriétés rhéologiques et mécaniques

Mise en oeuvre

ORGANIGRAMME

au 1er Juin 1990

CADRES A	CADRES B	ING.& TECHN.	THESARDS & STAGIAIRES

CHIMIE : Responsable J.C. GALIN

CADRES A	CADRES B	ING.& TECHN.	THESARDS & STAGIAIRES
J. BROSSAS(Pr)	J.M. CATALA	H. BELLISSENT IE2	P. BECCAT (MRES)
G. CLOUET	Ph. CHAUMONT	C. BLANCK T3	A. BIEGLE (MRES)
B. FRANCOIS	F. CLOUET	C. DURAND IE2	M.BOUCKECHEM (BGF)
E. FRANTA	C. CROUZET	S. GODARD IR2	N. BROSSE (Dét.Cont)
J.C. GALIN	Y. FRERE	S. GRAFF, 1/2, AI	P. CORPART-MONTI (BI)
P. GRAMAIN	G. FRIEDMANN	Y. GUILBERT IR1	M. EHRMANN (BI)
J. MARCHAL	M. GALIN	M. JACOB T3	P. FAVIER (BI)
P. REMPP	Z. GALLOT	Ph. LAMPS AI	M.L. FORTIN (MRES)
	Y. GNANOU	S. ZEHNACKER IR2	D. KAYSER (BI)
	G. HILD		F. LAGARDE (DRET)
	R. KNOESEL		N. MOUGIN (BDI)
	C. MATHIS		D. NAVARRO-RODRIGUEZ (BGE)
	R. NUFFER		T. OLINGA (BGE)
	L. REIBEL		M.C. RICHOU (BI)
			M.K. SHI (BI)
			M. BELBACHIR (CIES)
			S.A. HAQUE postdoc
			C. STRASSER,1/2,postdocBI

PHYSICOCHIMIE : Responsable C. PICOT

CADRES A	CADRES B	ING.& TECHN.	THESARDS & STAGIAIRES
H. BENOIT (Pr)	J. BASTIDE	B. GIRARD IE2	K. EL BRAHMI (BGE)
J. FRANCOIS	G. BEINERT	F. ISEL AI	R. GUERRERO-SANTOS (BGE)
Y. GALLOT	M. DUVAL	J.P. LINGELSER IE2	H. HAIDA (MRES)
J. HERZ	P. LUTZ	M. MOTTIN T1	A. HAKIKI (BGE)
J.F. JOANNY(Pr)	P. MARIE	A. RAMEAU IE2	Q. HE (BGE)
C. PICOT	C. MARQUES		E. MENDES Jr (BGE)
C. STRAZIELLE	A. MATHIS		S. OULAD HAMMOUCH (BGE)
	J.F.PALIERNE		E. RAPHAEL1/2(dét.cont.)
	M. RAWISO		F. ROBY (BI)
	D. SARAZIN		P. HIGGS (postdoc CEE)
	F. SCHOSSELER		C. STRASSER,1/2,postdocBI
	J.G. ZILLIOX		

CADRES A	CADRES B	ING.& TECHN.	THESARDS & STAGIAIRES

COLLOIDES-INTERFACES : Responsable R. VAROQUI

F. CANDAU	J. DAYANTIS	H. LEVY 80% IE1	E. ALAMI (BE)
Ph. DEJARDIN	A. JOHNER	J. WIDMAIER AI	M. BENRRAOU (BGE)
J. LANG	P. SCHAAF		S. BIGGS (BGE)
E. PEFFERKORN	J. SELB		D. COCHIN (BI)
A. SCHMITT (Pr)	J. STURM		J.M. CORPART (BI)
R. VAROQUI			J. DIJT
R. ZANA			H. EL AISSARI (BGE)
			A. HILL (MRES)
			N. LALEM (BGE)
			P. MAYER (MRES)
			(W.L. BINANA)(postdoc I)
			F. YAN (postdoc I)

STRUCTURE ET DYNAMIQUE DES SOLIDES : Responsable B. LOTZ

A. BIEBER(Pr)	B. MEURER	M. BERNARD IE2	M. BELKHORFI (BGE)
J.J. ANDRE	N. PARIZEL(MdC)	J.P. BEYL IR2	F. BENSEBAA (BGE)
E. MARCHAL	P. PETIT	S. GRAFF,1/2 AI	L. HAJJI (BGE)
B. LOTZ	A. THIERRY	M. SCHEER IE1	S. KOPP (MRES)
P. SPEGT(Pr)	(P. TUREK(MdC))	C. STRAUPE IE2	P. NOYREZ (MRES)
J.C. WITTMANN		R. GRAFF IR2	(A. WICKER,1/2) (BI)
G. WEILL(Pr)		(Serv.Comm.RMN)	M. SCHWEYER (MRES)

ELABORATION ET MISE EN OEUVRE DES MATERIAUX : Responsable J. BROSSAS

D.FROELICH(Pr)	L. DANICHER(MdC)	J. DRUZ IE2	M. BOUSMINA (MRES)
J. LADEVEZE "	Y. HOLL "	C. GOETT "	A. GODART (BI)
M. LAMBLA "	D. HUILIER (MdC)	C. LENFANT "	D. GRAEBLING (MRES)
R. MULLER "	G. MEYER	R. LUHAHE "	C. MAIER (BI)
J. TERRISSE "	R. PIXA (MdC)	T. PITH "	O. MAUZAC (MRES)
C. WIPPLER "	R. SCHIRRER		A. MAYER (BI)
	T. STERZYNSKI(ATER)		T. RIMLINGER (BI)
	J.M. WIDMAIER		E. SALMON (BI)
			M. SEADAN (BGE)
			T. TABKA (BI)
			P. THEPIN (C.D.D.)
			J. BON (Postdoc (BI)
			F. LEQUEUX (CR)

SERVICES COMMUNS

ATELIER DE MECANIQUE

F. FINCK (Resp) T1

R. BERSINGER 1/2 T1
(G. EICHLER) 1/2 T1
A. FAUTH 1/2 IE2
J.P. GABEL 1/2 T1 (1.7.90)
R. HECHT T1
G. MAENNEL T1 Univ.
P. MARTIN 1/2 T1

ATELIER ELECTRONIQUE

F. WOEHL (Resp) IE2

J.M. DINCKEL T1
A. HALBWACHS IE2
J. ISS AI

INFORMATIQUE

A. HELLEBOID IR2

ANALYSE-FRACTION.-MAGASIN

M. KEYSER (Resp) IE1

N. HEYBECK AJT2
(E. KRAEMINGER) T1
M.F. PEGUET T2
R. ROTH T3

DIRECTION

G. WEILL Pr.
D. GASS AAR1

S/DIRECTION & SERV.FINANCIERS

J.P. ROTH DR2
V. JACOB SAR1

Ph. CHOFFEL AJA2
M.M. NOPPER SAR3

SECRETARIATS SCIENTIFIQUES

A. BOUET SAR3
C. NAUD AGA2
S. ROESSER SAR1

BIBLIOTHEQUE

L. HINSCHBERGER T1
S. SENE (Serv.Nat.)

ADMINISTRATION & SERV. GENERAUX

R. ERB (Resp) IE2
N. PERCHERON SAR1

R. BERTRAND T3
M. FINCK 80% AJT2
T. HEYBECK AJT2
Y. HEYBECK T1
P. ROLLET AJT2
M. ROTH AJT2
(J. SCHMITT) T3
G. SIGONNEZ IE2

CHIMIE

a) *par une forte multidisciplinarité*

Les opérations de recherches vont de l'étude fondamentale des mécanismes réactionnels de polymérisation ou de dégradation à l'étude physicochimique des matériaux synthétisés, en passant par la mise au point d'instrumentation de pointe (chromatographie d'exclusion stérique équipée de quatre détecteurs en ligne: n, [η], M_w et UV par exemple). Bien évidemment la chimie "moléculaire" (caractérisation structurale et corrélation structure-propriétés à l'échelle moléculaire) demeure le pôle d'intérêt principal, mais les aspects "chimie des matériaux", qui prennent nécessairement en compte des paramètres plus complexes comme les caractéristiques morphologiques, deviennent progressivement plus importants : diffusion des dopants dans la structure fibrillaire du poly(acétylène) "Shirakawa" (cf. polymères conducteurs) ou accessibilité des sites réactifs dans les résines macroporeuses (cf. polymères fonctionnalisés) par exemple.

b) *par une ouverture de plus en plus large vers des problèmes fortement finalisés*

A ce titre, la majorité des opérations de recherche bénéficie d'un support financier extérieur (contrats industriels, etc....) d'ailleurs indispensable au bon fonctionnement du Groupe. Jusqu'à présent, ces collaborations multiples avec le secteur industriel se sont réalisées sans préjudice aucun pour le développement des sujets plus fondamentaux.

Au sein de l'I.C.S. le Groupe CHIMIE dispose d'une large autonomie quant à sa thématique propre; il joue parfois le rôle moteur dans des opérations transverses intergroupes (cf. poly(zwitterions), fibres optiques plastiques ...) et s'avère également un partenaire recherché lors de multiples collaborations extérieures (cf. polymères conducteurs, polymérisation cationique ...)

Le petit nombre d'opérations de recherche illustrées dans ce qui suit résulte d'une sélection sévère et nécessairement subjective qui fait la part à la fois de travaux poursuivis depuis plusieurs années et parvenus à un degré de maturité incontestable et de travaux récents, parfois encore peu développés, qui marquent la volonté du Groupe CHIMIE de prendre pied dans de nouveaux domaines : *"Iniferters" en copolymérisation séquencée par voie radicalaire, "arboroles" ("star-burst dendrimers" de Tomalia), "électrolytes solides" poly(éther-acétals) + $LiClO_4$ comme conducteurs ioniques, ...* Les recherche en cours correspondant aux autres opérations sont signalées sous la forme de mots clés et de références aux articles publiés ou sous presse.

A - Mécanismes réactionnels et polymères à architecture contrôlée

J. BROSSAS, J.M. CATALA, P. CHAUMONT, G. CLOUET, E. FRANTA, Y. FRERE, G. FRIEDMANN, Z. GALLOT, Y. GNANOU, P. GRAMAIN, G. HILD, L. REIBEL, P. REMPP

Mots clés : *mécanismes réactionnels en polymérisation radicalaire*[2560, 2562,s,v] *anionique*[2564,2698,x] et *cationique*[2467] ; *polymères télé-chéliques* ; *étoiles*[2489,2604,2605,m] ; *"arborales"* ; *macromono-mères*[2488,2490,2633,f,g] *copolymères séquencés*[2689,n,p] *et greffés*[2702] ; *réseaux*[k,l,o].

Cette thématique recouvre tout un ensemble d'opérations de recherche partageant comme dénominateur commun le concept de "*polymères modèle*" [2701] "tailor-made polymer") et impliquant le plus souvent trois phases successives :

a) l'analyse des mécanismes réactionnels en polymérisation radicalaire ou ionique et en polycondensation,

b) la synthèse et la caractérisation de macromolécules à architecture contrôlée : architecture moléculaire à grande échelle le plus souvent (structures séquencées ou greffées, topologie des réseaux par exemple).

c) l'étude des propriétés spécifiques des macromolécules synthétisées et considérées, soit en tant que supports des tests expérimentaux des théories de comportement des polymères en solution (thermodynamique [2531] ou en phase condensée (séparation de phases, élasticité des réseaux ...), soit comme nouveaux matériaux à fonction bien finalisée (séquencés hydrophile-hydrophobe en tant que tensio-actifs non ioniques, polyamides-"chocs" ...).

Dans la plupart des cas des études mécanistiques initiales (a) se révèlent indispensables; c'est précisément ce volet ainsi que ses implications au niveau synthèse des macromolécules modèles (b) qui sont illustrés dans les trois exemples suivants : *"Iniferters" en polymérisation radicalaire, polymérisation cationique des acétals cycliques et "arboroles".*

I - "INIFERTERS" EN POLYMERISATION RADICALAIRE [2563]
(Contrats ORKEM et RHONE-POULENC)

Les disulfures de thiurame sont simultanément des amorceurs et des agents de transfert et de terminaison de la polymérisation radicalaire des monomères vinyliques et acryliques (M) : d'où leur nom d'"Iniferter" ("initiator, transfer, terminator"). La longueur de la chaîne cinétique est essentiellement régie par les réactions de transfert à l'amorceur (réaction 1) et de terminaison sur les radicaux primaires (réaction 2) dont les constantes de vitesses (k_{tr}, et k_{tA} respectivement) sont de très loin supérieures à celles des autres processus de transfert (au solvant, au monomère) et de terminaison entre macroradicaux en croissance.

"Iniferter" (F)-N(|)-C(=S)-S-S-C(=S)-N(|)-(F) symbolisé par (F)-S-S-(F)
ou (F) est un groupement fonctionnel

$$\begin{cases} (F)\text{-}S\text{-}S\text{-}(F) \xrightarrow{60\text{-}100°C} 2\ (F)\text{-}S^{\bullet} \\ fk_d(\text{iniferter})/fk_d(\text{AIBN}) = 0.2 \text{ à } 80°C \end{cases}$$

$$(F)\text{-}S\sim\sim\sim M^{\bullet} \quad \left[\begin{array}{l} (F)\text{-}S\text{-}S\text{-}(F) \xrightarrow{k_{tr}} (F)\text{-}S^{\bullet} + (F)\text{-}S\sim\sim\sim S\text{-}(F) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad k_{tr} \simeq 1 \\ (F)\text{-}S^{\bullet} \xrightarrow{k_{tA}} (F)\text{-}S\sim\sim\sim S\text{-}(F) \end{array} \right.$$

Ces caractéristiques cinétiques très spécifiques, observées en principe pour tout monomère susceptible de polymérisation radicalaire, font des "Iniferters" difonctionnels la clé de voûte de la synthèse d'homopolymères téléchéliques et de copolymères tri- et multi-séquencés les plus variés illustrés ci-dessous par quelques exemples représentatifs .

1) Synthèse de polymères vinyliques ou acryliques α,ω-difonctionnels[2687,2688]

$$\begin{cases} (F) = CH_2OH \\ M = \text{méthacrylate de méthyle} \end{cases} \longrightarrow \overset{\text{PMMA}}{HO\sim\sim\sim OH}$$

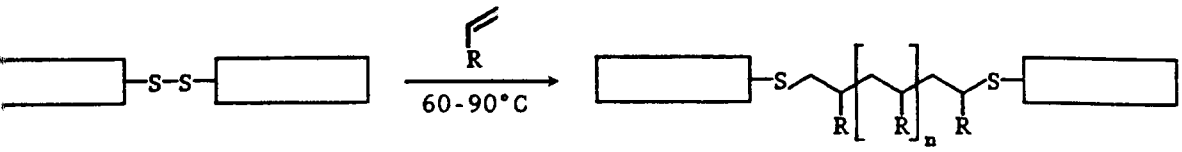
$$\begin{cases} \bar{M}_n \simeq 10^3\text{-}4.10^4 \\ \bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,5 \\ \text{Fonctionalité} = 2 \pm 0,2 \end{cases}$$

2) Synthèse de copolymères tri- et multi-séquencés : "Iniferters" macromoléculaires"[2561,2686,r,t,u]

L'introduction de la structure "Iniferter" dans un polymère précurseur répond au schéma réactionnel :

$$P\text{-}\underset{R}{NH} \xrightarrow[R_3N]{CS_2} P\text{-}\underset{R}{N}\text{-}\underset{S}{C}\text{-}S^{\ominus}\ ,\ R_3\overset{\oplus}{N}H \xrightarrow[I_2,\ \text{solv. org.}\ NO_2^-,\ H_2O_2\ldots]{\text{oxydation}} P\text{-}\underset{R}{N}\text{-}\underset{S}{C}\text{-}S\text{-}S\text{-}\underset{S}{C}\text{-}\underset{R}{N}\text{-}P$$

Les "Macroiniferters" (MI), obtenus à partir de polymères précurseurs monoaminés, comportent un groupement disulfure entre deux séquences macromoléculaires et conduisent aux copolymères triséquencés.



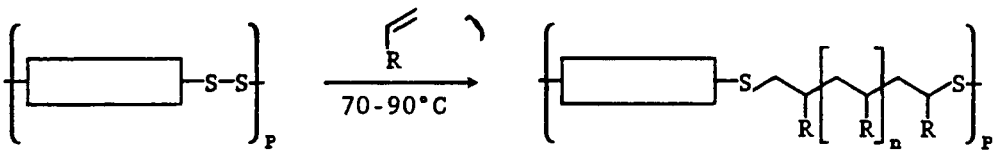
Séquence centrale

poly(acrylamide), $M_n \sim 10^4$-10^5
poly(styrène), $M_n \sim 10^4$-$5x10^4$

Séquences extérieures

poly(diméthylsiloxanne), $M_n \sim 5x10^2$-$5x10^3$
poly(adipate d'éthylène), $M_n \approx 2x10^3$

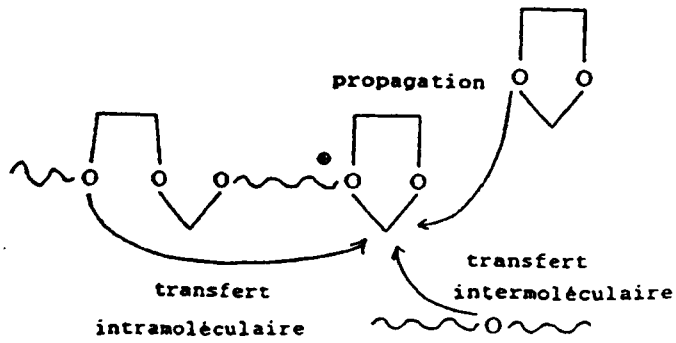
Les "Polyiniferters" (PI), obtenus à partir de polymères précurseurs α ,ω-diaminés, sont des homopolymères segmentés à charnière disulfure: ils conduisent à des copolymères multiséquencés dont le nombre de séquences vinyliques correspond au nombre de fonctions disulfure du PI :



La stratégie de synthèse de copolymères séquencés par voie radicalaire au moyen des "Iniferters" se caractérise par a) la facilité d'accès aux polymères précurseurs MI et PI (réactions à 25°C avec rendements quasi-quantitatifs); b) un très vaste champ d'applications qui permet en particulier la préparation aisée de copolymères à blocs associant séquences vinyliques et polycondensats, séquences électrolytes et séquences non chargées; c) une efficacité et un rendement élevés, les polymères précurseurs MI et PI résiduels étant dans la plupart des cas négligeables. La méthode apparaît suffisamment générale pour permettre de modeler la nature chimique des séquences en fonction de finalités pré-déterminées (balance hydrophile-hydrophobe, séquences "dures" et "molles", etc...).

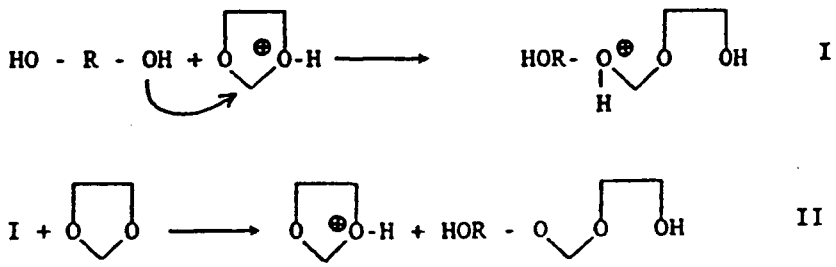
II - POLYMERISATION CATIONIQUE DES ACETALS CYCLIQUES[2431,2482]

Les acétals cycliques polymérisent exclusivement par voie cationique. La propagation, - attaque nucléophile du monomère sur le carbone en α de l'oxonium tertiaire cyclique en bout de chaîne - est en compétition avec des réactions de transfert intra- ou intermoléculaires résultant de la plus forte nucléophilie des atomes d'oxygène de la chaîne :



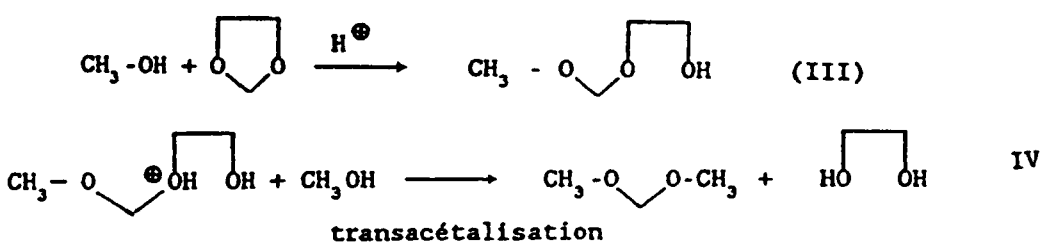
L'élimination des réactions de formation de cycles et le contrôle des masses moléculaires demeurent des objectifs majeurs dans ce type de polymérisation.

La stratégie adoptée repose sur la transposition du mécanisme "par monomère activé" (qui a permis de résoudre ces problèmes dans le cas des époxydes) aux acétals cycliques tels que le dioxolanne-1,3 (DXL) et le dioxépanne-1,3 (DXP). Le système amorceur associe un acide de Brönsted (CF_3SO_3H) ou de Lewis (BF_3) à un diol HO-R-OH. Le schéma réactionnel devrait être le suivant :



poursuite de la réaction sur le diol II ⟶ HO-(DXL)$_n$-O-R-O-(DXL)$_p$-OH

Diverses anomalies, apparaissant dès la phase initiale de la polymérisation, ont conduit à une étude systématique des mécanismes réactionnels sur modèles et sur polymères. Sur modèle (CH_3-OH + BF_3 ou CF_3-SO_3H, DXL, 25°C, en masse ou en solution dans CH_2Cl_2), la transacétalisation très rapide intervient dès le début de la polymérisation :

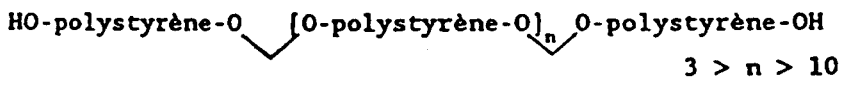


L'acétal (IV) formé est un coamorceur de la polymérisation du DXL : la chaîne croît "de l'intérieur", ou "par insertion" sur cet acétal linéaire. Il en résulte une auto-accélération de la polymérisation. En effet, si le monoadduit comporte deux groupements acétal, le n-adduit en comporte n+1, tous potentiellement impliqués dans la croissance de la chaîne. Toutes les

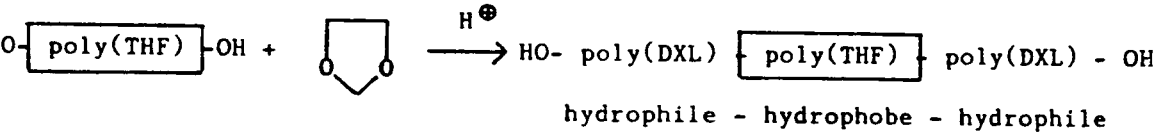
espèces en présence (CH_3OH, $HO-(CH_2)_2-OH$, diméthoxyméthane, monoadduit) se mettent rapidement en équilibre quel que soit le mélange initial. Cette étude de mécanismes réactionnels s'est révélée fructueuse pour la synthèse de nouveaux polymères et copolymères linéaires de structure bien définie.

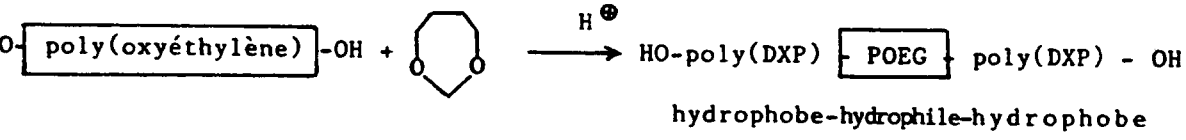
a) *Homopolymères segmentés possédant des charnières acétal, dégradables sélectivement en milieu acide*

La transacétalisation, illustrée ici sur le méthanol, peut s'effectuer sur tout polymère téléchélique α,ω-dihydroxylé - par exemple sur le poly(styrène) - pour conduire, dans les conditions bien précises, au polymère segmenté :



b) *Copolymères à blocs tensio-actifs non ioniques* : modulation aisée de la balance hydrophile-hydrophobe par les longueurs des séquences centrale et extérieures :

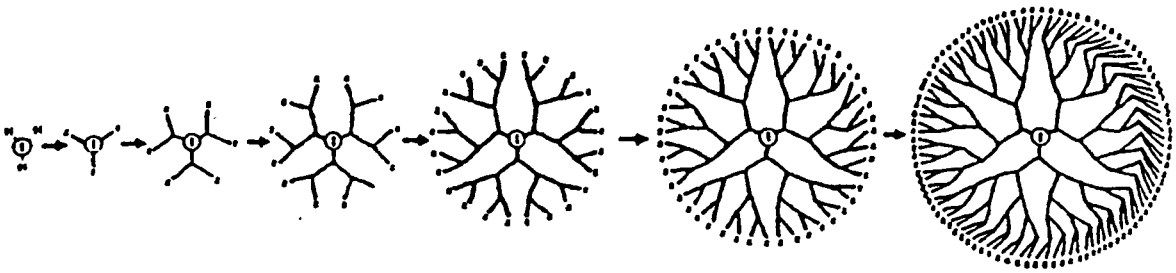




La condition *sine qua non* de l'obtention de copolymères à trois blocs exige la poursuite de la polymérisation de l'acétal jusqu'à ce que la concentration en monomère résiduel atteigne sa valeur à l'équilibre.

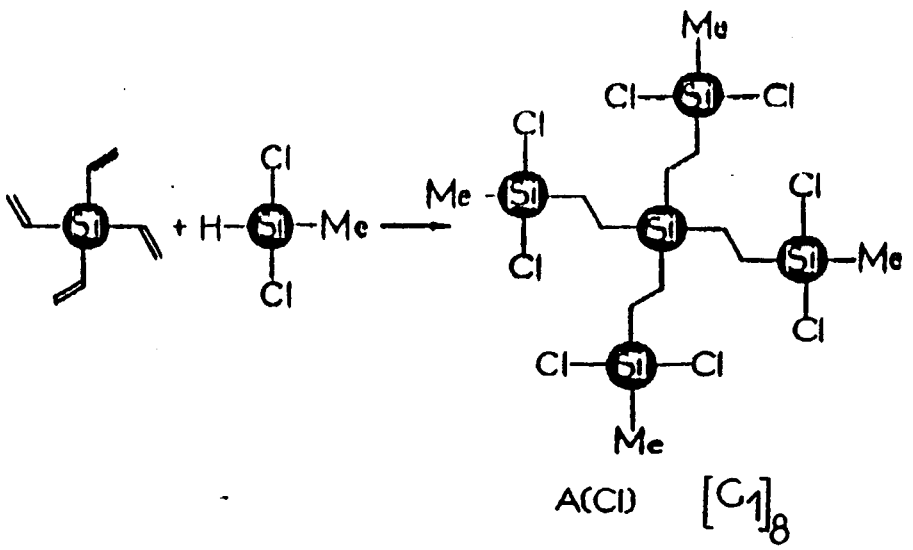
III - POLYMERES "ARBOROLES"

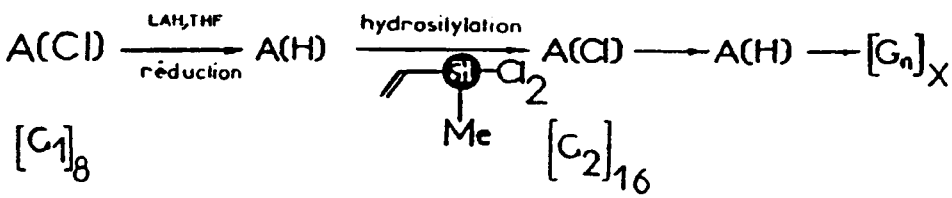
L'émergence des structures en "arboroles" (néologisme pour "star-burst dendrimers") en chimie macromoléculaire est relativement récente : Tomalia (Dow) en 1984. Ces architectures covalentes se caractérisent essentiellement par une densité en segments fonction très fortement croissante de la distance du centre de l'édifice : coeur relativement "creux" entouré de couches successives appelées "générations" et d'une couronne externe tapissée de groupements fonctionnels, comme schématisé ci-après :



Structure en **ARBOROLE**

La topologie très particulière et la très forte densité superficielle en groupements fonctionnels de ces structures en font des matériaux prometteurs dans des domaines variés : procédés de séparation de petites molécules en chimie analytique (chromatographie d'exclusion, complexation sur la surface fonctionnalisée avec des ligands appropriés, ...), réactifs plurifonctionnels pour la synthèse de réseaux... Actuellement en plein essor, mais non étudiés en France à notre connaissance, les "arboroles", situés à la frontière polymères à architecture contrôlée-polymères fonctionnels, constituent un thème de recherche d'intérêt certain pour le groupe CHIMIE. Les premiers travaux portent sur l'utilisation de la réaction d'hydrosilylation, relativement simple, quasi quantitative et bien maîtrisée au laboratoire (utilisée par exemple pour la synthèse de nouveaux polycondensats d'intérêt particulier comme phase stationnaire en CPV [2624] dans la synthèse d'un "arborole" suivant le schéma réactionnel ci-dessous :





$[G_n]_x$ correspond à l'"arborole" de génération n et de fonctionnalité x.

Les formes chlorées A(Cl), très sensibles à l'hydrolyse, ne sont pas isolées mais immédiatement réduites en hydrosilanes A(H), liquides à température ambiante. Ce processus, nécessairement conduit pas à pas, à permis l'obtention de l'"arborole" $[G_3]_{32}$ (M = 2053) pur avec un rendement global très satisfaisant, de l'ordre 75%.

Le premier objectif actuellement poursuivi demeure la synthèse d'"arboroles" de masse moléculaire et de fonctionnalité les plus élevées possible : $[G_4]_{64}$ n'est plus très loin !

B - Polymères fonctionnalisés

J.M. CATALA Ph. CHAUMONT, F. CLOUET, G. CLOUET,
Y. FRERE, J.C. GALIN, M. GALIN, Ph. GRAMAIN, R. KNOESEL

Mots clés : *poly(sulfures) barrière à la vapeur d'eau*[2698,w]; *modification des surfaces par plasma froid*[y]; *polymères zwitterioniques*; *polymères pour fibres optiques*[v]; *polymères et résines pour les techniques de séparation : complexation d'ions, chromatographie d'exclusion* et *d'affinité pour les biopolymères*[2474,2545,2673,2674,2733,z]; *dissolution des apatites (caries dentaires) et inhibition par adsorption de polymères*[2491,2712,d,e] ; *polymères vecteurs de médicaments*[2613].

La présence d'un nombre même relativement faible de sites fonctionnels sur une chaîne, un réseau ou une surface leur confère des propriétés spécifiques étroitement corrélées à la nature chimique du groupement considéré et modulées par son microenvironnement particulier, lié à la structure macromoléculaire même du système.

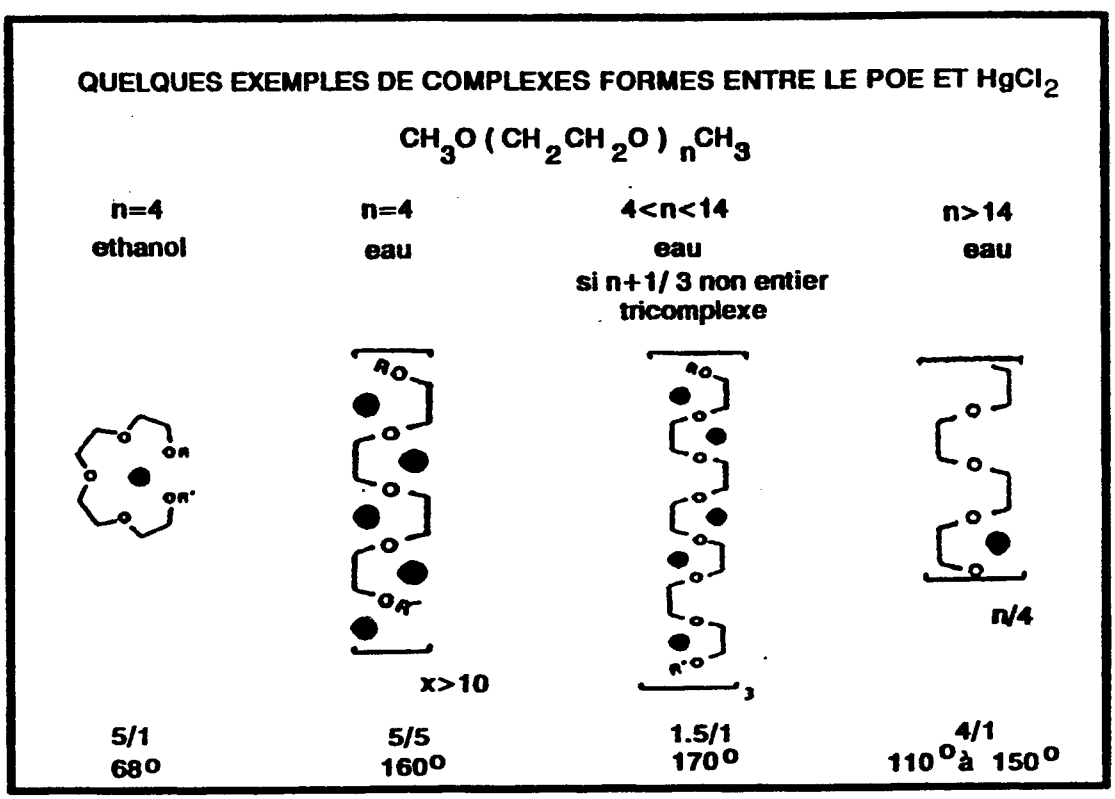
Les modifications de surface par plasma froid constituent un thème de recherche récent à l'I.C.S., abordé avec la volonté de modéliser ces systèmes complexes par l'étude de molécules simples parfaitement définies (hexatriacontane comme modèle du poly(éthylène) haute densité soumis à un plasma d'oxygène ou d'argon) afin de préciser les mécanismes réactionnels mis en jeu et les contributions respectives des différents facteurs dont ils dépendent. La plupart des techniques analytiques "lourdes" nécessaires à une telle étude, en particulier au niveau de l'analyse des surfaces modifiées (ESCA, SIMS), ne sont pas accessibles à l'I.C.S., et le bon développement des travaux dans ce domaine implique une collaboration étroite avec des laboratoires extérieurs (IPCMS par exemple) que nous mettons en place actuellement.

Les opérations de recherche décrites ci-dessous illustrent deux aspects distincts des propriétés de ces *"polymères de spécialité"* :

* *matériaux "réactifs" vis-à-vis d'agents extérieurs : polymères et réseaux complexants sélectifs pour des ions minéraux.*
* *matériaux susceptibles d'auto-organisation "spontanée": copolymères statistiques zwitterioniques*

I - POLYMERES COMPLEXANTS A BASE D'OLIGOMERES OXYDE D'ETHYLENE ET SULFURE D'ETHYLENE. COMPLEXATION SELECTIVE DU MERCURE (II) ET DE L'ARGENT (I)

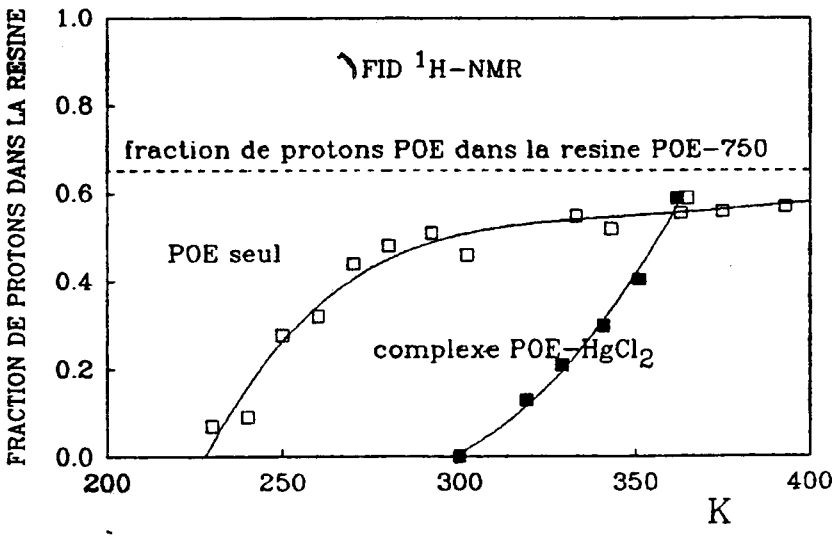
La formation de complexes entre les poly(oxyéthylène) (POE) et $HgCl_2$, dans l'eau ou l'éthanol, est immédiate et conduit à des structures uniques par leur variété, leur simplicité et la logique de leur formation. Plus le degré de polymérisation est élevé, moins les complexes formés sont riches en mercure. Six types de complexes de type covalent ont été mis en évidence. Ils se distinguent par le nombre d'atomes d'oxygène auquel le mercure est coordiné : 5, 2 ou 1. Selon la nature du groupe terminal (OH ou OCH_3) et la parité du nombre des oxygènes, on observe la formation de complexes di-, tri- ou poly(oligomères) [2483]. Chaque type a un domaine caractéristique de température de fusion. Cette étude illustre de manière spectaculaire la formation de poly(complexes) entre un polymère et une molécule.



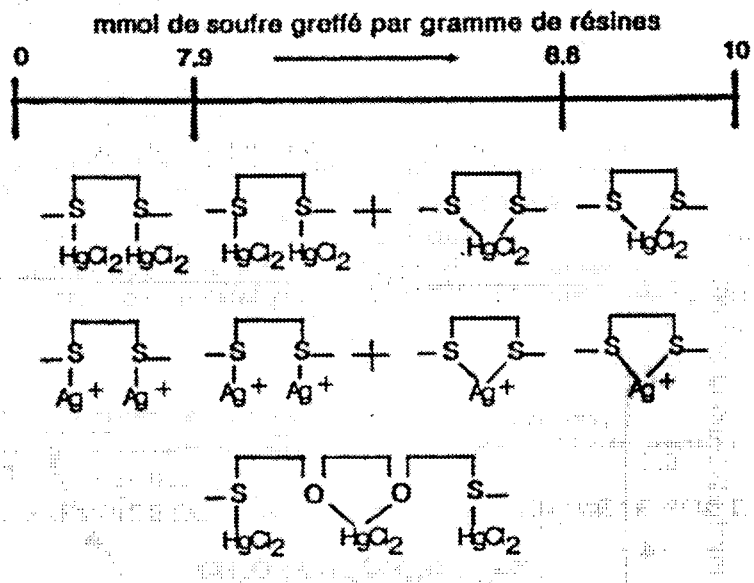
Pour mettre à profit ces propriétés et étudier l'effet de l'immobilisation d'un ligand sur un support insoluble, la formation des complexes avec $HgCl_2$ au sein de trois résines macroporeuses PS-DVB greffées de POE ($M_{w,POE}$ = 164, 350 et 750) a été étudiée dans l'eau. La réaction de greffage est limitée par l'encombrement stérique des premières chaînes greffées. Du fait de l'environnement encombré et de l'ancrage du ligand, on

observe la formation de complexes internes d'une stoechiométrie unique de 4 atomes d'oxygène par atome de mercure, comme pour les chaînes longues en solution. La formation des complexes s'accompagne d'une rigidification du ligand, détectée par ^{1}H-RMN (FID)[h]. Les composés ioniques du mercure n'étant pas complexés le passage en milieu nitrate provoque la décomplexation.

Augmentation de la mobilite des protons des chaines POE greffees sur resine PS-DVB avec la temperature.
□ POE libre, ■ POE complexe.



De même, six ligands poly(sulfure d'éthylène) mono- ou difonctionnels (SH) et comportant 2, 3 ou 4 atomes de soufre ont été synthétisés pas à pas et greffés sur matrice PS-DVB, dans le but d'étudier la probabilité de dipontage, l'influence du dipontage sur les propriétés de complexation et l'effet de la densité de greffage. Le dipontage rigidifie le ligand (FID-NMR) ce qui permet de démontrer que la réaction de dipontage est toujours favorisée [i]. Les propriétés complexantes vis-à-vis du mercure et des sels d'argent illustrent bien l'influence des paramètres structuraux des résines. Des capacités et des sélectivités très élevées sont obtenues (7,3 mmol $HgCl_2$/g, un record !!), et le paramètre déterminant est la densité en atomes de soufre greffés. Aux faibles densités (<7,9 mmol S/g) un atome de métal est coordiné à chaque atome de soufre tandis qu'aux fortes densités (> 8,8 mmol S/g), il est coordiné à 2 atomes de soufre. Ce comportement est indépendant du mode de pontage (mono- ou di-), ce qui s'explique par le faible nombre de coordination dans les complexes dont la formation ne nécessite que de minimes déformations des ligands [j].



Evolution de la structure des complexes formés dans les résines polysulfures d'éthylène en fonction de la densité de greffage

Dans tous les complexes mercuriques formés, l'étude en IR lointain de la vibration antisymétrique ν (Hg-Cl) montre que la molécule $HgCl_2$ reste linéaire comme en solution.

Cette étude a fait l'objet d'un contrat industriel et d'un dépôt de brevet.

III - POLYMERES ZWITTERIONIQUES
(contrat RHONE-POULENC)

Par suite du moment dipolaire très élevé de l'unité fonctionnelle B (μ >15 D), les homopolymères B_n et copolymères statistiques zwitterioniques A_xB_y présentent un ensemble unique de propriétés spécifiques : comportement "anti-poly(électrolyte)" en solution aqueuse, aptitude à dissoudre des sels, etc. ... Les travaux amorcés depuis plusieurs années se sont développés sur trois axes complémentaires :

* *homopolymères de type ammonium-sulfopropylbétaïne* ($-N^+-(CH_2)_3-SO_3^-$) :

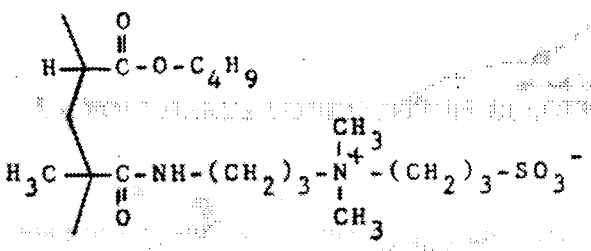
isothermes d'adsorption de H_2O vapeur, et structure de l'eau associée au polymère.

* *recherche de nouveaux poly(zwitterions) stables hydrophobes : thermodynamique des solutions organiques, effets de sel.*

* *copolymères statistiques zwitterioniques en tant que "pseudo-ionomères"* (2457)

Seule la dernière opération de recherche est illustrée ci-dessous.

Les copolymères statistiques zwitterioniques renfermant un monomère majoritaire A peu polaire sont des matériaux hétérogènes par suite de l'auto-association complexe des unités B par interaction dipolaire, au sein de la matrice A. Les travaux entrepris ont pour but essentiel une meilleure connaissance structurale de ce type de copolymère : forme, taille et composition des différents domaines, dynamique des chaînes. Le support des études est une série de copolymères d'intérêt technologique potentiel, dérivés de monomères industriels synthétisés dans le groupe.



$\mu(A) \sim 1,9D$; $Tg(An) = -46°C$

$\mu(B) \sim 25$ D; $Tg(Bn) \sim 255°C$

$\overline{DP}_n \sim 2000$

EtOH/60°C : $r_A = 0,42$, $r_B = 6,0$; $0,04 < \text{fraction molaire } \overline{F}_B < 0,30$

Les mesures de calorimétrie différentielle (DSC), RMN (large bande et ^{13}C-RMN Haute Résolution Solide), diffusion des RX aux petits angles (SAXS) et de spectrométrie mécanique (G', G") permettent de tester la structure du copolymère à des échelles différentes, et conduisent à une première "image" qui doit prendre en compte :

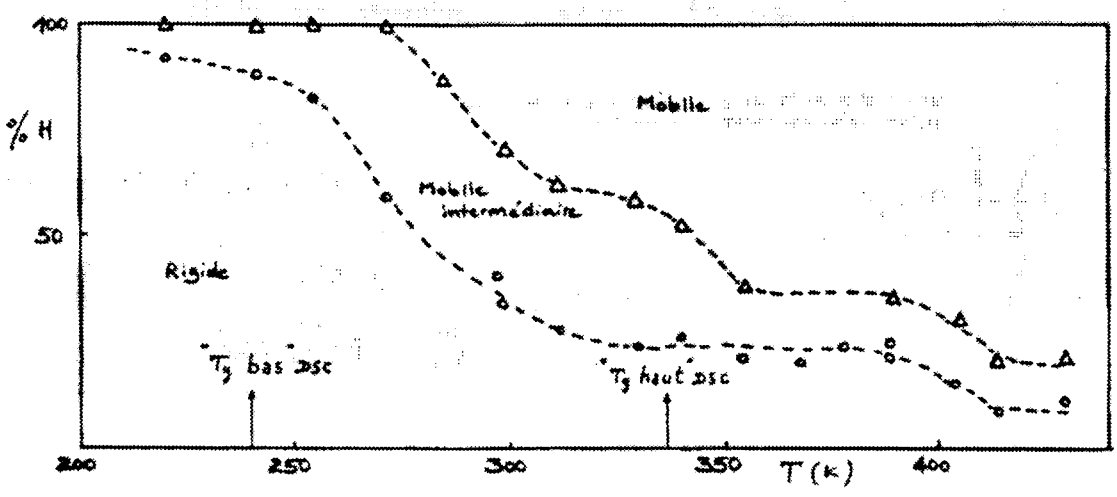
- DSC : la présence d'une matrice à "bas" Tg (- 40 à - 25°C) pauvre en zwitterions ($F_B < 0,5\ \overline{F}_B$) et de domaines à "haut" Tg (20 à 115°C) riches en zwitterions ($F_B > 2\ \overline{F}_B$)

- RMN : la confirmation de deux transitions et de la composition de la phase rigide (large bande) qui comporte des domaines de dimensions voisines de 60Å (^{13}C-RMN-HRS)

- SAXS : la présence d'"aggrégats" très riches en zwitterions, persistant bien au-dessus du Tg "haut" et distribués de façon isotrope dans la matrice.

- Spectrométrie mécanique : de - 100 à 180°C un comportement très distinct de celui du poly(acrylate de butyle) : accroissement du module G', allongement de plusieurs décades du plateau caoutchoutique vers les basses fréquences et apparition d'une zone de transition entre ce plateau et la zone d'écoulement. Ce comportement suggère une réticulation physique thermo-réversible du matériau par les "noeuds" zwitterioniques.

La microséparation de phase dans le système étudié est optimisée par le très fort contraste de polarité (cf. μ_A et μ_B) et de mobilité (cf. $Tg(A_n)$ et $Tg(B_n)$) des unités ou séquences A et B. Sa caractérisation en termes de composition et de l'importance relative de la matrice et des domaines dipolaires, est originale pour ce type de copolymère.



Importance relative des phases de mobilités différentes en fonction de la température pour le copolymère $\overline{F}_B = 0,12$

C - Polymères conducteurs (PC) et polymères cristaux liquides (PCL)

B. FRANCOIS, C. MATHIS, R. NUFFER, L. REIBEL (PC)
J. M. CATALA, Y. FRERE, Ph. GRAMAIN (PCL)

Mots clés : *polymères et copolymères à longue séquence de doubles liaisons conjuguées, dopage, conduction électronique ; composites polymères + sels, "électrolytes solides", conduction ionique (PC); polymères cristaux-liquides à chaîne rigide ou groupements latéraux mésogènes (PCL)*

Au cours des dix dernières années, ont progressivement émergé des polymères originaux constituants essentiels de matériaux de base dans les nouvelles technologies de pointe comme conducteurs et semi-conducteurs organiques, microlithographie, stockage de l'information, optique linéaire et non-linéaire .... Le Groupe CHIMIE est actif dans ce domaine à travers deux thèmes : *polymères conducteurs* et *polymères cristaux liquides*[2477,b,c] dont le développement est tel au niveau international qu'on peut raisonnablement les considérer comme des domaines multidisciplinaires bien définis et identifiés en tant que tels. L'étude des polymères cristaux liquides est menée en étroite collaboration avec le Groupe des Matériaux Organiques relevant de l'Institut de Physicochimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Seuls les travaux relatifs aux polymères conducteurs sont illustrés ci-dessous.

I - POLYMERES CONDUCTEURS ELECTRONIQUES

Les polymères "conducteurs" sont des matériaux obtenus par oxydation ou réduction de chaînes formées de longues séquences de doubles liaisons conjuguées : processus de "dopage p" ou de "dopage n".

Au cours des deux dernières années, les recherches ont évolué suivant deux directions principales :

1) Poursuite des synthèses et de l'étude de polymères conducteurs "modèles", dans le but de préciser les corrélations entre le taux de dopage et la taille des ions insérés avec les propriétés électriques et magnétiques de ces matériaux [2626,2646].

2) Synthèse de copolymères séquencés ou greffés comportant des séquences de polymères conducteurs : aromatisation de copolymères poly-(styrène)-poly(1,3-cyclohexadiène), par exemple[2601,2602].

Seul le premier axe de recherche est développé ci-dessous.

Le dopage n du poly(acétylène) (PA) de type "Shirakawa" (de morphologie fibrillaire) peut s'effectuer au moyen de composés réducteurs susceptibles d'insérer des cations alcalins [2532,2533,2625] ou organo-ammonium quaternaires. Ce dernier cas, où le polymère dopé est entièrement organique et où la taille des cations ammonium peut être aisément modifiée en intervenant sur la longueur des chaînes alkyle, a fait l'objet d'une étude systématique.

L'insertion de cations ammonium dans le PA par voie chimique était réputée impossible à cause de la grande instabilité des composés organo-ammonium (réaction de Hofmann). Ces difficultés ont été surmontées grâce à l'utilisation de systèmes "dopants complexes" dans lesquels un organo-alcalin (ou alcalino-terreux) accepte de coexister, en milieu THF, avec un halogénure d'ammonium sans qu'il y ait échange, ni désactivation. Un tel comportement est limité à des organo-métalliques fortement auto-associés : ions radicaux et dianions de cétones aromatiques associés à des cations Li^+ ou alcalino-terreux :

$$FO^-(Li^+)_2 + 2\ R_4N^+Br^- \xrightarrow{THF} FO^-(R_4N^+)_2 + 2\ \underline{LiBr}$$

$$y\ FO^-(Li^+)_2 + PA \longrightarrow PA^{y-} + y\ FO^{2-}Li^+ + y\ Li^+$$

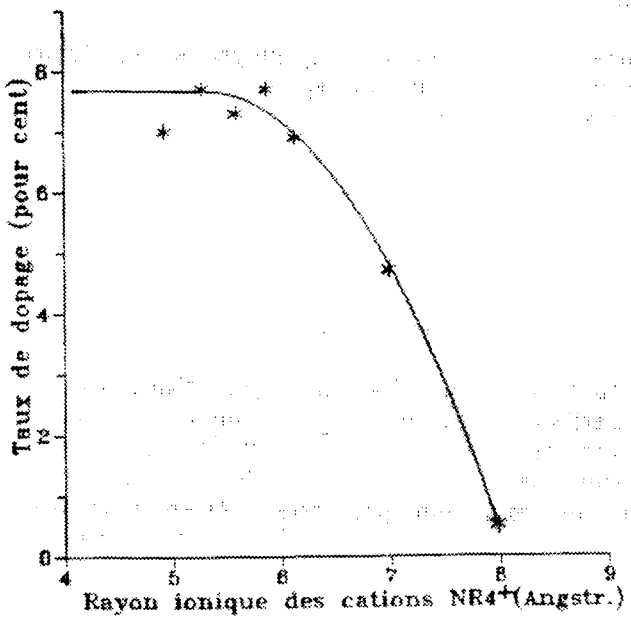
en présence $R_4N^+Br^-$:

$$\begin{cases} Li^+ + Br^- \longrightarrow \underline{LiBr} \\ PA^{y-} + y\ R_4N^+ \longrightarrow PA^{y-}(R_4N^+)_y \end{cases}$$

Nous avons ainsi pu insérer des cation R_4N^+ de taille variable (R = butyle jusqu'à R = octadécyle) à des taux de dopage ($[M^+]/[CH]$) allant jusqu'à 8%, en fonction du potentiel redox du carbanion considéré [2504,2505,2506,2632]

Même pour ces cations volumineux, c'est la vitesse de diffusion du dopant entre les fibrilles du PA qui reste l'étape limitante [9]. Il est donc nécessaire de recourir à un contrôle thermodynamique du taux de dopage si on veut préparer des films dopés de manière homogène [2679].

Pour un PA réduit à un taux donné, la conductivité électrique diminue lorsque la taille des cations augmente, par suite de l'accroissement des distances interchaînes. Ceci constitue une preuve directe de l'importance des sauts interchaînes des électrons sur la conductivité macroscopique [2647].



Pour les ions ammonium de rayon inférieur à ≈6Å, la réactivité des chaînes dopées limite le taux de dopage maximum que l'on peut atteindre. Mais, lorsque la taille de l'espèce insérée devient supérieure à la distance entre deux charges sur le polymère dopé, c'est le nombre de contre-ions qui peuvent venir assurer l'électroneutralité de la chaîne qui limite ce taux.

La stabilité thermique de ces matériaux, bien que bonne à température ordinaire en atmosphère inerte, est plus faible que celle de leurs homologues alcalins, par suite de réactions de type "Hofmann" entre la chaîne chargée et les cations [2648]. L'accroissement de réactivité de la chaîne dopée avec le taux de réduction impose une limite au taux de dopage (voisin de 8%).

Ces matériaux constituent la gamme la plus importante de polymères conducteurs homologues entièrement organiques actuellement disponibles.

II - RESEAUX CONDUCTEURS IONIQUES

La majeure partie des composites (polymères + sels), étudiés en tant qu' "électrolytes solides" (batterie "tout solide" à haute densité d'énergie), repose sur l'utilisation de matériaux à base de poly(oxyéthylène) (POE, $(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_n$) comme matrice organique. La cristallinité de ce poly(éther) (Tm ~ 66°C) constitue néanmoins un facteur limitatif sévère pour l'obtention de conductivités intéressantes à température ambiante ou peu élevée. L'incorporation de courtes séquences POE dans des structures plus complexes (poly(macromonomères), copolymères greffés, réseaux, ...) a certes conduit à des progrès substantiels sans pour autant s'avérer décisive. Le passage à des chaînes autres que le POE (poly(esters), ...) comme agent solvatant des électrolytes ($LiClO_4$ ...) s'est révélé, en général, décevant.
La stratégie retenue au laboratoire repose sur la mise en oeuvre de poly(éthers) téléchéliques liquides à température ambiante (précurseurs de réseaux) présentant une structure aussi peu modifiée que possible par rapport à celle du POE. La polymérisation cationique du tétraoxa 1,3,6,9,-cyclo-undecane, effectuée suivant une méthode originale de polymérisation des acétals cycliques (cf. A-II) conduit au polymère recherché. Ce dernier est caractérisé par une distribution régulière des charnières acétal, toutes les trois unités oxyéthylène :

$$\xrightarrow[CH_2Cl_2,\ 25°C]{CF_3SO_3H,\ R(OH)_2\ diol} HO\text{-}[(CH_2CH_2O)_3CH_2O]_p\text{-}R\text{-}[OCH_2(OCH_2CH_2)_3]_q\text{-}OH$$

$M_n < 1.5.10^4$, $1.5 < M_w/M_n < 2.0$; $T_g = -66°C$, $T_m = 5°C$

Les mesures de conductivité ionique effectuées entre 20 et 110°C sur des membranes présentant une bonne stabilité dimensionnelle (réticulation du précurseur par un triisocyanate aliphatique) et chargées à différents taux d'électrolyte ($3,5 \leq$ [O éther]/[$LiClO_4$] ≤ 38) montrent un comportement de type volume libre. A 25°C et à teneur en $LiClO_4$ identique, les valeurs de conductivité mesurées sont au moins d'un ordre de grandeur supérieures à celles observées dans le POE pur : $\sigma \sim 10^{-5} S.cm^{-1}$ pour [O éther]/[$LiClO_4$] = 38 par exemple.

Du fait des nombreuses possibilités d'optimisation du système (DP_n des chaînes élastiques, structure et fonctionnalité des noeuds de réticulation, teneur en électrolyte) la substitution du poly(éther-acétal) au POE apparait prometteuse.

D - Stabilisation des polymères

J. BROSSAS, J.M. CATALA, G. CLOUET, C. CROUZET,
J. MARCHAL

Mots clés - *stabilisation des poly(oléfines), amine à encombrement stérique; résistance au feu de polymères, groupements fonctionnels phosphonés*

Au cours des deux dernières années, ce thème fortement finalisé et directement lié aux propriétés d'usage des matériaux macromoléculaires s'est développé autour des deux axes de recherches définis depuis longtemps.

I - MECANISMES DE STABILISATION DES POLY(OLEFINES) PAR LES AMINES A ENCOMBREMENT STERIQUES (AES)

Les études mécanistiques antérieures [2625] (rôle d'antioxydant et non de photostabilisant des AES) ont conduit, en collaboration avec RHONE-POULENC, au développement de nouvelles AES qui ont fait l'objet d'un brevet.

II - AMELIORATION DE LA RESISTANCE AU FEU DES POLYMERES [2465]

La technique "INIFERTER" de polymérisation radicalaire (cf. A-I) s'est révélée très efficace pour l'introduction contrôlée de groupements phosphonés dans différents polymères comme le PS et le PMMA [2565, 2689].

Addendum à la liste de publication

(a) M. GALIN, "Gas-liquid chromatography study of polar polymer-solvent systems. Correlation analysis of the partial molar enthalpy of mixing with solvent polarity", Macromolecules, 23, (1990)

(b) R. DURAN, D. GUILLON, Ph. GRAMAIN, A. SKOULIOS, "Thermal properties of a series of side-chain liquid crystalline poly(methacrylates)", J.Phys. 49, 121 (1988)

(c) **Y. FRERE, F. YUAN, Ph. GRAMAIN, D. GUILLON, A. SKOULIOS,** "Liquid crystal from side-chain mesogen poly(vinylether-alt-maleic anhydride)", Makromol.Chem. **189**, 419 (1988)

(d) **J.M. THOMANN, J.C. VOEGEL, Ph. GRAMAIN,** "Kinetics of dissolution of hydroxyapatite powder. III. pH and sample conditioning effects", Calcif. Tissue Int. **46**, 121 (1990)

(e) **J.M. THOMANN, P. GASSER, E.F. BRESS, J.C. VOEGEL, Ph. GRAMAIN,** "Development of an automatized experimental set-up for the study of ionic exchange kinetics. Application to the ionic adsorption equilibrium attainment and dissolution of apatite compounds" Computer Methods and Programs in Biomedecine" **31**, 89 (1990)

(f) **F. YAN, Ph. DEJARDIN, Y. FRERE, Ph. GRAMAIN;** "Glass transition tempe- of comb-like polymers. (Poly(ethylene oxide) poly(acrylates) and poly-(methacrylates)", Makromol.Chem.

(g) **F. YAN, Ph. DEJARDIN, Y. FRERE, Ph. GRAMAIN,** "Side-chain crystallinity in comb-like polymers. Poly(ethylene oxide) poly(acrylates) and poly-(methacrylates)", Makromol.Chem.

(h) **M. LAUTH, Y. FRERE, B. MEURER, PH. GRAMAIN, M. PREVOST,** "Poly-(ethylene oxide) grafted onto PS-DVB macroporous resins. Covalent binding of mercuric chloride", Reactive Polymers, **12**, 155 (1990)

(i) **M. LAUTH, Y. FRERE, B. MEURER, PH. GRAMAIN,** "Synthesis and characterization of polymer supported poly(thioethers). Grafting of di-, tri- and tetrathioethers mono- or bisthiol onto macroporous polystyrene matrixes. Mobility study by solid state ^{1}H-NMR", Reactive Polymers

(j) **M. LAUTH, Y. FRERE, M. PREVOST, Ph. GRAMAIN,** "Complexation properties of a homologous series of linear or pseudo-cyclic poly(thioethers) grafted onto macroporous poly(styrene) matrixes. Selective binding of mercury (II) and silver (I)", Reactive Polymers

(k) **E. GERARD, Y. GNANOU, P.REMPP,** "Elastic behaviour of hydrophilic poly-urethane networks prepared from poly(dioxolane)", Macromolecules

(l) **E. FRANTA, E. GERARD, Y. GNANOU, L. REIBEL, P. REMPP,** "Model network based on poly(dioxolane)", Makromol.Chem.

(m) **C. TSITSILIANIS, Ph. CHAUMONT, P. REMPP,** "Synthesis and characterization of hetero-arm star copolymers", Makromol.Chem.

(n) **C. TSITSILIANIS, G. STAIKOS, A. DONDOS, P. LUTZ, H. BENOIT, P. REMPP,** "Conformational transition of block copolymers in dilute solution and in the solid state", Makromol.Chem.

(o) **R. MULLER, E. GERARD, P. DUGAND, Y. GNANOU, P. REMPP,** "Rheological characerization of the gel point : A new interpretation", Macromolecules

(p) J.W. KLEIN, J.PH. LAMPS, Y. GNANOU, P. REMPP, "Synthesis and characterization of block copolymers containing poly(tert.butyl acrylate) blocks", Polymer

(q) F. IGNATIOUS, B. FRANCOIS, C. MATHIS, "Kinetics of intercalation of tetra-alkyl ammonium ions in poly(acetylene)", Polymer

(r) C.P. REGHUNADHANNAIR, Ph. CHAUMONT, G. CLOUET, "A-B-A triblock and $(A-B)_n$ segmented block copolymers of ethylene glycol, and styrene via thermal "Iniferters", J.Macromol.Sci. Chem. Ed.

(s) C.P. REGHUNADHAN NAIR, M.C. RICHOU, P. CHAUMONT, G. CLOUET, "Anomalous hain transfer behaviour of β-mercapto amines in the radical polymerization of alkyl acrylates", Europ.Polym.J. 26, (1990)

(t) C.P. REGHUNADHANNAIR, M.C. RICHOU, G. CLOUET, "Triblock copolymers via thermal macro-Iniferters. Blocks copolymers of ethyl acrylate with MMA and styrene", Makromol. Chem.

(u) C.P. REGHUNADHAN NAIR, D. KAYSER, G. CLOUET, "Silicone vinyltriblock copolymers through poly(dimethylsiloxane) based "Macro-Iniferters", J.Macromol.Sci. Chem. Ed.

(v) G. CLOUET, P. CHAFFANJON, "Rate constants in free radical polymerization of perdeuterated styrene", J.Macromol.Sci. (Chem. Ed.) A-27(2), (1990)

(w) J.M. PUJOL, J. BROSSAS, J.M. CATALA, "Synthesis of telechelic diothiol oligomers containing sulfur atoms. Moisture barrier properties", J.Appl.Polym.Sci.

(x) J.M. CATALA, M. CLAUSS, "Anionic synthesis of poly(sulfide) polymers from elemental sulfur and methacrylic esters", Macromolecules

(y) F. CLOUET, F. EPAILLARD, Y. SEGUI, "Plasmas froids et polymères dans Interactions plasmas froids - matériaux", Ed. de Physique (1988)

(z) T. BERGAMINI, J. BROSSAS, F. CLOUET, "Preparation of gels for chromatography of hydrophobic proteins - I - Cinnamic acid grafting on epoxy activated Sepharose 6 B", Reactive Polymers

PHYSICOCHIMIE

PHYSICO-CHIMIE

Chercheurs permanents

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

BASTIDE J.
BEINERT G.
DUVAL M.
LUTZ P.
MARIE P.
MATHIS A.
RAWISO M.
SARAZIN D.
SCHOSSELER F.
ZILLIOX J.G.

Thésards et stagiaires post-doctoraux

BORSALI R.
CHARMEAU J.Y.
EL BRAHMI K.
GUERRERO-SANTOS R.
HAIDA M.
HAKIKI A.
HE Q.
HIGGS P.
MEDJAHDI G.
MENDES E.
HAMMOUCH S.
RAPHAEL E.
ROBY F.
STRASSER C.

Les deux années écoulées ont vu évoluer sensiblement le cadre de travail du groupe de physico-chimie. Cette évolution a été liée d'une part au recentrage des activités autour de thèmes principaux et d'autre part à la venue de nouveaux chercheurs (P. Lutz et M. Rawiso) et plus particulièrement du groupe de théoriciens animé par J.F. Joanny.

De par sa composition (chimistes, physiciens expérimentateurs, théoriciens), le groupe bénéficie d'un large éventail de compétences lui permettant d'aborder différents domaines de recherche.

L'ambition de ce rapport n'est pas de présenter un état exhaustif de l'ensemble des acticités du groupe. Le but proposé est de faire apparaître les travaux qui ont fait l'objet des préocupations principales souvent au sein de collaborations et dont les résultats sont les plus marquants.

La présentation par thèmes suit le même schéma que le rapport précédent, à savoir :

A) la thermodynamique des polymères
B) l'étude de la gélification et des réseaux de polymère
C) l'application de la diffusion de rayonnement (RX, Neutrons) à l'étude de systèmes homogènes et finement hétérophasés

Il nous a semblé opportun afin de mieux situer l'impact du groupe des théoriciens de présenter ses travaux de manière indépendante (thème D). Cependant, comme le montre sa contribution, ses interactions avec les différents thèmes du groupe ou d'autres chercheurs de l'ICS sont nombreuses et diversifiées.

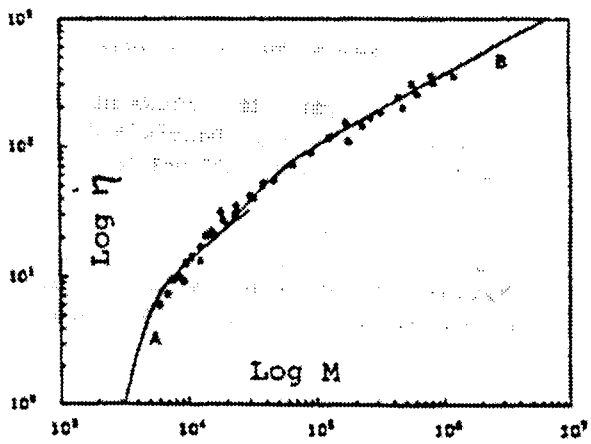
DETERMINATION DE LA CONFORMATION D'UN POLYSILANE

par couplage chromatrographie d'exclusion-diffusion de la lumière

Une série de fractions de poly(méthyl-phényl-silane) de masses moléculaires comprises entre 8.000 et un million a été étudiée par le couplage en ligne chromatographie d'exclusion stérique et diffusion de la lumière. En comparant pour chaque fraction instantannée , les résultats de la diffusion de la lumière (M_{ddl}) et de la chromatographie ($M_{app.}$) analysés en terme d'étalonnage universel, il est possible d'en déterminer leur viscosité intrinsèque, d'où l'établissement de la loi de viscosité $\eta = KM^a$. Les résultats, représentés sur la figure, montrent un comportement typique de chaine semi-rigide (chaine à longueur de persistance).

L'exposant a, de l'ordre de 1,28 dans le domaine des petites masses, décroit lorsque la masse augmente (a = 0,58 pour M > 200.000).

Les courbes théoriques calculées à partir des expressions de YAMAKAWA pour les polymères semi-rigides (théorie du cylindre courbe) sont représentées en ligne continue (A:pour le domaine des petites masses; B:pour les grandes masses moléculaires). Ces courbes théoriques ont été obtenues pour une valeur de la longueur de persistance de 40 Å. Ainsi, ce polymère se caractérise par un élément statistique de KHUN de l'ordre de 80 Å, impliquant une quarantaine d'unités monomères pour cet élément statistique.



Encadré 1

A - Thermodynamique des polymères

BENOIT H., FRANCOIS J., GALLOT Y., PICOT C., STRAZIELLE C., DUVAL M., MARIE P., RAWISO M., SARAZIN D.

Sous ce thème sont rassemblées les activités relevant de la thermodynamique au sens le plus large.

En premier lieu sont considérées les interactions à longue portée (type Van der Waals) dont relèvent les problèmes de mélanges de polymères et de compatibilité.

Dans une seconde partie sont décrits les travaux relatifs à des systèmes faisant intervenir des interactions spécifiques fortes à moyenne et courte portée (type dipolaire ou électrostatique). Ce type d'interactions se manifeste essentiellement dans les solutions aqueuses de polymères et conduit en général à des phénomènes d'association.

Enfin, dans une dernière partie intitulée "Polymères aux interfaces" est abordée la situaiton où les polymères sont soumis à des interactions "effectives" exercées par une surface que celle-ci soit simplement le contact direct avec l'air ou avec un polymère de nature chimique différente.

En marge de ces travaux de recherches, il faut souligner l'effort accompli pour l'amélioration des techniques de caractérisation des polymères et l'étude de problèmes spécifiques. Cet effort a porté particulièrement sur :

- la chromatographie d'exclusion à multidétection (acquisition de détecteurs de diffusion de la lumière aux petits angles CMX100 pour les solutions organiques et aqueuses). Un exemple d'application est donné dans l'encadré 1
- la diffusion de la lumière quasi-élastique (acquisition d'un corrélateur cablé ALV300)
- les mesures de tension interfaciale (acquisition d'un équipement vidéo avec traitement d'image)

I - MELANGES DE POLYMERES ET COMPATIBILITE

L'étude des propriétés physicochimiques des mélanges de polymères présente un intérêt important aussi sous un aspect fondamental que pratique compte tenu des nombreuses applications auxquelles ils conduisent.

La diffusion de rayonnement (lumière, neutrons) est une technique de choix pour l'étude de tels systèmes car elle permet d'accéder à la caractérisation des paramètres structuraux et thermodynamiques. Ces dernières années ont été marquées par des développements théoriques importants grâce au formalisme introduit par Benoît et Benmouna qui a ouvert un champ très large d'expériences aussi bien sur le plan statique que dynamique. Nous faisons apparaître dans ce rapport quelques résultats importants.

L'addition de solvant présente un intérêt aussi bien sur le plan expérimental que fondamental. Sous un aspect pratique elle augmente la comptabilité et permet l'étude de ces systèmes sur des domaines plus étendus de concentration et de composition. L'addition de solvant conduit par ailleurs, à résoudre des situations intéressantes sur le plan conceptuel. Ces situations relèvent de la possibilité d'interpénétration des chaînes liée soit à leur structure soit à la qualité sélective du solvant vis à vis de l'un ou l'autre des constituants du mélange.

C'est dans ce contexte que se sont développés les travaux expérimentaux les plus récents.

1) Développements théoriques

a) *Diffusion de rayonnement par un mélange à n constituants*[2610]

Dans le cadre d'une nouvelle méthode de calcul et de l'extension de la célèbre formule de de Gennes permettant de calculer la diffusion par un mélange de deux polymères, il a été possible de formuler la diffusion par un système quelconque sous une forme matricielle simple qui couvre tous les cas connus.

b) *Diffusion de rayonnement - Influence de la compressibilité*[e]

Jusqu'à présent, les résultats de diffusion ont été analysés en supposant le milieu incompressible. Il s'agissait donc d'évaluer l'incidence de cette hypothèse. L'analyse thermodynamique du problème montre qu'il n'y a pas de couplage entre fluctuations de densité (liées à la compressibilité) et fluctuations de composition. Ce résultat simple montre que la méthode RPA (approximation de phase aléatoire) s'applique aussi aux systèmes compressible.

2) Mélanges de polymères et copolymères en solution

a) *Systèmes ternaires Polymère/Polymère/Solvant*

. Aspect statique[2690,0]

Le précédent rapport d'activité a montré que les théories de champ moyen permettent de décrire le comportement expérimental en diffusion de rayonnement de systèmes dits "symétriques" (les deux polymères A et B ont des masses moléculaires et des dimensions identiques ou très voisines).

Les travaux de ces dernières années ont été plus particulièrement orientés vers l'étude de systèmes "asymétriques". Deux types d'asymétrie ont été considérés :

- L'asymétrie de structure moléculaire :

Cette situation peut être réalisée en prenant pour le polymère A une molécule fortement branchée (étoile) de même masse moléculaire que le polymère B. Des expériences réalisées sur un mélange très incompatible

(polystyrène en étoile et polydiméthylsiloxane) en solution diluée dans le toluène ont montré que l'effet de ramification va dans le sens d'une légère diminution de l'incompabilité. Pour des systèmes moins incompatibles, tel le mélange polystyrène-polyméthacrylate de méthyle, la démixtion a lieu dans le domaine semi-dilué et l'effet de ramification est apparemment négligeable.

- L'asymétrie "thermodynamique"

La sélectivité du solvant vis à vis de l'un des composants polymère du mélange permet de modifier le degré d'interpénétration des polymères. Des expériences ont été entreprises en se plaçant en situation "théta" de l'un des composants (système PS-PDMS). Les résultats encore partiels sont confronté aux théories existantes.

. Aspect dynamique[2463,2464]

Le formalisme RPA étendu à l'aspect dynamique de la diffusion de rayonnement par les mélanges ternaires prévoit l'existence de deux modes de relaxation :

- un mode coopératif de réseau (fluctuations collectives de l'ensemble des polymères)
- un mode interdiffusif (mouvement de l'un des polymères par rapport à l'autre)

Les expériences de diffusion quasi-élastique de la lumière réalisées sur des mélanges "symétriques" PS/PDMS et PS/PMMA en solution dans différents solvants ont clairement mis en évidence l'existence de ces deux modes dont l'évolution avec la concentration est conforme aux prévisions théoriques. Plus récemment, on a pu montrer qu'en situation de contraste moyen nul ("théta optique") seul le mode interdiffusif est observé tel que le prévoient les calculs théoriques.

Les travaux actuels sont orientés vers l'étude de systèmes "asymétriques" suivant une approche identique à celle des études statiques.

b) *Copolymères en solution*

. Aspect statique[2478]

De même que pour les mélanges ternaires, les expressions de l'intensité diffusée par un copolymère en solution peuvent être explicitées dans le cadre des théories de champ moyen. On montre en particulier qu'en situation de contraste moyen nul ("théta optique" ou "théta neutronique"), l'intensité diffusée ne dépend que du facteur de forme du copolymère et ne dépend pas de la concentration. Ce résultat déjà vérifié expérimentalement par diffusion des neutrons aux petits angles sur un "copolymère" biséquencé modèle PS_h-PS_d a été confirmé dans un large domaine de concentration sur un copolymère polyméthacrylate de méthyle$_d$-polyméthacrylate d'éthyle. Ce type d'expérience, actuellement en cours, permettra d'analyser l'influence de la masse moléculaire sur le paramètre d'interaction de Flory.

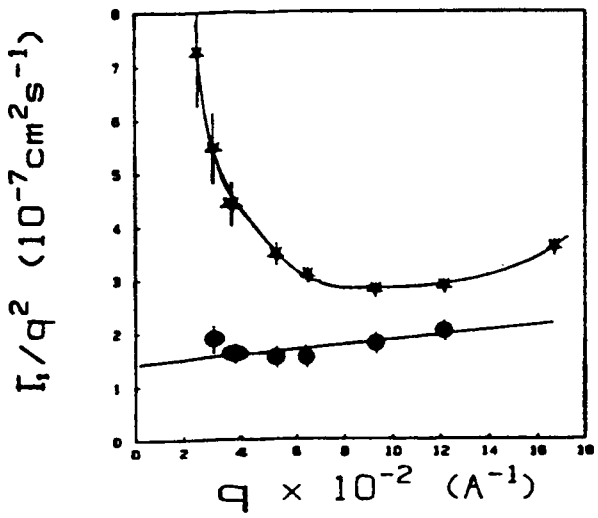
. Aspect dynamique[2615]

En situation de contraste moyen nul, les calculs montrent que seul le mode interdiffusif est observé. Dans ce cas, ce mode est relié au mouvement mutuel de l'une des séquences du copolymère par rapport à l'autre. L'étude de ce mode doit donc permettre une analyse des mouvements internes de la chaîne de copolymère.

Dans ce contexte, des expériences de diffusion quasi-élastique de neutrons (spectromètre Spin -Echo ILL, Grenoble) ont été réalisées sur des solutions de copolymère PS_h-PS_d en solution dans le benzène (voir encadré 2). Les mesures effectuées à différentes concentrations ont permis de mettre en évidence l'augmentation du coefficient de friction avec la concentration.

ANALYSE DE LA DYNAMIQUE D'UN COPOLYMERE EN SOLUTION PAR DIFFUSION QUASI-ELASTIQUE DES NEUTRONS (Spin-echo)

Solution de "copolymère" PSD-PSH dans le benzène en situation de contraste moyen nul (*). Variation expérimentale du coefficient d'interdiffusion Γ_I/q^2 en fonction du vecteur d'onde q ($q=4\pi/\lambda \sin \theta/2$; Γ_I fréquence caractéristique du mode interdiffusif). A titre de comparaison sont portées les mesures du mélange de polymère PSD/PSH correspondant (•).



Encadré 2

II. PHENOMENES D'ASSOCIATION DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES DE POLYMERE

Les solutions aqueuses constituent des milieux d'interactions plus fortes que les milieux organiques, que ces interactions soient à courte et moyenne portée si elles sont dipolaires ou à longue portée si elles sont d'origine électrostatique. Ces interactions peuvent engendrer des phénomènes d'association et l'étude de tels systèmes présente à la fois un intérêt fondamental et appliqué. L'objectif des travaux a été axé sur la caractérisation de ces associations selon que les polymères présentent un caractère non-ionique ou ioniques.

1) Systèmes non-ioniques

Le comportement des systèmes non-ioniques est régi par la compétition entre les interactions solvant/solvant (particulièrement fortes dans le cas de l'eau, liquide très associé), solvant/polymère et polymère/polymère. L'addition de sels où de molécules organiques de bas poids moléculaire modifie l'équilibre de ces différentes interactions.

Dans la perspective d'analyser ces différents aspects, l'étude de différents systèmes a été entreprise :

a) *Interactions eau/polymère*[g,h,p,q]

Les fortes interactions eau/polymère confèrent aux solutions aqueuses des propriétés thermodynamiques qui s'éloignent de la régularité. En particulier, les solutions de POE ou de copolymère POE-POP présentent une température critique de solubilité inférieure (LCST'). Une étude de l'influence d'additifs organiques et inorganiques sur la valeur de la LCST' et des propriétés thermodynamiques au voisinage de ce point critique a été effectuée. Elle présente une application originale dans l'utilisation de ces solutions comme fluide de trempe des alliages métalliques. Il a en particulier été montré que l'on pouvait se rapprocher de la courbe de refroidissement "idéale" pour chaque type d'alliage en adaptant la valeur de la LCST' du système.

b) *Interactions polymère/polymère*

Il est bien connu que de fortes interactions polymère/polymère (liaisons hydrogène intra ou intermoléculaires) conduisent à des conformations de chaînes qui s'éloignent de la conformation de pelote statistique ou à volume exclu. On est alors en présence de structures compactes telles que les globules ou de bâtonnets semi-rigides constitués de simples, doubles ou triples hélices. Ce comportement est celui de la quasi-totalité des macromolécules biologiques de type polysaccharides, pour lesquelles des associations intermoléculaires peuvent être observées en solution diluée et semi-diluée et conduire à la formation de gels réversibles.

Plusieurs travaux ont porté sur l'étude de tels phénomènes :

- **Hétérogénéités dans les solutions aqueuses semi-diluées de polyacrylamides totalement dissocié**[i,k] : l'introduction d'un potentiel attractif a grande distance induisant une distribution bimodale de la longueur d'écran a été proposée pour interpréter l'excès d'intensité diffusée aux petits angles.

- **Interactions scléroglucane/tensioactifs non ioniques**[r]. Le scleroglucane, auquel sa structure hélicoïdale stable jusqu'à 130°C confère une viscosité élevée est un excellent candidat comme additif épaississant dans des applications telles que la récupération assistée du pétrole. Pourtant, une forte tendance à l'agrégation des triples hélices est à l'origine du colmatage des milieux poreux.

Une étude a été consacrée à l'influence de tensioactifs non ioniques sur l'état d'agrégation du scléroglucane. D'un point de vue pratique, il a été vérifié que la présence de tensioactifs non ioniques réduit considérablement les phénomènes de colmatage et la nature ainsi que la concentration du tensioactif ont pu être optimisés. Sur le plan fondamental, les diagrammes de phase de ce système ternaire ont été établis en fonction de la température. Pour les tensioactifs les plus hydrophobes, l'interaction avec le scléroglucane conduit à la formation d'un complexe dont les propriétés thermodynamiques sont celles du tensioactifs pur et conduisent à une séparation de phase d'origine entropique. Les tensioactifs les plus hydrophiles provoquent comme le POEG une séparation de phase d'origine enthalpique.

Ces travaux ont été réalisés dnas le cadre d'une convention de recheche CNRS et la Société Elf-Aquitaine ont abouti à un dépôt de Brevet Européen.

- **Copolymères à séquences hydrophile-hydrophobe.** De très fortes interactions polymère/polymère se manifestent lorsque des séquences hydrophobes sont fixées en extrémité de chaînes d'un polymère hydrosoluble. Des études réalisés sur des solutions aqueuses de polyoxyéthylènes ayant à leurs deux extrémités une chaîne paraffinique ont permis de caractériser l'influence de la balance hydrophile-hydrophobe sur la compacité et la structure des aggrégats formés (collaboration avec la Société Norsolor).

2) Systèmes ioniques[2557,2558,2664,2699,l]

De nombreux polymères hydrosolubles (protéines, polysaccharides, polyacides carboxyliques ...) sont susceptibles de complexer les ions. La complexation en présence d'ions multivalents conduit à des phénomènes spectaculaires de gélification et de démixtion réversibles qui sont l'objet d'un intérêt grandissant, particulièrement en ce qui concerne les propriétés rhéologiques de tels systèmes.

Le but des travaux actuels est de dégager un certain degré d'universalité des propriétés des gels physiques ainsi obtenus. La compréhension de tels systèmes (structure, propriétés macroscopiques...) nécessite une étude physicochimique préalable visant à définir les espèces

ioniques responsables de la complexation et/ou de la réticulation, à établir des diagrammes de phase et à interpréter ces derniers dans le cadre d'une approche théorique simple pour préciser leurs particularités.

PROPRIETES RHEOEPAISSISSANTES D'UNE SOLUTION POLYMERE-IONS COMPLEXANT

Evolution de la viscosité en fonction du temps d'une solution aqueuse (H_2O - NaCl 0,3M) d'un copolymère acrylamide-acide acrylique (taux d'hydrolyse T=0,17) soumise à différents gradients de cisaillement γ.

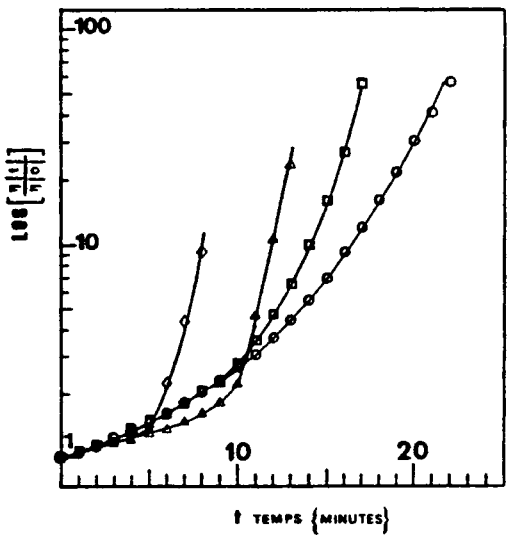
○ : 0,11 sec^{-1}

□ : 0,38 sec^{-1}

△ : 1,75 sec^{-1}

◇ : 5,96 sec^{-1}

La concentration en polymère est 4.10^3ppm et celle en ions Cr 5.10^{-3}M.



Encadré 3

C'est dans ce contexte qu'ont été développées les études de solutions de polyélectrolytes du type copolymère d'acrylamide et d'acide acrylique en présence de différents ions multivalents (Al, Cr, Fe). Les résultats obtenus ont pu montrer que :

- les solutions d'Al, Cr, Fe présentent un effet de vieillissement correspondant à la formation de complexes polynucléaires (oligomères) par olation. La cinétique de cet effet dépend du pH et de la concentration, mais est différente suivant les ions considérés (cinétique plus lente pour le Cr en milieu acide)

- sauf pour l'Al (voir rapport précédent) cet effet de vieillissement rend difficile la définition des espèces ioniques responsables de la complexation et/ou de la réticulation. Cependant, il est maintenant clair, que la gélification et la démixtion sont favorisées par la présence d'oligomères et que l'obtention d'un gel requiert la présence d'espèces ioniques de grande dimension porteuses d'un nombre limité de charges

- à l'intérieur des diagrammes de phase, la transition sol-gel se présente de manière différente en présence d'ions Cr et de polyions Al_{13}. Cette différence peut s'expliquer dans le cadre d'une approche théorique simple en considérant que suivant la taille des ions, la fixation est préférentiellement intra (ions de grande taille, Al_{13}) ou inter (ions de petite taille Cr)

- du point de vue de la rhéologie, ces systèmes polymère-ions réticulant ont tendance à s'associer sous l'effet d'un cisaillement. Ils présentent un caractère rhéoépaississant analogue à celui des ionomères. L'encadré 3 illustre cette propriété.

III - INTERFACES[8]

L'étude des mélanges de polymères avec ou sans copolymère peut être abordée sous l'aspect thermodynamique (diagrammes de phases, paramètres d'interaction - cf rapport précédent) ou sous l'aspect morphologique et des propriétés rhéologiques qui en résultent (cf rapport groupe "Elaboration, propriétés et mise en forme des matériaux polymères").

La caractérisation des propriétés interfaciales apporte des informations complémentaires au niveau des interactions entre les phases. Corrélativement, la connaissance de l'état thermodynamique et structural de la surface d'un polymère ou de l'interface polymère-polymère est importante et indispensable dans de nombreux procédés de mise en oeuvre de matériaux polymère.

Dans ce contexte, un programme de recherches a été développé en examinant plus particulièrement :

- les propriétés de surface et interfaciales de polymères fondus ou liquides. Les couples considérés sont : POE/PDMS, PB/PDMS, PS/PαMS ainsi que les polymères équivalents dont les extrémités de chaînes sont modifiées.

- le rôle et les effets de l'addition de copolymères séquencés sur l'interface polymère/polymère notamment dans le cadre d'un accord de coopération CNRS-NSF "Etats-Unis".

Les techniques expérimentales utilisées sont basées sur l'analyse du profil d'une goutte (posée, tournante ou pendante) rendues récemment plus performantes par l'utilisation de traitement et d'analyse d'images

Les résultats les plus marquants peuvent être ainsi résumés :

- les tensions superficielles (σ) de séries de POE et de PDMS, ainsi que les tensions interfaciales (γ) entre ces deux polymères ont été mesurées en fonction de la température T et des masses moléculaires M ($300<M<30.000$). On a montré que σ et γ décroissent linéairement avec T. Cette décroissance, liée à l'entropie de surface, est plus faible que dans le cas des liquides simples

- σ et γ augmentent avec M et tendent vers une valeur limite. Les valeurs expérimentales de σ sont bien représentées par une loi de puissance en $(M_n)^{-x}$ avec $0,5<x<1$. Ces résultats peuvent être interprétés en terme d'attraction des groupes terminaux par la surface. Par contre, les variations de γ (M_{POE}, M_{PDMS}) ne peuvent être décrits par de simples combinaisons de lois de puissance

- considérant des mélanges bimodaux de polymères identiques on a mis en évidence le processus de diffusion des chaînes courtes vers la surface

- l'addition de faibles proportions (quelques %) de copolymères biséquencés conduit à une décroissance rapide de la tension interfaciale (système POE/PDMS).

Ce travail sera nécessairement complété par une étude structurale des interfaces (épaisseur, profil de distribution des segments par réflexion des neutrons ; fraction des groupes terminaux par XPS).

B - Gels et Réseaux

BENOIT H., HERZ J., PICOT C., BASTIDE J., BEINERT G., LUTZ P., SCHOSSELER F., ZILLIOX J.G.

L'étude de la synthèse, des propriétés physicochimiques et de la structure de réseaux modèles de polymères constitue un des axes majeures de l'activité du groupe. Le but recherché est une meilleure compréhension des aspects fondamentaux liés à l'état gel ou réseau de polymère (topologie, désordre figé, structure fractale...) en relation avec les propriétés macroscopiqus (propriétés viscoélastiques, propriétés ultimes...).

Les travaux réalisés au cours de ces deux dernières années ont répondu au même type de préoccupation. Toutefois, le cadre de discussion de la topologie des réseaux de polymères s'est considérablement élargi ces dernières années, suite à l'insertion de ce problème parmi les questions plus générales posées par la physique des milieux désordonnés. Par exemple, l'analogie percolation-transition de phases a permis d'améliorer la description de la gélification. L'évolution de ces concepts nous a donc conduit à adapter les approches aussi bien au niveau de la synthèse des réseaux que de l'étude de leur topologie.

Dans une première partie sont présentées les activités relatives aux **gels et réseaux de polymères neutres**. On décrira successivement la synthèse d'éléments précurseurs de chaînes pour la synthèse de nouveaux réseaux à architecture contrôlée puis le suivi de leur processus de gélification. Une série d'expériences, réalisées par diffusion des neutrons aux petits angles sur des réseaux statistiques sera ensuite présentée. L'interprétation de l'ensemble des résultats permettra de proposer un modèle topologique basé sur une distribution spatiale inhomogène des points de jonction.

La seconde partie aborde le problème de la structure et des propriétés des **gels de polyélectrolytes**. Ces matériaux ajoutent à leur finalité appliquée, des problèmes fondamentaux encore imparfaitement connus.

I - RESEAUX DE POLYMERES NEUTRES

1) Synthèse de réseaux modèles

La synthèse d'éléments précurseurs de chaînes en vue de l'obtention de réseaux d'architecture contrôlée a été abordée suivant deux objectifs :

a) L'étude de l'*influence de la méthode de préparation sur la structure des amas formés au cours de l'étape prégel et sur les propriétés finales du gel.* Ces deux aspects sont examinés lorsque la réticulation est réalisée soit par couplage d'extrémités de chaînes α ω difonctionnelles, soit par pontage de chaînes primaires portant des fonctions réactives réparties le long du squelette.

Des polystyrènes dotés de groupes hydroxy ont été ainsi synthétisés et caractérisés. Ils servent de support à cette étude pour laquelle les agents de réticulation sont des pluriisocyanates.

b) L'étude de la *structure de réseaux obtenus partir d'étoiles fonctionnalisées*[2489]. Une nouvelle méthode récemment mise au point au laboratoire, consiste à synthétiser par voie anionique, des étoiles multibranches (PS et POE) dont les extrémités portent des groupements actifs. La réticulation peut être ensuite effectuée soit directement par addition de DVB ou de dibromoparaxylène, soit par réaction de couplage des extrémités fonctionnalisées ω-hydroxy ou ω-allyloxy par des molécules bifonctionnelles porteuses de groupements antagonistes. Les avantages de cette méthode sont l'obtention de densités de réticulation élevées et/ou la possibilité de présence de sites réactifs résiduels dans les réseaux. Cette méthode ouvre des perspectives de synthèse d'une large variété de réseaux : réseaux "copolymère" (hydrophile-hydrophobe par exemple), marquage sélectif au deutérium ...

2) Gélification[2576,2656,2668,u]

Le but, ainsi que les polymères fonctionnalisés utilisés pour ce type d'étude, sont décrits en B-I-1-a. Le système retenu est particulièrement riche par l'étendue de la gamme de variation des conditions de réticulation tout en conservant la même réaction chimique de pontage des chaînes. Peuvent en effet être étudiés : les effets de nature et de masse moléculaire des précurseurs, de cinétique de réaction et de concentration de préparation. L'étude expérimentale, qui a débuté récemment s'articule autour de deux axes :

a) *Caractérisation de la gélification*

L'avancement de la réaction est suivi par spectroscopie IR à transformée de Fourrier parallèlement à l'évolution des propriétés viscoélastiques. La caractérisation de prélèvements successifs est réalisée par couplage chromatographie d'exclusion-diffusion de la lumière.

b) *Propriétés du gel final*

Le gel final est caractérisé par la mesure de ses propriétés mécaniques et viscoélastiques et de ses propriétés physicochimiques (taux de gonflement, coefficient de diffusion coopératif). L'aspect structural (DNPA) est de même considéré.

L'ensemble des résultats acquis en a) et en b) permettra d'établir une corrélation précise entre les conditions d'obtention d'un gel et ses propriétés finales (propriétés ultimes en particulier).

3) Etude structurale des réseaux de polymère

Les rapports d'activité précédents ont fait état de résultats expérimentaux obtenus par diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) permettant de décrire la déformation à l'échelle moléculaire dans les réseaux de polymères[2460,2476,2515,2542,2543,2612,2616,2666,2706]. Un certain nombre d'anomalies ont été mises en évidence par rapport aux prévisions des modèles dits "classiques". Ces résultats ont conduit à une certaine réflexion sur les processus de déformation moléculaires pouvant être à l'origine de ces divergences. C'est ainsi qu'un mécanisme de dépliement non affine des chaînes à des échelles supérieures à la maille, a été proposé. Une réflexion d'un caractère plus général sur la structure des réseaux nous a amené à réaliser qu'il était possible d'envisager différentes classes topologiques pour des réseaux obéissant à des paramètres chimiques identiques (maille, fonctionnalité). On peut ainsi imaginer des structures de type "arbre" ou "fractal" qui se différencient des géométries plus "compactes" généralement invoquées dans la description des réseaux. Le problème de l'excès d'intensité aux petits angles observé sur les réseaux de polymères gonflés, peut être interprété dans le cadre de ces modèles "inhomogènes". Une approche différente, proposée récemment, fait appel à la comparaison entre la topologie d'un système dilué de chaînes et un réseau de polymère gonflé. Dans ce cadre un ensemble d'expériences de DNPA a été réalisé. Ces expériences ont eu pour buts principaux :

- vérifier quantitativement la validité du modèle "d'inhomogénéité" proposé sur des gels isotropes à différents taux de gonflement
- d'examiner sous l'angle des "hétérogénéités" le problème des clichés isointensité du type "papillon" observés lorsqu'un réseau contenant de courtes chaînes (marquées au deutérium) est soumis à une déformation uniaxiale
- tenter d'établir un lien avec des observations comparables (clichés "papillons") faites sur des fondus de polymères constitués par un mélange de petites et grandes chaînes

Ces trois approches sont décrites successivement.

a) *Etude des inhomogénéités dans les gels. Gonflement isotrope*
(Collaboration avec l'ESPCI Paris et le LLB Saclay)[2606]

Le modèle de "percolation de site" présenté dans le précédent rapport d'activité est décrit dans l'**encadré 4**. Dans une expérience de diffusion, le modèle prévoit, dans sa forme la plus simple, que l'intensité diffusée à angle nul, I(q=o), varie comme $\phi^{-5/3}$ où ϕ désigne la fraction en volume de polymère dans le gel.

Par ailleurs, on peut associer au signal diffusé, une longueur de corrélation ξ_c qui représente l'échelle à laquelle le système devient homogène. Selon le modèle, on s'attend à une variation du type $\xi_c \sim \phi^{-5/3}$.

Des expériences de DNPA ont été réalisées sur réseaux statistiques de polystyrène (obtenus par pontage aléatoire de chaînes de grande masse à l'aide d'une réacion de Friedel et Crafts).

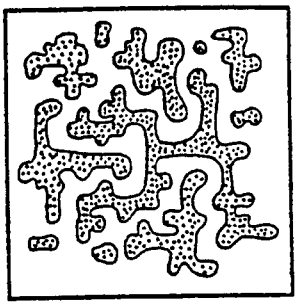
Les mesures expérimentales de I(o) et de ξ_c réalisées sur des gels à différents taux de gonflement ont permis de montrer que les exposants apparents obtenus, sont pratiquement égaux à ceux prévus par le modèle pour les réseaux les plus serrés, puis semblent diminuer avec le taux de réticulation moyen. L'analyse des résultats expérimentaux obtenus avec des réseaux synthétisés par couplage d'extrémités de chaînes, a mis en évidence des effets plus importants dans le domaine des faibles valeurs de q qui correspondent à des échelles de distance supérieures à la chaîne élémentaire. Ce résultat est en accord avec l'idée selon laquelle le gonflement d'un réseau met en jeu des réarrangements à des échelles plus grandes que la maille.

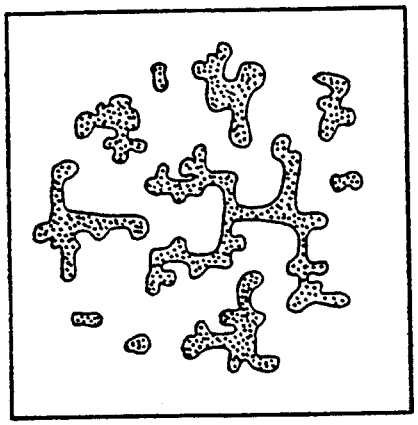
b) *Gels statistiques étirés. Diagrammes "papillons"*
(Collaboration avec l'ESPCI Paris)[2608]

L'hypothèse de la désinterpénétration des amas réticulés invoquée dans le cas du gonflement peut être transposée à la déformation uniaxiale (cf **encadré 4**). Le raisonnement a été traduit en équations qui conduisent à des courbes isointensité (telles qu'on les observe sur un détecteur bidimensionnel) ayant la forme de "papillons" dont le grand axe (intensité la plus élevée) est orienté dans la direction parallèle à l'étirement. Des expériences de DNPA réalisées sur des gels statistiques (analogues à ceux étudiés en gonflement) soumis à un étirement uniaxial ont mis en évidence l'anisotropie apparente "anormale" prévue par le modèle. Pour des taux d'étirement de 1,3 les clichés de type "papillon" ont pu être obtenus. Cette observation ouvre de nouvelles perspectives d'interprétation de résultats encore mal compris jusqu'ici, en particulier ceux concernant les caoutchoucs PDMS contenant une faible proportion de chaînes libres marquées ainsi que ceux relatifs aux fondus de grandes chaînes contenant des chaînes marquées beaucoup plus courtes (cf rapport d'activité précédent).

HETEROGENEITES DANS LES GELS "STATISTIQUES"
observées par diffusion des neutrons

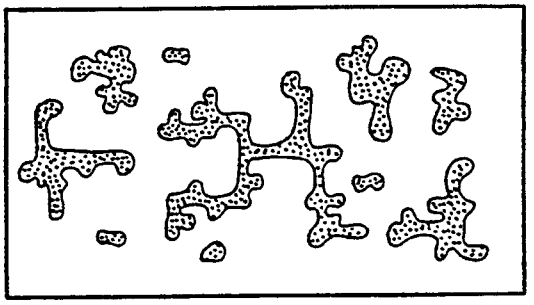
Réticulation statistique d'une solution semi-diluée: dans certaines conditions, il se forme des régions plus réticulées (plus "dures"), ramifiées et interpénétrées les unes dans les autres (en pointillé). Les zones moins réticulées apparaissent en blanc.





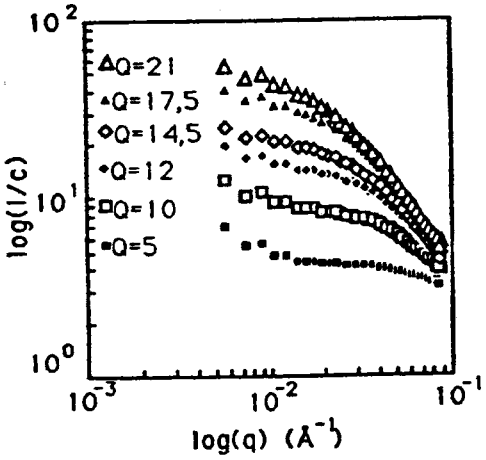
gonflement isotrope

étirement uniaxial

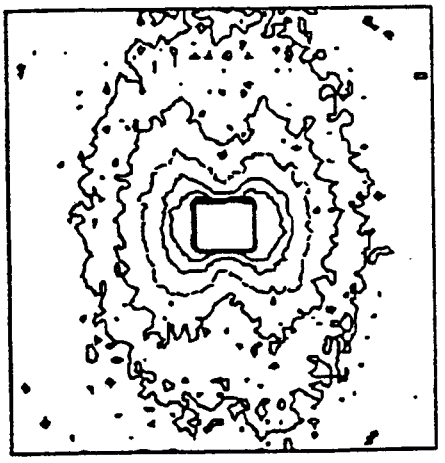


Les zones "dures" se séparent les unes des autres. Les fortes corrélations qui leur correspondent sont progressivement "révélées": l'intensité diffusée à petit angle augmente considerablement.

Les zones dures se déforment moins que la moyenne du réseau et se séparent dans la direction parallèle à l'étirement. Suivant cette direction, les corrélations qui leur correspondent sont "révélées" et l'intensité diffusée augmente. Il en résulte l'apparition de "papillons".



I: intensité diffusée
c: concentration (en volume) de polymère dans le gel
Q: taux de gonflement



Courbes iso-intensité

en forme de "papillons"

Encadré 4

c) *Diagrammes "papillons" dans les fondus de polystyrène*
(Collaboration avec le LLB Saclay)[2607]

Lorsque l'on soumet un fondu de grandes chaînes contenant une faible proportion de chaînes courtes (marquées) à un étirement uniaxial, on observe par DNPA deux régimes de relaxation très différenciés. Après retour à l'isotropie des chaînes marquées, on voit apparaître des diagrammes isointensité du type "papillon". Les expériences en cours ont pour objet de tenter de découpler les corrélations intra-chaînes et inter-chaînes. L'analogie des diagrammes avec ceux observés dans le cas des gels, peut conduire à transposer le modèle proposé pour les réseaux aléatoires au cas de fondus de grandes chaînes. Si celà se confirmait, celà signifierait que les fondus doivent être représentés comme des réseaux temporaires et hétérogènes d'enchevêtrement entre chaînes. Les théories auraient alors à prendre en compte cet élément nouveau.

II - GELS DE POLYELECTROLYTES[2471,2651,2695,t]

(Collaboration avec le Laboratoire de Spectroscoie et d'Imagerie Ultrasonore - Strasbourg)

La compréhension des propriétés physiques des gels de polyélectrolytes qui combinent la complexité des polyélectrolytes et des gels requiert l'utilisation d'un large éventail de techniques.

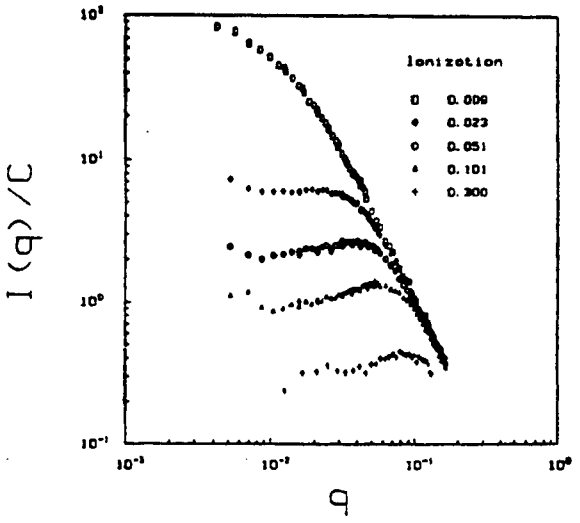
Une étude expérimentale a été entreprise sur des gels à caractère industriel obtenus par copolymérisation radicalaire de l'acide acrylique partiellement neutralisé (par NaOH) et de bisacrylamide. Le taux d'ionisation est fixé essentiellement par le taux de neutralisation avant polymérisation.

La mesure expérimentale du module de compressibilité osmotique (intensité diffusée à q=o) a montré que la pression osmotique de ces gels est essentiellement régie par la contribution électrostatique des charges dès que celles-ci sont en nombre suffisant (quelques pour cent de la concentration en monomères). L'évolution du facteur de structure de ces gels a été analysée par diffusion des neutrons en fonction du taux de neutralisation, de la concentration en polymère et de la concentration saline. Dans un certain domaine de concentration en polymère et de taux de charge, le facteur de structure fait apparaître un pic lié à l'apparition de mésophases en accord avec les prédictions théoriques développées pour les solutions de polyélectrolytes "faibles" par Joanny, Leibler (voir **encadré 5**). Les variations de l'intensité et de la position du pic en fonction du taux de charge et de la concentration en sel sont en accord semi-quantitatif avec celles prédites par la théorie. Par contre, la nature réticulée de ces systèmes semble conduire à des effets de concentration différents de ceux prévus par le modèle.

L'étude des propriétés physiques des gels de polyélectrolytes présente un intérêt grandissant compte tenu de leurs applications potentielles (superabsorbants, récupération des métaux par complexation ionique).

STRUCTURE DES GELS DE POLYELECTROLYTES

Des considérations théoriques récentes ont montré la possibilité d'existence de mésophases dans les systèmes polyélectrolytes faiblement chargés en mauvais solvant. Ces mésophases se traduisent par la présence d'un pic dans le facteur de structure mesuré par diffusion de neutrons aux petits angles. La figure présente l'évolution du facteur de structure de gels d'acide polyacrylique partiellement neutralisés en fonction du taux d'ionisation. L'influence de ce paramètre sur l'intensité et la position du pic est en accord avec les calculs théoriques. Par contre, l'effet de la concentration en polymère n'est pas encore complètement compris. Néanmoins les résultats expérimentaux acquis jusqu'ici semblent montrer la réalité de ces mésophases.



Encadré 5

C - Diffusion de rayonnement (RX, Neutrons). Application à l'étude de systèmes homogènes et finement hétérophasés

BENOIT H., PICOT C., MATHIS A.

Disposant des techniques et des compétences dans le domaine de diffusion de rayonnement, le groupe a investi une certaine part de ses activités dans des travaux de collaboration au sein de l'ICS. Ces travaux illustrent la manière dont un même thème peut être développé en commun avec différents groupes du laboratoire. Les résultats obtenus dans ce cadre font l'objet d'une description plus détaillée dans les rapports des groupes concernés. Nous nous limiterons donc ici à citer les collaborations les plus marquantes :

- *"Rhéologie moléculaire"* (cf rapport "Groupe Elaboration, propriétés et mise en forme des matériaux polymères")[2455,2535,d,m]

- *Structure et comportement de polymères polyzwitterioniques* (cf rapport Groupe de Chimie)

Le Groupe a par ailleurs, apporté ses compétences au niveau de la synthèse de polymères et copolymères en vue d'études physiques spécifiques. On citera en particulier sa contribution dans le domaine de la rhéologie des mélanges (cf. rapport "Groupe Elaboration, propriétés et mise en forme des matériaux polymères").

D - Groupe théorique

JOANNY J.F.

Le groupe de théoriciens a été mis en place à l'ICS, au début de l'année universitaire 1989. Il se compose actuellement de 5 personnes. Les activités de recherche ont 4 orientations : les solutions de polyélectrolytes faiblement chargés, le comportement de copolymères et d'homopolymères aux interfaces, les phénomènes de courbure des membranes de phases lamellaires gonflées formées par des molécules tensioactives et la thermodynamique des mélanges de polymères.

I - POLYELECTROLYTES FAIBLEMENT CHARGES[2657]

Un modèle a été proposé en collaboration avec L. Leibler pour expliquer la structure de polyélectrolytes faiblement chargés en mauvais solvant. La compétition entre l'attraction de type Van der Waals due à la mauvaise qualité du solvant et la répulsion due aux charges conduit à la formation de mésophases à basse température. A plus haute température les fluctuations de concentration ont une longueur d'onde caractéristique à laquelle apparaît un pic dans le facteur de structure.

Les prolongements actuels se font dans deux directions :

L'étude de polyélectrolytes (ou de gels) pour lesquels les charges ne sont pas fixées le long de la chaîne mais peuvent se déplacer ; un exemple de tel polymère est donné par des polyacides faibles (acide polyacrylique ou polyméthacrylique) où les ions H^+ sont en équilibre thermodynamique et peuvent se recombiner à divers endroits le long de la chaîne. En solution extrêmement diluée nous avons montré que si le solvant est assez mauvais, certains régimes de densité de charge le long de la chaîne sont instables : la solution se sépare en deux types de chaînes, des chaînes plus chargées qui sont étirées et des chaînes moins chargées qui son effondrées. En solution plus concentrée on attend une séparation de phase très similaire à celle des polyélectrolytes à charge fixe, la diférence fondamentale est qu'il faut inclure les charges du polymère dans la longueur d'écran de Debye,

l'écrantage est plus fort pour des charges mobiles ce qui diminue la qualité effective du solvant. Cette étude est menée en parallèle à des expériences sur des gels de polyacrylamide partiellement ionisé (cf B-II).

L'étude de polyampholytes qui sont des copolymères contenant à la fois des charges positives et négatives (et éventuellement des monomères neutres). Ces chaînes ont tendances à s'effondrer ; la transition d'effondrement peut être pilotée par plusieur paramètres, la fraction de monomères neutres, un excès de charges d'un signe ou l'addition de sel à la solution. Une étude expérimentale de ces polymères est menée en collaboration avec le groupe Colloïdes-Interfaces.

II - POLYMERES AUX INTERFACES[2658,2677,2678,n]

Le sujet principal est l'étude de la cinétique d'adsorption des copolymères séquencés. Ce travail se situe dans le prolongement de la thèse de C. Marquès qui avait étudié la structure de copolymères diséquencés adsorbés à une interface en équilibre thermodynamique avec une solution micellaire. La couche formée à l'interface a une structure en forme de brosse et présente une barrière de potentiel importante pour l'adsorption de nouvelles chaînes. Une étude cinétique est donc nécessaire.

Le résultat essentiel est que les chaînes qui s'adsorbent sont les chaînes libres et non les chaînes des micelles. Les micelles jouent cependant un rôle important servant de réservoir pour les chaînes libres qui en sont éjectées peu à peu. A temps court on atteint un régime stationnaire où toutes les chaînes éjectées par les micelles s'adsorbent et le taux de couverture augmente linéairement avec le temps. A temps long, à cause de la barrière de potentiel, le nombre de chaînes adsorbées ne croît que très lentement avec le temps (logarithmiquement) et en pratique l'équilibre thermodynamique ne semble pas pouvoir être atteint. Une étude expérimentale est en cours sur ce sujet en collaboration avec le groupe Colloïdes-Interfaces.

Nous venons aussi de commencer l'étude de l'adsorption de polymères en mauvais solvant et celle de l'adsorption en bon solvant sur une surface hétérogène en collaboration avec D. Andelman (Université de Tel Aviv).

III - COURBURE DES MEMBRANES[2683,a,v]

Helfrich a montré que les phases lamellaires gonflées de certains tensioactifs sont stabilisées par des forces entropiques dues aux ondulations des lamelles contrôlées par l'énergie de courbure.

Si les tensioactifs sont ioniques, deux effets nouveaux doivent être pris en compte. L'interaction électrostatique entre membranes voisines réduit les ondulations et l'interaction de Helfrich est écrantée ; cet effet a été étudié en collaboration avec P. Pincus et D. Andelman.

Les interactions électrostatiques accroissent aussi la constante de courbure des membranes. Nous étudions cet effet en l'absence de sel, les membranes sont alors très rigides, la constante de courbure augmente linéairement avec la distance intermembranaire et peut devenir beaucoup plus grande que l'excitation thermique kT. Des expériences de diffusion de rayons X sur des phases lamellaires gonflées sont en cours à Bordeaux (F. Nallet, D. Roux).

IV - MELANGES DE POLYMERES

La théorie de Flory-Huggins décrit au moins qualitativement les propriétés thermodynamiques des mélanges de polymères linéaires. Nous étudions actuellement les propriétés qu'il faut lui apporter lorsque l'un des polymères est branché aléatoirement. L'interpénétration entre un tel polymère et une chaîne linéaire est en effet beaucoup plus faible que celle entre deux chaînes linéaires. Ceci pourrait avoir des applications notamment pour les problèmes de renforcement de résines.

Nous prévoyons aussi l'étude de la décomposition spinodale dans les mélanges ternaires polymère-polymère-solvant en collaboration avec M. Benmouna.

D'autres problèmes sont en projet notamment certains problèmes de mouillage de surfaces rugueuses en collaboration avec D. Andelman et M. Robbins (Johns Hopkins Baltimore) et l'étude de la stabilisation des mousses par des solutions de polymères (en collaboration avec D. Andelman)[2655,2659,2681].

Enfin, nous participons à deux Groupes de Recherche du CNRS, "Films moléculaires flexibles" (animé par D. Langevin) et "Forces de surface dans les liquides" (animé par J.M. Georges).

<u>Addendum à la liste des publications</u>

a) **P. PINCUS, J.F. JOANNY, D. ANDELMAN**
Electrostatic Interactions, Curvature Elasticity and Steric Repulsion in Multimembrane systems
Europhysics Letters 11, 763 1990

b) **J. BASTIDE et H. BENOIT**
Diffusion des neutrons aux petits angles et polymères
Colloque GPC, 1989 (à paraître)

c) **S.J. CANDAU, F. ILMAIN, F. SCHOSSELER, J. BASTIDE**
Structural properties of covalently crosslinked gels as probed by scattering techniques
in Proceedings of the 1989 Fall Meeting of the MRS (à paraître)

d) **C. PICOT and R. MULLER**
Molecular rheology of polymer melts in elongational flow as seen by SANS
Taniguchi Conference Proceedings, 1989 (à paraître)

e) **H. BENOIT**
The intensity scattered by multicomponent compressible systems
Polymer (accepté)

f) **H. KHERADMAND, J. FRANCOIS, V. PLAZANET**
Effect of additives on the degradation of acrylamide-acrylic acid copolymers in aqueous solutions
J.Appl.Polym.Sci. (accepté)

g) **A. LOUAI, G. POLLET, D. SARAZIN, J. FRANCOIS, F. MOREAUX**
Properties of ethylene oxide - propylene oxide copolymers in aqueous solutions
Polymer (accepté)

h) **A. LOUAI, G. POLLET, D. SARAZIN, J. FRANCOIS, F. MOREAUX**
Effect of additives on the properties of ethylene oxide - propylene oxide copolymers in aqueous solutions
Polymer (accepté)

i) **G. MEDJAHDI, D. SARAZIN, J. FRANCOIS**
Enhanced low angle scattering of moderately concentrated solutions of polyacrylamide
Eur.Polym.J. (accepté)

j) **G. MEDJAHDI, N.D. TRUONG, D. SARAZIN, J. FRANCOIS**
Effect of the carboxylate groups distribution on potentiometric titration of acrylamide-acrylic acid copolymers
Polymer Bulletin (accepté)

k) **G. MEDJAHDI, D. SARAZIN, J. FRANCOIS**
Theoretical approach to enhanced low angle scattering from moderately concentrated polystyrene solutions
Macromolecules (sous presse)

l) **R. RAHBARI, J. FRANCOIS**
Interactions between aluminium ions and acrylic acid-acrylamide copolymers in aqueous solutions : effect of ionic strength on gelation and phase separation
Polymer (accepté)

m) **R. MULLER, C. PICOT, J.H. ZANG and D. FROELICH**
Polymer chain conformation in the melt during steady elongational flow as measured by SANS-Temporary network model
Macromolecules (accepté)

n) **A. JOHNER and J.F. JOANNY**
Block copolymer adsorption in selective solvent : a kinetic study
Macromolecules (accepté)

o) **L. OULD-KADDOUR and C. STRAZIELLE**
Experimental investigations of light scattering by two ternary systems : "PS-PMMA-good solvent", "PS-PVA good solvent"
Polymer (soumis)

p) **A. LOUAI, J. FRANCOIS, G. POLLET, F. MOREAUX**
Polymer aqueous solutions as quenching agents : 1 Polyvinylpyrrolidone
J.Appl.Polym.Sci. (soumis)

q) **A. LOUAI, J. FRANCOIS, G. POLLET, F. MOREAUX**
Polymer aqueous solutions as quenching agents : 2 ethylene oxide-propylene oxide copolymers
J.Appl.Polym.Sci. (soumis)

r) **T. EL OURIAGHLI, D. SARAZIN, J. FRANCOIS**
Interaction between scleroglucane and non ionic detergents
Carbohydrates (soumis)

s) **P. MARIE and J.Y. CHARMEAU**
Surface and interfacial tensions of polymer melts : Poly(oxyethylene) and poly(dimethylsiloxane)
Polymer (soumis)

t) **F. SCHOSSELER, F. ILMAIN, S.J. CANDAU**
Structure and properties of partially neutralized poly(acid acrylic) gels
Macromolecules (soumis)

u) **F. SCHOSSELER, M. DAOUD, L. LEIBLER**
Experimental structure factor of solutions of randomly branched molecules
Journal de Physique (soumis)

v) **P. HIGGS and J.F. JOANNY**
Enhanced membrane rigidity in charged lamellar phases
J. de Physique (soumis)

COLLOIDES-INTERFACES

COLLOIDES ET INTERFACES

Chercheurs permanents

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

Thésards et stagiaires

M. BENRRAOU
W. BINANA-LIMBELE
D. COCHIN
J.M. CORPART
H. ELAÎSSARI
A. HILL
A.C. JEAN-CHRONBERG
N. LALEM
E. LUTANIE
P. MAYER
F. YAN

INTRODUCTION

Nous présentons les différents pôles d'activité du groupe, avec le souci de dégager les problématiques et de faire apparaître les relations mutuelles.

1) Les colloïdes d'association forment des micelles ou des microémulsions par ségrégation spatiale de molécules tensioactives dans des édifices pluri-moléculaires. L'activité a encore été centrée sur les relations structure-propriétés. Les propriétés concernent essentiellement l'état d'agrégation du tensioactif, les propriétés à l'équilibre ainsi que la dynamique des agrégats formés. Les résultats obtenus décrivent : i) les systèmes micellaires polydisperses, ii) les polysavons, iii) les microémulsions eau dans huile (ce travail est destiné à généraliser les résultats présentés dans le dernier rapport d'activité à des sytèmes plus complexes).

2) La polymérisation dans les microémulsions inverses a permis de développer une chimie originale, tant sur le plan conceptuel que sur le plan pratique. Le procédé de préparation de polymères hydrosolubles dans des microgouttelettes d'eau dispersées dans une huile a été étendu à la synthèse de copolymères chargés du type ampholyte (les charges positives et négatives sont réparties de façon alternée le long de la chaîne). Dans ce chapitre, "Polymérisation en milieux organisés", à forte composante chimique, nous ferons également figurer les recherches sur la polymérisation de monomères tensioactifs engagés dans des micelles, ainsi que la synthèse de polymères hydrosolubles "faiblement" hydrophobes.

3) Par "particules colloïdales", nous désignerons des particules entre 0.1 et 10 µm (latex notamment) qui peuvent s'agréger spontanément dans une suspension pour former des flocs tridimensionnels. Structure et mode de croissance de ces agrégats relèvent d'une analyse complexe qui a attiré ces dernières années l'attention des physiciens théoriciens. Notre recherche est centrée sur l'association colloïdes/polymère, avec pour objectif de décrire, en fonction des interactions de surface qui s'exercent entre le colloïde et le polymère, l'origine de la floculation, ainsi que la forme et la cinétique de croissance des flocs. Dans cette optique, la connaissance des structures interfaciales déterminées indépendamment et décrites dans le paragraphe "Adsorption des polymères synthétiques et biologiques" est essentielle lorsque les phénomènes cinétiques sont analysés en termes de lois d'échelle dynamiques.

4) Les recherches effectuées depuis une dizaine d'années à l'I.C.S. sur l'adsorption des polymères à une interface solide/liquide, ont pour objectif de décrire les structures interfaciales et les aspects dynamiques de l'adsorption macromoléculaire. Nous avions signalé (rapport précédent), la mise au point de la technique de réflectométrie pour l'étude des couches minces. Les performances de cette technique de choix seront améliorées dans un proche avenir par une automatisation poussée qui s'impose dans le cadre de projets déjà engagés : structures bidimensionnelles de colloïdes agrégés (étude démarrée par l'analyse d'image et qui constitue un vaste champ d'investigation futur), et détection ultra-sensible de réactions immunologiques en surface. Compte tenu de ces développements, il nous a paru important au cours des deux années écoulées, de reprendre l'analyse théorique de la réflection d'ondes polarisées. Un paragraphe est réservé à l'aspect dynamique de l'adsorption. En effet, lors de nos premières études sur l'adsorption, nous avions coutume de séparer les mesures dites, "à l'équilibre" (isothermes, épaisseur) des études cinétiques. Or, des résultats obtenus dans ce Laboratoire et ailleurs ont clairement montré que l'"équilibre" dépend souvent de l'"histoire" du chemin y conduisant, révélant ainsi des comportements "non thermodynamiques" comme dans les sytèmes vitreux. Il nous a donc semblé important de porter un effort particulier sur l'étude expérimentale des dynamiques interfaciales de systèmes bien typés. Parallèlement, un effort théorique a porté dans ce domaine sur l'analyse des temps de relaxation, l'accent étant mis sur les effets de surface exclue (modèle de l'adsorption séquentielle aléatoire, pour les protéines, ou temps d'étalement en surface qui fait appel aux notions de reptation en surface).

5) Nous présentons enfin un bref résumé sur les recherches concernant la séparation de biopolymères et notamment de longues chaînes de polyélectrolytes par électrophorèse sur gel, technique utilisée en biologie et en génie génétique et qui a pris une importance considérable ces dernières années.

A - Structure et dynamique d'association des colloïdes formés par les composés amphiphiles

(J. LANG, R. ZANA)

I - SYSTEMES MICELLAIRES POLYDISPERSES[a,b]

(Illustration des possibilités de la technique de fluorescence)

La polydispersité des systèmes micellaires peut être étudiée par déclin de fluorescence. La théorie prévoit en effet que pour de tels systèmes le nombre d'agrégation mesuré est fonction de la concentration [Q] en inhibiteur. La variation de N_Q avec [Q] permet de déduire N_w, nombre moyen d'agrégation en nombre et σ, écart quadratique moyen.

La première étude[a] a porté sur des mélanges dodécylsulfate de sodium/1-pentanol/Na en solution aqueuse. Parmi les diverses distributions en taille des micelles utilisées, celle qui rend le mieux compte de la variation de N_Q avec [Q] est la somme de deux distributions gaussiennes. Ce résultat est en accord avec l'existence de deux types de micelles mixtes, de compositions différentes en SDS et 1-pentanol, mis en évidence dans de tels systèmes par d'autres auteurs à partir de mesures thermodynamiques.

Une seconde étude[b] a porté sur quatre alkylbenzène sulfonates de sodium, différant par la ramification de la chaîne alkyle, son point d'attachement au cycle benzénique et sa longueur. Les résultats indiquent que la ramification de la chaîne alkyle favorise la polydispersité micellaire ainsi que la croissance micellaire avec la concentration du tensioactifs. Ils mettent en évidence l'importance de la flexibilité de la partie hydrophobe et du paramètre d'empilement caractérisant le tensioactif sur son comportement en solution aqueuse.

II - STRUCTURES DES POLYSAVONS[c]

Dans les solutions aqueuses de polysavons comportant une chaîne alkyle suffisamment longue, des études antérieures ont mis en évidence des conformations compactes, dans tout le domaine de degré de neutralisation. Nous avions précédemment confirmé grâce aux techniques de fluorescence l'existence de domaines hydrophobes. Toutefois, l'autoassociation des chaînes alkyles n'avait fait l'objet d'aucune étude systématique de caractère quantitatif. L'utilisation de la technique d'inhibition de fluorescence résolue dans le temps (sonde fluorescente = pyrène ; inhibiteur = ion dodecylpyridinium) a permis de déterminer le nombre N_C de chaînes alkyles constituant un microdomaine hydrophobe et d'étudier sa variation en fonction de différents paramètres. L'encadré N°1 montre les résultats obtenus pour le PS10.

Nos études futures tenteront de généraliser les résultats qui précèdent et surtout d'aborder l'étude des systèmes mixtes polysavons-tensioactifs classiques qui sont d'un grand intérêt pratique.

ENCADRE N° 1

Structure micellaire des polysavons

Le polysavon est formé par l'alternance régulière le long de la chaîne d'un motif acide maléique et d'une chaîne alkyle de 10 (PS10) ou 16 (PS16) atomes de carbone.

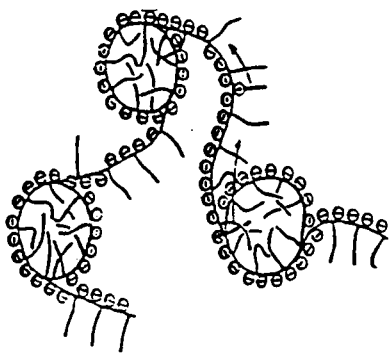


Figure 1 : Représentation schématique de la microstructure d'un polysavon

i) le nombre N_c de chaînes alkyles constituant un microdomaine hydrophobe diminue rapidement lorsque le degré de neutralisation des groupes carboxyliques augmente (on passe alors d'un polyamphiphile non-ionique à un polysavon (Figure 2 ci-dessous)

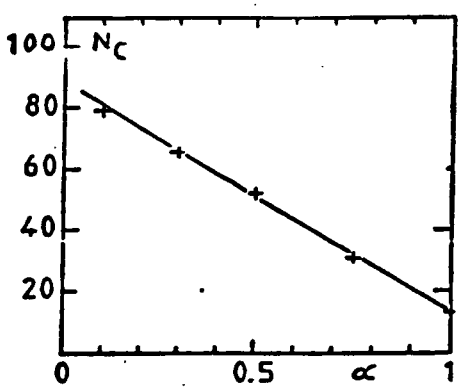


Figure 2

ii) N_c dépend peu du degré de polymérisation (DP) et de la force ionique ce qui suggère que les microdomaines se forment dans une même macromolécule. N_c peut être très inférieur au DP, suggérant une structure en chapelet, pour les polysavons de très grande masse.

iii) N_c augmente avec la température, contrairement à ce que l'on observe pour les tensioactifs ioniques. L'augmentation de la flexibilité de la chaîne polymérique pourrait expliquer cette observation.

iu) dans le cas du PS16 on observe une migration rapide de la sonde et (ou de l'inhibiteur) entre les microdomaines, contrairement au PS10. Cette migration pourrait se faire le long des segments polymériques non engagés dans les microdomaines. Ceux-ci restent en effet suffisamment hydrophobes pour permettre une fixation de la sonde ou de l'inhibiteur et sa diffusion d'un microdomaine à l'autre.

III - MICROEMULSIONS EAU DANS HUILE [2653,2654,d,e]

Les résultats présentés dans le précédent rapport d'activité en ce qui concerne la taille des gouttelettes et les vitesses d'échange de matière entre gouttelettes dans les microémulsions ternaires eau/alcanes/tensioactifs anioniques (AOT) ont été étendus

i) à des microémulsions eau/solvant organique/tensioactifs cationiques (effet de la longueur de chaîne du tensioactif)

ii) à des microémulsions quaternaires eau/solvant organique/tensioactif cationique/cotensioactif (effet de la longueur de chaîne du cotensioactif alcool

iii) à des microémulsions quinaires.

A titre d'exemple nous montrons sur les Figures 3 et 4 les résultats relatifs aux systèmes (i) et (ii). Les résultats sont qualitativement très semblables à ceux donnés dans le précédent rapport d'activité et qui montraient l'effet de la longueur de la chaîne alkyle du tensioactif sur la taille des micelles, caractérisée par le nombre d'agrégation N du tensioactif, la constante de vitesse d'échange k_e et la conductivité électrique K (les augmentations rapides de K indiquent l'apparition d'un effet de percolation). Toutefois les effets de la longueur de chaîne du tensioactif et du cotensioactif (alcool) sont opposés à ceux de l'effet de la longueur de chaîne de l'huile pour les propriétés représentées, ainsi que pour l'intensité des interactions attractives entre gouttelettes (non représenté).

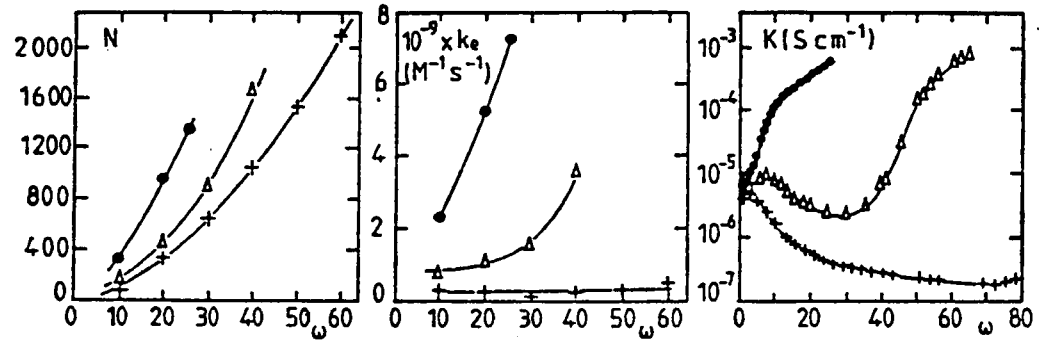


FIGURE 3 : Variations du nombre d'agrégation N du tensioactif, de la constante de vitesse k_e et de la conductivité électrique K pour les microémulsions eau-chlorobenzène-chlorure d'alkyldiméthylbenzylammonium (chaîne alkyle à 12 (•), 14 (Δ) et 16 (+) atomes de carbone en fonction du rapport molaire [eau]/[tensioactif], à 20°C et [tensioactif] = 0.27M

Ces nouvelles études ont également mis en évidence un résultat fondamental en ce qui concerne les microémulsions eau dans huile, à savoir que la percolation électrique n'apparait que pour les systèmes caractérisés par des constantes de vitesse d'échange supérieure à (1-2) x 10^9 M^{-1} s^{-1}. Ceci conduit à attribuer la conductivité au-dessus du seuil de percolation au mouvement des contreions dans des tubes d'eau temporaires se formant dans le système et non pas au saut du tensioactif entre gouttelettes sans ouverture des films interfaciaux.

Nous avons également montré que les mesures de conductivité en fonction d'un paramètre donné permettent de prévoir le sens des variations de la taille des gouttelettes, de k_e et de la solubilité de l'eau dans les microémulsions étudiées, en fonction de ce même paramètre.

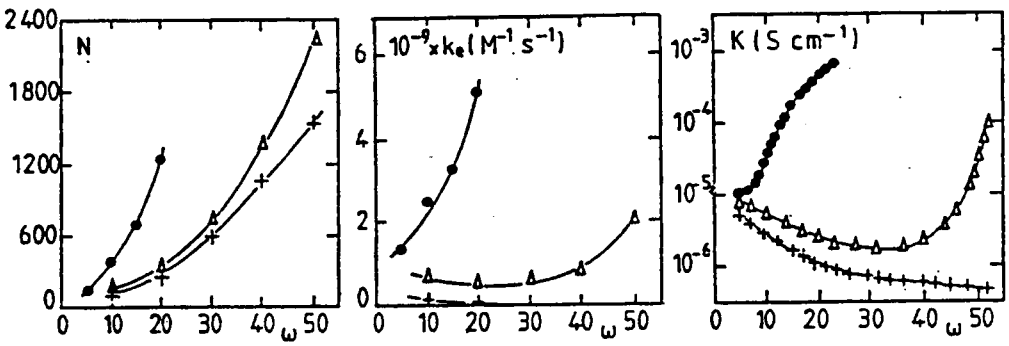


FIGURE 4 : Variations de N, k_e et K avec le rapport molaire ω = [eau]/[tensioactif] pour les microémulsions eau/chlorobenzène/bromure de dodecyltrimethylammonium/alcool(1-butanol (Δ) ; 1-pentanol (+) et 1-hexanol (•)) à T = 20°C ; [alcool]/[tensioactif] = 2,5 et [tensioactif] = 0.27 M

B - Polymérisation en milieux organisés

(F. CANDAU, J. SELB)

I - POLYMERISATION EN MICROEMULSION INVERSE[2468,2469,2502,f,g,h,i,j]

1) Synthèse de polyampholytes

Le procédé de préparation de polymères hydrosolubles de grande masse moléculaire encapsulés dans des microgouttelettes d'eau dispersées dans une huile et qui a été mis au point pour un nombre limité de monomères (acrylamide, acrylate de sodium, méthacryloyloxytriméthylammonium ne peut pas être étendu de manière simple à l'ensemble des monomères hydrosolubles. Le monomère joue en effet un rôle important dans la formulation, à la fois en

tant qu'agent électrolytique et agent cotensioactif (cf rapport 1988). Grâce à nos travaux précédents sur l'application du concept des rapports d'énergies de cohésion des composés, nous avons réussi à élaborer des microémulsions contenant un monomère anionique et un monomère cationique en diverses proportions et à les copolymériser par voie radicalaire. Les produits de la réaction sont des microlatex fluides, clairs et stables avec des particules polymères de faibles dimensions (d < 100 nm). Les polyampholytes ainsi obtenus dont la caractérisation est en cours possèdent des masses moléculaires très élevées (> 10^7), ce qui était le but recherché.

2) Etude de la rhéologie des microlatex inverses

Les microlatex préparés par polymérisation en microémulsion fournissent des modèles intéressants pour des études rhéologiques.

Une étude de la viscosité de divers microlatex inverses en fonction du gradient de cisaillement a été réalisée[g,m]. Ces systèmes montrent un comportement newtonien jusqu'à des fractions volumiques ϕ élevées de l'ordre de 50 %, bien supérieures à celles obtenues avec des latex aqueux (25-30 %), ainsi qu'un comportement rhéo-fluidifiant au-delà d'une fraction volumique de 50 % (cf. Fig. 5). Les fractions volumiques d'empilement ϕ_m de ces systèmes ont été obtenues en ajustant les points expérimentaux à des équations théoriques établies par Krieger (ϕ_m = 60-66 %) et sont en bon accord avec un modèle de suspensions de sphères dures (ϕ_m = 64 %). La variation de la viscosité avec la fraction volumique de ces systèmes et avec la taille des particules a également été étudiée. Une équation unique proposée par Krieger pour d'autres types de latex et fondée sur l'utilisation de variables sans dimensions a permis de rendre compte de façon très générale du comportement rhéologique observé.

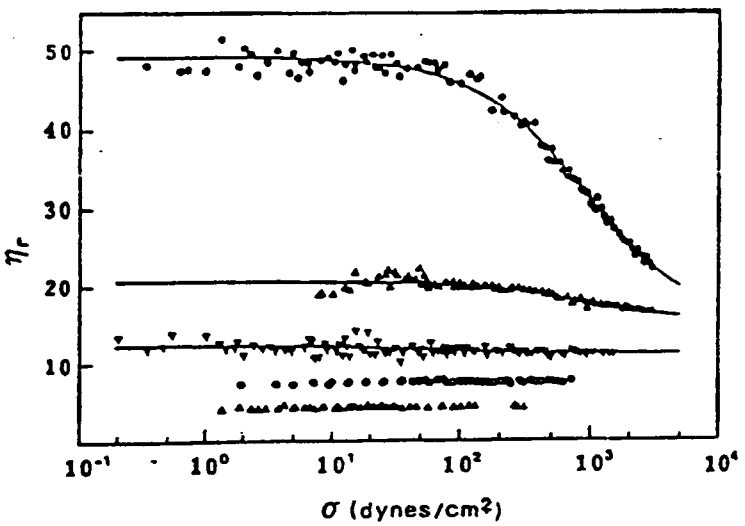


Figure 5 : Variation de la viscosité relative en fonction de la tension de cisaillement pour un microlatex de copolymère acrylamide-acrylate de sodium (d = 62 nm) ϕ = 0.35 (Δ) ; 0.44 (o) ; 0.48 (▼) ; 0.52 (▲) ; 0.55 (●). Les courbes sont le meilleur ajustement de l'équation de Krieger aux points expérimentaux.

II - TENSIOACTIFS POLYMERISABLES

Le but de ces recherches est la (co)polymérisation de monomères tensioactifs engagés dans des agrégats moléculaires (micelles) et la caractérisation des polymères formés. Très peu de travaux ont été réalisés dans ce domaine. Une des applications essentielles recherchées concerne l'utilisation de ces systèmes pour la stabilisation des latex. Nos études à ce jour ont porté essentiellement sur la synthèse de tensioactifs polymérisables nouveaux. Notre choix s'est porté sur des tensioactifs cationiques d'une part et non ioniques d'autre part, afin de mieux comprendre l'influence des interactions électrostatiques et des échanges micellaires dans le processus de polymérisation. La caractérisation des systèmes micellaires avant et après polymérisation au moyen de diverses techniques -fluorescence, diffusion statique et quasi-élastique de la lumière- est en cours.

III - POLYMERES HYDROSOLUBLES "FAIBLEMENT" HYDROPHOBE

Les polymères hydrosolubles présentant des autoassociations dues à l'introduction de quelques séquences hydrophobes (_ 10 %) font l'objet actuellement d'études fondamentales intensives en raison de leurs nombreuses applications en particulier en Récupération Assistée du Pétrole. Une série de copolymères d'acrylamide comportant des séquences hydrophobes d'éthylphénylacrylamide à taux variable (1,8 à 7,5 %) a été synthétisée par voie radicalaire selon un procédé de polymérisation micellaire.

L'étude par diffusion de lumière et viscosimétrie des copolymères en solution diluée indique que la morphologie de la macromolécule est faiblement affectée par l'incorporation des groupements hydrophobes. En régime semi-dilué, les solutions de copolymères présentent des viscosités supérieures à celles d'homopolyacrylamides de masses moléculaires équivalentes, et le pouvoir épaississant croît avec la teneur en groupements hydrophobes. Ce comportement s'explique par l'association des chaînes polymères due à des interactions hydrophobes intermoléculaires. Il en résulte des effets rhéologiques spectaculaires, les viscosités à bas gradients pouvant être supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles des homopolymères. Les solutions de copolymères présentent en outre un caractère rhéofluidifiant très marqué qui s'explique par la dissociation réversible des liaisons interchaînes sous l'action des fortes contraintes de cisaillement. L'addition de tensioactif joue également sur l'importance des interactions entre chaînes polymères et donc sur les propriétés d'écoulement des solutions.

C - Mécanisme de floculation des suspensions colloïdales en présence d'électrolytes et de polymères

(E. PEFFERKORN, R. VAROQUI)

I - CINETIQUE DE CROISSANCE DES AGREGATS[2549,2588,2694,2717,o,p]

On a étudié la cinétique de croissance d'agrégats de latex de polystyrène dans une suspension colloïdale lorsque la floculation est induite par l'addition d'électrolytes ou par l'addition de polymère hydrosoluble (poly-4-vinylpyridine) qui s'adsorbe sur le colloïde. Les fonctions de distribution $C_g(t)$ de la taille des agrégats en cours de floculation ont été déterminées expérimentalement. Les résultats peuvent être analysés en terme d'une loi d'échelle très générale. Si g est le nombre de colloïdes élémentaires d'un agrégat au temps t, $C_g(t)$ vérifie la loi suivante :

$$C_g(t) = g^{-\tau} t^{-\omega} f(g/t^z) \qquad (1)$$

$$\omega = z(2-\tau) \qquad (2)$$

L'analyse des exposants critiques τ, w et z a été effectuée pour une grande variété de situations expérimentales et a permis de dégager quelques lignes essentielles sur le mécanisme de croissance des flocs.

1) Floculation en absence de barrière de potentiel (régime diffusionnel)[2549,2588,2694,2717,o]

Lorsqu'il n'existe pas de champ de force spatial à longue portée qui empêche l'approche à courte distance de deux colloïdes, l'évolution cinétique suit des lois simples. Les colloïdes s'agrègent irréversiblement lors d'un choc brownien et la théorie et l'expérience donnent $\tau = 0$, $w = 2z$, qui est le comportement simple attendu lorsque le système évolue par agrégation d'amas de grande taille avec des amas de petite taille. La polydispersité est alors faible et invariable avec le temps ($z = 1$, et la fonction f de l'éq.(1) est une fonction universelle qui présente un maximum).

Les exemples étudiés sont :

- l'agrégation en présence d'un excès d'électrolyte de latex présentant les 2 types de charges sur leur surface[2549]
- l'agrégation de latex chargés négativement avec un polymère (P4VP) chargé positivement, le complexe colloïde/polymère possèdant une charge électrique nette nulle[2588,2694,2717].

Si les interactions entre latex sont faibles (latex faiblement chargés interagissant par forces de dispersions), un phénomène de fragmentation peut se superposer à l'agrégation pour aboutir à un équilibre dynamique[2693,o].

2) Floculation en présence d'un champ de force (agrégation lente limitée par la réaction "chimique")[2588,2694,p]

L'effet d'une barrière de potentiel est décrit par l'exposant τ qui est alors différent de zéro. Expérimentalement on observe des collisions efficaces entre amas de grande taille, les amas de petite taille étant peu "réactifs". Contrairement au régime diffusionnel où à tout instant l'évolution est "auto-similaire"[2588] on observe en régime "chimique" que la polydispersité croît avec le temps en faveur des grands amas et f est une loi de puissance. Ce comportement est typique en absence d'électrolytes.

3) Floculation induit par pontage

Lorsque le rapport charge polymère/charge colloïde est élevé, l'extension de la macromolécule sur la surface du colloïde est de l'ordre de grandeur des dimensions du polymère, et le contact interparticulaire induit la floculation.

II - ANALYSE DE LA STRUCTURE DES FLOCS[q]

Après un temps de floculation donné, un fractionnement en taille peut être effectué par sédimentation d'un échantillon de suspension dans un tube test. La vitesse de sédimentation v_s d'un floc de taille g est lié à la dimension fractale D du floc :

L'examen des résultats donne D = 2 et 2,5 respectivement pour la floculation induite par pontage (cas 3 ci-dessus) et la floculation par électrolyte (cas 2 ci-dessus).

D - Adsorption des polymères synthétiques et biologiques aux interfaces solides/liquides

(P. DEJARDIN, A. JOHNER, E. PEFFERKORN, P. SCHAAF, A. SCHMITT, R. VAROQUI)

I - EXPERIENCES DE REFLECTOMETRIE

1) La technique : possibilités et perspectives

Lorsque notre groupe a entrepris de monter un réflectomètre, il avait le statut d'"ellipsomètre du pauvre" adapté à l'étude d'interfaces assez épaisses (épaisseur > 20 nm), comme dans les problèmes de démixtion critique sous incidence voisine de la normale. Nous avons pu montrer que la technique est aujourd'hui performante, d'une grande sensibilité, et donne des résultats

qui sont en très bon accord avec les données structurales. Plusieurs laboratoires étrangers (Stanford, Mayence, Leiden) développent aujourd'hui des dispositifs voisins et nous venons d'obtenir des crédits pour développer un appareil de seconde génération.

2) Résultats expérimentaux récents[2568,r]

Une fois piégées dans le champ interfacial, des macromolécules de forme ellipsoïdale (ex. fibrinogène) peuvent subir un mécanisme de transition orientationnelle ($\perp \Rightarrow //$) par rapport à la surface, suivi d'une relaxation conformationnelle (dénaturation et stabilisation des liens superficiels).

Deux séries d'études cinétiques ont été entreprises, dans le but d'étudier l'évolution structurale d'une couche de fibrinogène, lors du processus d'adsorption. Des données antérieures obtenues à l'équilibre (cf. rapport précédent[2418,2419], avaient révélé l'existence de deux domaines de concentration interfaciale distincts quant à la structure de la couche. Nous avons imaginé des expériences comportant chacune deux étapes de mise en contact de la surface adsorbante avec une solution de composition donnée, la durée de la première étape variant graduellement. Deux temps caractéristiques ont ainsi été mis en évidence :

i) τ_1 est le temps minimum nécessaire pour réaliser une couche de molécules couchées en surface, fixées de manière irréversibles à celle-ci
ii) au sein d'une couche de structure plus complexe comportant 2 populations de molécules, τ_2 de l'ordre de plusieurs dizaines de minutes est le temps nécessaire pour stabiliser la surface des molécules adsorbées par une seule extrémité.

3) Etude théorique de la réflectivité optique[2512,2661,s]

Suite à nos travaux expérimentaux, il a paru important de reprendre l'analyse théorique de la réflectivité sur des bases fondamentales. Cette approche est tout à fait originale, par rapport aux travaux fondés sur la résolution d'une équation d'ondes ou d'une équation de Schrödinger. Elle fournit une description analytique, élégante, riche de sens physique et remarquablement précise, de la réflectivité d'interfaces (voir encadré N° 2).

II - DYNAMIQUE DE L'ADSORPTION MACROMOLECULAIRE ET COLLOIDALE

1) Mécanisme de transition orientationnelle de biopolymères

Nous avons déjà rendu compte, ci-dessus d'expériences interprétées à partir d'un modèle à deux sites d'orientation interfaciales. Les expériences conduites en collaboration avec le CRT orthodontologique de Strasbourg et portant sur des systèmes à l'état dispersé (hydroxyapatites) ont abouti aux mêmes conclusions[2452,2453,2711,2719].

ENCADRE N° 2

Etude théorique de la réflectivité optique d'une interface

La réflectivité totale d'une interface est décrite comme étant la somme des contributions relatives à des chemins de diffusion. Ces chemins sont classés suivant le nombre de leurs points de rebroussement et il est possible de calculer avec une très bonne approximation la réflectivité totale à partir de la formule :

$$|R|^2 = |R_1|^2 + 2\,|R_1|^4$$

où R_1 est la réflectivité calculée à partir des chemins à une seule rétrodiffusion : elle s'obtient à partir d'expressions relativement simples pour des ondes "s" ou "p", à toute incidence.

En choisissant une interface présentant un profil d'indice exponentiel, une différence d'indice de 10 % entre les milieux extrêmes et une épaisseur de 100 Å, nous avons calculé (Figure 7) pour une onde "p" les erreurs relatives commises (en valeur absolue) en utilisant respectivement une formule approchée proposée par Lekner et notre expression. Il est clair que dans le domaine le plus intéressant, le voisinage de l'angle de Brewster, notre approche est performante dans l'absolu ($\Delta < 10^{-3}$) et par comparaison avec Lekner

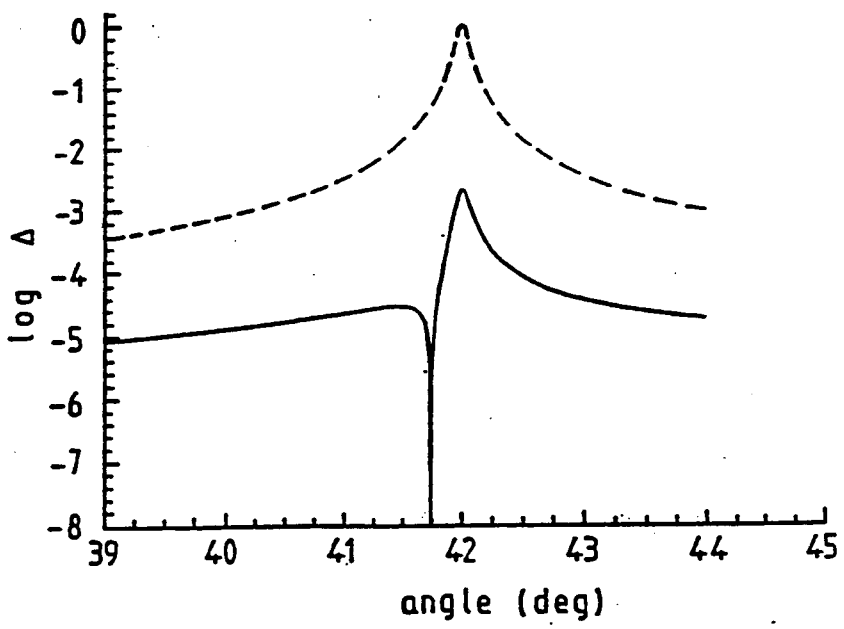


FIGURE 6

2) Relaxation structurale de polyélectrolytes adsorbés à une interface solide-liquide[2692,t,u,v] (voir Encadré N° 3)

3) Modélisation de la dynamique des polymères à l'interface solide/solution

- *Adsorption/désorption : contrôle diffusionnel ou contrôle par la cinétique interfaciale*[2723]

Prolongeant des travaux précédents sur le couplage adsorption/diffusion[2345], l'objectif de cette analyse est d'utiliser l'approximation du gradient linéaire pour décrire la cinétique d'adsorption durant la phase initiale, quasi-stationnaire, du processus, lorsque la concentration volumique interfaciale demeure quasi-constante. Le résultat le plus significatif concerne, pensons-nous, l'application à la situation d'adsorption sous convection : où la mesure de la vitesse d'adsorption permet une évaluation directe des paramètres contrôlant la dynamique, qu'ils soient d'origine convective ou cinétique interfaciale.

Ceci est d'une grande importance pratique pour tous les phénomènes impliquant une convection dans un tube (circulation extracorporelle, rein artificiel avec fibres creuses). Un dispositif expérimental permettent l'observation in situ et en temps réel de la vitesse d'adsorption sous flux laminaire contrôlé de protéines ou de cellules au niveau des parois d'un tube (faisceau de fibres creuses) par radiomarquage uni- ou multiisotope a été mis au point.

- *Relaxation conformationnelle d'une chaîne à l'interface*[2660]

En utilisant des arguments d'échelle, nous avons généralisé au cas des polymères à volume exclu un récent calcul de champ moyen dans le but d'obtenir les configurations d'une chaîne dont une extrémité est fixée à la distance z d'un plan adsorbant. En plus de l'épaisseur caractéristique du polymère adsorbé, il existe une seconde longueur Z_o qui correspond à la portée de l'interaction attractive, de la paroi, et elle varie comme $N\delta^{2/3}$. δ étant l'énergie d'interaction avec la surface. Lorsque l'extrémité fixée est libérée la chaîne relaxe vers la surface par un mouvement de succion, en un temps $\tau \simeq N^2 \delta^{1/3}$. Inversement, τ pourrait aussi caractériser la cinétique de libération d'une chaîne adsorbée.

- *Modèle d'adsorption séquentielle aléatoire (ASA)*
[2569,2570,2571,2704,2709,2710]

Ce modèle permet d'interpréter les effets de surface exclue. Des chercheurs réputés (Flory, Widom, Ficher, Pomeau, Swendson) se sont intéressés à ce modèle qui s'applique essentiellement à l'adsorption protéique, mais aussi et surtout à l'adhésion de particules colloïdales. Nous avons accompli des progrès significatifs par combinaison du calcul analytique et simulation sur ordinateur dans le cas unidimensionnel[2569], celle de carrés sur un réseau bidimensionnel[2571], l'adsorption de disques[2570], des mélanges bimodaux en taille[2709] et de particules de forme elliptique[2710] (voir encadré N° 4).

ENCADRE N° 3

2) **Relaxation structurale de polyélectrolytes adsorbés à une interface solide-liquide**[2692,t,u,v]

Lors de l'étude de l'adsorption de polyanions sur une surface comportant des sites amphotériques (AlOH, $AlOH_2^+$, AlO^-), nous avons noté que les énergies d'interactions résultant de la formation de paires d'ions entre charges opposées sont très élevées ce qui par ailleurs réduit considérablement la mobilité segmentale dans le champ de force attractif de l'adsorbant. Les structures macromoléculaires sont alors quasi "figées" et le polymère relaxe lentement vers une structure d'équilibre. Ce phénomène semble être général en présence d'interactions de surface fortes.

La variation de l'aire spécifique moyenne d'une macromolécules adsorbée à une interface solide/liquide a été déterminée lorsque le recouvrement de l'interface se produit dans des conditions où l'adsorbant est quasiment en présence de solvant pur. Au contact de l'interface, la macromolécule subit un étalement continu ce qui conduit à des taux d'absorption fonctions de la vitesse du transfert de masse :

i) lorsque l'apport de polymère à l'interface est très lent, les structures interfaciales sont caractérisée par l'"étalement" du polymère, sur la surface ce qui conduit à des quantités adsorbées faibles
ii) lorsque la vitesse d'apport du polymère à l'interface croît, la couche interfaciale est épaisse et les quantités adsorbées sont élevées.
iii) ces observations ont été interprétées théoriquement à partir d'un mode de relaxation exponentiel qui permet de redéfinir à chaque instant la surface moyenne disponible par macromolécule. Les temps de relaxation τ sont répétés sur les Figures 7(a) et 7(b).

Les effets de relaxation sur la quantité de polymères adsorbé sont illustrés sur les Figures 7(a) et 7(b) pour respectivement : l'adsorption du polyacrylamide sur un aluminosilicate et l'adsorption de la poly(4-vinylpyridine) sur une surface de latex de polystyrène. Le paramètre pertinent est la vitesse J_vC_o (mg/mn m²) de mise en contact du volume avec l'adsorbant.

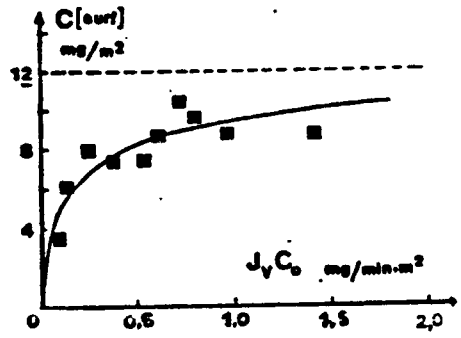


FIG. 7(a) : Adsorption du polyacrylamide sur un aluminosilicate
τ calculé = 200 mn

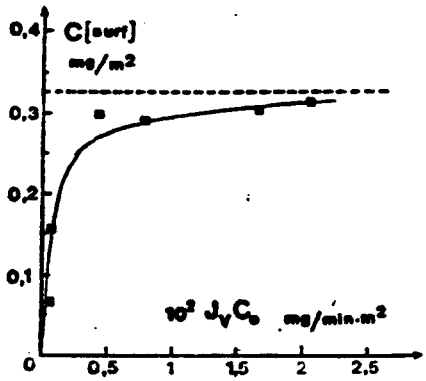


FIG. 7(B) : Adsorption de la P4VP sur un latex de polystyrène
τ calculé = 2200 mn

ENCADRE N° 4

Théorie de l'adsorption séquentielle aléatoire

Le modèle de l'adsorption séquentielle aléatoire est défini par 3 règles :
(i) les particules s'adsorbent au hasard sur la surface ;
(ii) l'adsorption est totalement irréversible (il n'y a ni désorption, ni diffusion en surface) ;
(iii) les interactions en surface sont de type coeur dur. La cinétique d'adsorption peut être décrite par l'équation :

$$d\theta/dt = k_a c_b \Phi(\theta)$$

où θ représente la fraction de surface occupée par les particules adsorbées, k_a est la constante cinétique d'adsorption, C_b la concentration de particules dans la phase volumique supposée homogène et $\Phi(\theta)$ la fraction de surface restant disponible pour l'adsorption. $\Phi(\theta)$ a été calculé analytiquement jusqu'au 3ème ordre en θ :

$$\Phi(\theta) = 1-4\theta+6\sqrt{3}\theta^2/\pi+2,4\theta^3+O(\theta^4)$$

dans le cas de sphères dures. La figure 8(a) représente la comparaison entre les simulations sur ordinateur, la formule précédente et l'approximation de Langmuir.

Dans le cas de particules de formes ellipsoïdales, il a été montré que le comportement asymptotique de la fonction $\theta(t)$ n'est pas proportionnel à $t^{-1/2}$ comme l'avait prévu Swendsen mais suit une loi de puissance :

$$\theta \sim t^{-P}$$

P étant une fonction du taux d'allongement ($1/4 \leq P \leq 1/3$).

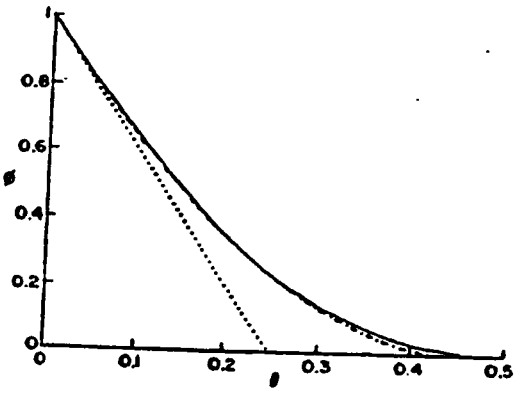


FIG. 8(a) : la fonction de surface exclue Φ est représentée en fonction du taux de couverture θ pour un RSA de sphères dures sur une surface :
(--) résultat des simulations ;
(-.-.-) _ approximé à l'ordre en θ^3;
(.....) approximation de Langmuir

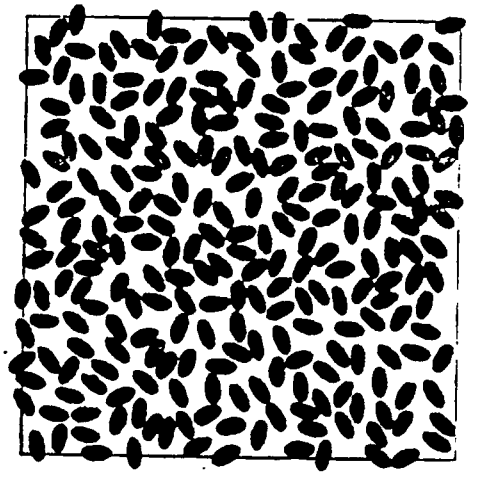


FIG 8(b) : Configuration typique d'ellipses d'élongation e = 2 près de la "jamming limit"

E - Processus de séparation de biopolymères
(P. DEJARDIN, A. SCHMITT, J.STURM, G. WEILL)

I - CHROMATOGRAPHIE ET MEMBRANES[2673,2674,x,y]

L'objectif de ces recherches est d'ouvrir la voie à la préparation de nouveaux supports industriels (billes poreuses en chromatographie, membranes de dialyse rénale et de plasmaphérèse) en modulant les propriétés de l'interface support/solution par adsorption de polymères originaux du type : copolymères triséquencés à séquence centrale POE[2673,2674], polypodes en peigne de type polyacrylates ou polyméthacrylate de POE[x,y]. Soutenus dans leur phase de lancement par des contrats publics, ces travaux nous ont conduit à collaborer avec des équipes de chimistes de l'ICS pour la préparation de polymères nouveaux et avec des équipes extérieures du CNRS ou de l'INSERM (CTR Odontologique à Strasbourg, CRTransfusion Sanguine à Strasbourg, UM27 à Thiais). Nous ne ferons que citer pour mémoire les publications récentes aux applications chromatographiques[2474,2546,2590]. Notons encore que nous sommes liés par contrat depuis trois ans avec la Société HOSPAL pour des travaux sur les membranes de dialyse rénale[2723].

II - ELECTROPHORESE SUR GEL EN CHAMPS PULSES[2583,2628]

La séparation par électrophorèse sur gel de DNA de grandes masses est limitée par les processus de déformation de la chaîne de telle sorte qu'en champ statique la mobilité électrophorétique passe d'une valeur proportionnelle à M^{-1} en champ nul à une valeur indépendante de M en champ fort, rendant la technique inopérante au-delà de 50 kilo-paires de bases.

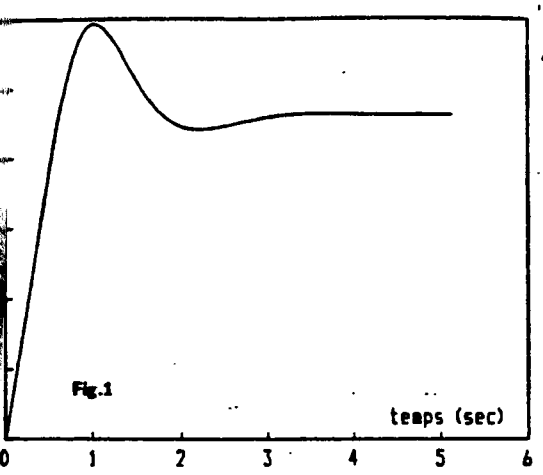
L'électrophorèse en champ pulsé (PFGE) vise à maintenir une séparabilité en champ élevé, en mettant à profit les propriétés des conformations transitoires des chaînes et permet de séparer des DNAs de plusieurs méga-paires de bases. L'optimisation du processus suppose alors la connaissance de la dynamique du phénomène en PFGE (établissement et relaxation).

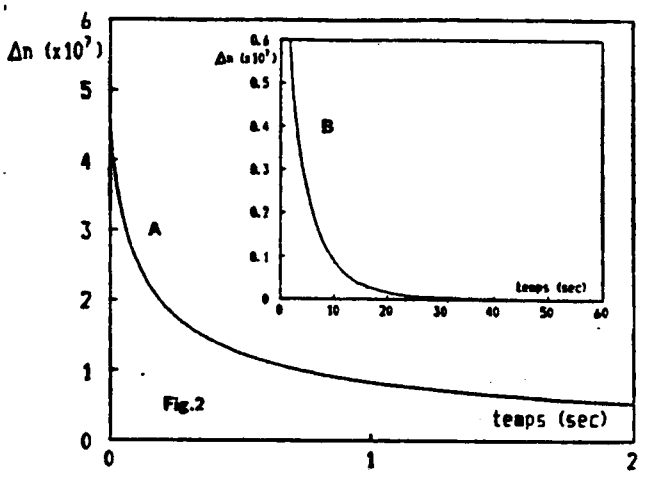
La réalisation d'un dispositif d'observation de la biréfringence des chaînes de DNA en cours d'électrophorèse nous a permis de mettre en évidence le rôle joué par les modes internes de la chaîne d'une part, la reptation d'autre part, et ouvre la voie à la détection et la caractérisation du DNA pendant l'électrophorèse, sans additif chimique (cartographie du gel par biréfringence électrique).

Sur le plan théorique, on a présenté un modèle simple permettant de décrire la variation de la mobilité électrophorétique en champ faible statique en tenant compte du temps de vie associé à chaque configuration[2628]. Ce modèle permet d'interpréter l'observation expérimentale d'un minimum dans la mobilité en fonction de la masse et du champ.

CADRE N° 5

BIREFRINGENCE DES CHAINES DE DNA EN COURS D'ELECTROPHORESE





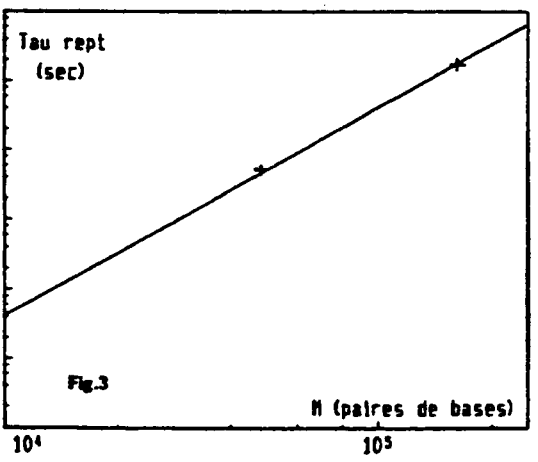


Fig.1 : La variation de la biréfringence Δn à l'établissement du champ pour un DNA de phage-λ (48500 pb) de DO 0.2 dans un gel d'agarose à 0.7% d'épaisseur 5 mm sous un champ électrique de 4 V/cm montre la richesse du phénomène.

Fig 2 : L'étude détaillée de la variation de Δn à la coupure du champ (A-début; B-fin) montre la superposition d'une relaxation rapide des modes internes et de la reptation de la chaine. - La forme de ces relaxations, leurs temps caractéristiques et l'amplitude de la biréfringence associée ont été étudiés en fonction du champ, de la masse et de la concentration du gel.

Les résultats les plus importants concernent :

- la mesure du temps de reptation, proportionnel à M^3 (Fig.3)
- l'importance des modes internes, qui semblent jouer le rôle majeur en PFGE
- la possibilité de détecter et de caractériser le déplacement au cours de l'électrophorèse par biréfringence, sans aucun additif chimique.

Addendum à la liste de publications

(a) **J. LANG** : "Surfactant aggregation number and polydispersity of SDS + 1-pentanol mixed micelles in brine determined by time-resolved fluorescence quenching"
J.Phys.Chem., sous presse

(b) **W. BINANA-LIMBELE, N. Van OS, L. RUPPERT et R. ZANA** : "Micelle aggregation numbers in aqueous solutions of sodium alkylbenzene sulfonates"
J.Colloid Interface Sci., soumis pour publication

(c) **W. BINANA-LIMBELE et R. ZANA** : "Fluorescence probing of microdomains in aqueous solutions of polysoaps. 2. Study of the size of the microdomains"
Macromolecules, sous presse

(d) **J. LANG, G. MASCOLO, R. ZANA ET P. LUISI** : "Structure and dynamics of cetyltrimethylammonium bromide water in oil microemulsions"
J.Phys. Chem., sous presse

(e) **J. LANG, R. ZANA ET N. LALEM** : "Droplet size and dynamics in water in oil microemulsions. Correlations between results from time-resolved fluorescence quenching, quasielastic light scattering, electrical conductivity and water solubility measurements"
Proc. NATO Symp. (1989) sous presse

(f) **F. CANDAU** : "Mechanism and kinetics of the radical polymerization of acrylamide in reverse micelles"
in "Radical polymerization in heterogeneous systems" (J Barton Ed.).
Makromol.Chem.Makromol.Symp., Hüthig Wepf Verlag, Basel, Heidelberg,New York, sous presse

(g) **F. CANDAU** : "Synthetic polymers in water-in-oil microemulsions"
in "Polymer Based Molecular Composites" (D. Schaefer and J. Mark Eds.)
Mater.Res.Soc.Proc., Boston (1989) sous presse

(h) **F. CANDAU** : "Microscopic processes in microemulsion polymerizations"
in "Macromolecular Liquids" (C. Safinya, S. Safran and P Pincus Eds)
Mater.Res.Soc.Proc., Boston, (1989) sous presse

(i) **C. HOLTZSCHERER, J.C. WITTMANN, D. GUILLON AND F. CANDAU** : "Polymerization of acrylamide in a swollen lamellar mesophase"
Polymer, sous presse (1990)

(j) **C. HOLTZSCHERER, F. CANDAU AND R. OTTEWILL** : "A small angle neutron scattering study on AOT/toluene/(water+acrylamide) micellar solutions"
Prog.Colloid Polym.Sci., sous presse

(k) **P. BUCHERT AND F. CANDAU** : "Polymerization in microemulsions : formulation and structural properties of microemulsions containing a cationic monomer"
J.Colloid Interface Sci., sous presse (1990)

(l) F. CANDAU AND P. BUCHERT : "Polymerization of methacrylate of trimethylaminoethyl chloride in microemulsions : formulation, characterization and rheological behavior of the microlatexes"
Colloids Surf., sous presse (1990)

(m) F. CANDAU, P. BUCHERT AND I. KRIEGER : "Rheological studies on inverse microlatexes"
J. Colloid Interface Sci., soumis à publication

(n) F. CANDAU, D. COLLIN AND F. KERN : "Properties of copolymer latexes prepared in inverse microemulsions"
in "Copolymerization and copolymers in dispersed media" (J Guillot and C. Pichot Eds.). Makromol.Chem.Makromol.Symp., Hüthig Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York, sous presse

(o) E. PEFFERKORN AND S. STOLL : "Aggregation/fragmentation process in unstable latex suspensions"
J.Colloid Interface Sci., sous presse

(p) E. PEFFERKORN, J. WIDMAIER, C. GRAILLAT AND R. VAROQUI: "Dynamic scaling in colloid aggregation. Reaction limited process induced by electrolytes and polyelectrolytes"
Progress in Colloid and Polymer Sci., sous presse

(q) S. STOLL, H. ELAISSARI AND E. PEFFERKORN : "Fractal dimensions of latex aggregates.Correlation between hydrodynamic radius and cluster size"
J. Colloid Interface Sci., sous presse

(r) P. SCHAAF, Ph. DEJARDIN, A. JOHNER, A. SCHMITT : "Characteristic time scales for the adsorption process of fibrinogen on silica"
Soumis à J.Phys.Chem.

(s) A. JOHNER, P. SCHAAF : "Calculation of the reflection coefficient of interfaces : a scattering approach"
Phys.Rev. B, soumis à publication

(t) E. PEFFERKORN, H. ELAISSARI : "Adsorption processes in charged polymer/colloid systems. Structural relaxation of adsorbed macromolecules"
J. Colloid and Interface Sci., sous presse

(u) E. PEFFERKORN, A.C. JEAN-CHRONBERG, G. CHAUVETEAU, R. VAROQUI : "Adsorption of hydrolyzed polyacrylamides onto amphoteric surfaces"
J. Colloid and Interface Sci., sous presse

(v) R. VAROQUI, E. PEFFERKORN : "Self-mobility of flexible polymers adsorbed at a solid-liquid interface"
Progress in Polymer and Colloid Sci., sous presse

(w) M. DAOUD, B. FARNOUX, G. JANNINK, A. JOHNER : "Polymer adsorption"
Proceedings - KNP Meeting, Bauff (1989)

(x) **F. YAN, Ph. DEJARDIN, Y. FRERE, Ph. GRAMAIN** : "Glass transition temperatures of comb-like polymers. Polyethyleneoxide polyacrylates and polymethacrylates"
Makrom. Chem., sous presse

(y) **F. YAN, Ph. DEJARDIN, Y. FRERE, Ph. GRAMAIN** : "Side-chain cristallinity in comb-like polymers. Poly(polyethyleneoxide)-acrylates and methacrylates
Makrom. Chem., sous presse

STRUCTURE ET DYNAMIQUE DES SOLIDES

STRUCTURE ET DYNAMIQUE DES SOLIDES

Chercheurs Permanents		Thésards et Stagiaires	
ANDRE	J.J.	BENSEBAA	F.
BIEBER	A.	BELKHORFI	M.
LOTZ	B.	HAJJI	L.
MARCHAL	E.	FILLON	B.
MEURER	B.	KOPP	S.
PARIZEL	N.	LUTRINGER	G.
PETIT	P.	NOYREZ	P.
SPEGT	P.	SCHWEYER	M.
THIERRY	A.	WICKER	A.
TUREK	Ph.		
WEILL	G.		
WITTMANN	J.C.		

Les recherches du groupe sont dictées par les trois techniques lourdes autour desquelles elles sont centrées (RMN, RPE, Microscopies Electroniques). Compte tenu des coûts élevés en investissement, fonctionnement, maintenance et améliorations ces techniques ne peuvent être supportées que par un gros laboratoire mais deviennent néanmoins une charge importante. Dans leur diversité, les approches sont cependant centrées sur la structure et la dynamique des polymères, des systèmes multiphasés et des composés moléculaires et se focalisent souvent sur l'analyse et si possible la maîtrise des interactions : interactions de nature électronique dans les composés moléculaires, cristallographiques dans les systèmes polymère-substrat, par liaisons hydrogène ou dipolaires dans les systèmes biphasiques de polymères ou les polymères zwitterioniques, ...

Sur le plan du personnel, le groupe a vu l'arrivée de Nathalie Parizel et le départ de J.M. Guenet pour le laboratoire de Spectroscopie et d'Acoustique Moléculaire de l'ULP. Mentionnons que ce dernier vient de se voir décerner un prix de l'American Physical Society pour ses travaux sur les gels physiques de polymères qui avaient été présentés dans le dernier rapport d'activité.

Sur le plan du matériel, il faut signaler l'installation en cours de systèmes de traitement et d'analyse d'images en microscopie optique mais il faut aussi revenir sur le degré de vétusté des appareils de RMN pour lesquels une cure de jouvence devient urgente, et même vitale pour l'activité de l'équipe.

A - Structure et morphologie des polymères solides

B. LOTZ, A. THIERRY, J.C. WITTMANN

Les activités du laboratoire sont centrées sur deux thèmes :

- Structure et morphologie des polymères semi-cristallins

- Interactions polymères-substrats et polymères-polymères dont un sous-thème important a été largement développé. Il s'agit de l'étude des agents de germination et de l'analyse de la germination provoquée.

Ces études sont menées par les techniques classiques (Microscopies sous toutes leurs formes, DSC) mais font largement appel à des méthodes originales développées au laboratoire et basées notamment sur la vaporisation de certaines polyoléfines et l'examen des interfaces et interphases de systèmes binaires organisés en bicouches minces (épaisseur < 10nm).

I - STRUCTURE DES LAMELLES CRISTALLINES DE POLYMERES

Ce sujet, rebattu s'il en est, a vu plusieurs contributions originales et fondamentales. Dans les monocristaux de PE, les secteurs de croissance sont différenciés en raison de l'orientation des plis parallèle aux faces de croissance. Pourtant, D. Dorset a observé récemment des cristaux de n paraffines (C_{45} et C_{60}) présentant des effets de sectorisation bien que les chaînes ne soient pas repliées. L'étude de la surface de ces cristaux par la technique de "décoration polymère" (cf. rapport 1986) a permis de déceler des sites de décoration alignés sur la surface[2630], sites associés à la rugosité de surface formée lors de la sédimentation de ces cristaux.

Dans les sphérolites de nombreux polymères, et du PE en particulier, les lamelles sont vrillées. L'origine de cette géométrie restait inconnue. Dans la thèse de J.J. Labaig, (CRM, 1978), l'inclinaison des chaînes dans les lamelles avait été mise en cause. Sur ces mêmes bases, Keith et Padden, plus récemment, ont fait l'hypothèse que la structure des plis est différente sur les faces supérieure et inférieure des lamelles entraînant leur courbure. L'association latérale (par la tranche) de deux demi-lamelles courbées entraîne un couple de torsion et donc une géométrie vrillée.

Des cristaux de PE formés en film mince ont été décorés par des vapeurs de PE : la décoration est différente sur les deux demi-cristaux, confirmant la différence de structure des plis. De plus, des demi-cristaux croissant sur la tranche sont en effet courbés (rayon de courbure $\sim$ 5 μm) : ces deux observations sont des vérifications expérimentales des hypothèses ci-dessus. Elles confirment l'origine de la géométrie vrillée qui est localisée dans la structure différente des plis et permettent d'accéder à la micromécanique des lamelles des polymères cristallins.[2663]

Une étude de la structure cristalline du polypropylène syndiotactique (PPs) a révélé que celle-ci est basée sur l'empaquetage d'hélices antichirales (c.-à-d. droites <u>et</u> gauches) alors que le modèle classique supposait des hélices isochirales (droites <u>ou</u> gauches). Les deux empaquetages résultants sont caractérisés par des symétries de maille très différentes. Nous avons établi que l'empaquetage d'hélices isochirales n'intervient que comme un défaut structural à basse T_c. Il introduit des

effets de diffraction très spectaculaires, fournissant un moyen original de déterminer l'impact de défauts de croissance liés à la chiralité des hélices.[2527]

D'autre part, les échantillons de PPs contiennent des cristaux de PP isotactique (PPi). Ces observations ont évidemment d'importantes implications quant au mécanisme de polymérisation iso- ou syndiospécifique et à l'analyse classique des résultats de RMN sur la tacticité en termes de formation de stéréoblocs[a].

II - INTERACTIONS POLYMERE-SUBSTRAT ET POLYMERE-POLYMERE

Les nombreux travaux effectués dans ce domaine ont été consignés dans une revue qui nous a été commandée par Progress in Polymer Science (soumise en mars 1990)[b].

Les travaux en cours portent sur quatre thèmes :

L'étude des interactions mettant en jeu des polyoléfines à structure en hélice et comportant des chaînes latérales plus longues (Ex.: polybutène-1). Alors que les interactions des chaînes à structure "linéaire" (PE, polyamide et polyester aliphatique), voire du PPi, sont bien comprises, l'extension de nos analyses antérieures demande à être précisée.

L'étude des interactions physiques (de type épitaxique) entre polymères réactifs et substrats réactifs ou inertes. De telles réactions avaient conduit des auteurs belges à introduire la notion de "germination chimique". Nos études démontrent que même avec ces systèmes, les interactions physiques interviennent. Par exemple, le polycarbonate de bisphénol A forme une structure lamellaire "classique" sur ces substrats : les augmentations spectaculaires de T_f observées pour ce polymère (jusqu'à 305°C) ne peuvent être associées à la structure physique du polymère[c].

- Les interactions PE et PVDF/cristaux ferroélectriques de triglycyl-sulfate ont été analysées. Les épitaxies sur les faces + et - du substrat diffèrent par leurs orientations et par les épitaxies mises en jeu. L'utilisation de cristaux polarisés sous champ électrique a permis d'associer les textures de décoration avec l'état de polarisation de chaque face : les épitaxies observées constituent donc une excellente méthode de décoration pour mettre en évidence les domaines ferroélectriques, avec une résolution spatiale inégalée[2720].

- L'analyse des interactions polymère-polymère est poursuivie sur le système polyamide 6 (PA6)-EVOH. La transparence des systèmes obtenus, qui n'est pas basée sur une concordance d'indices de réfraction, suggère des interactions à très courte échelle, sans doute au niveau de la lamelle. L'analyse détaillée des interactions reste néanmoins difficile, notamment en raison de problèmes de stabilité chimique et thermique des mélanges.

- La recherche de la phase ferroélectrique du PVDF (phase β) a été poursuivie. Dans ce but, des polymères orientés (Ex.: PE ultraétiré à partir de l'état gel) ont été employés. Malgré la similitude des paramètres c, la phase β ne peut être induite pour l'homopolymère PVDF. Les méthodes mises au point permettent cependant l'élaboration de films minces qui sont susceptibles de trouver des applications dans le domaine des transducteurs à

base de polymères ferroélectriques. Ces possibilités seront exploitées dans le cadre d'un contrat BRITE-EURAM (démarrage début mai 90).

III - LES AGENTS DE GERMINATION : CRITERES D'EFFICACITE ET MODES D'ACTION

En prolongement des travaux sur les interactions polymère-substrats organiques, une étude spécifique a porté sur les agents de germination du PP isotactique (PPi).

Une partie fondamentale a porté sur la définition de critères fiables et surtout comparatifs de l'efficacité d'additifs de germination (cf. encadré). La coupe au microtome et l'examen en microscopie optique des capsules de DSC ont notamment permis une analyse du comportement complexe du PPi dans sa phase β lors du et après le traitement d'autoensemencement.

L'analyse des interactions entre agents de germination et PPi a pu être menée dans plusieurs cas. Leur modélisation a permis de rechercher de nouveaux agents répondant aux critères requis de température de fusion, compatibilité et solubilité, structure cristalline. De nouveaux agents ont été mis au point. Une famille de ces agents a fait l'objet d'un brevet[d]. (Encart 1)

L'un des paramètres importants déterminant l'efficacité des agents de germination est leur état de dispersion dans le polymère fondu. Dans ce domaine, un dérivé d'un sucre, le dibenzylidène sorbitol, a des performances inégalées pour les polyoléfines (PE et PPi). L'étude de solutions de DBS dans ces polymères et dans différents milieux dispersants non cristallisables révèle que le DBS, soluble à chaud, forme au refroidissement un gel physique à base de minces filaments ($\phi \sim 10$ nm) et de longueur quasi-infinie. Cette structure est favorisée par la conformation particulière de la molécule, qui induit une structure vrillée des filaments et limite leur extension latérale : la gélification physique d'agents de germination de structure appropriée se révèle être un processus physique permettant d'obtenir des surfaces spécifiques exceptionnellement élevées (~ 400 m^2/gramme d'agent, soit ~ 4 m^2/gramme de polymère)[e].

IV - FILMS ORIENTES DE POLYMERES A PROPRIETES SPECIFIQUES

J. Le MOIGNE, P.A. CHOLLET, J. MESSIER, F. KAJZAR

L'étude de la morphologie des couches minces de polydiacétylènes a été poursuivie. Ces polymères à haut degré de conjugaison sont dotés de susceptibilités optiques non linéaires d'ordre trois élevées.

Les caractéristiques macroscopiques anisotropes sont intéressantes lorsqu'elles peuvent être révélées par un degré d'organisation élevé. Le poly bis[1,6-(9-carbazolyl)]2-4 hexadiyne (pDCH) a été choisi en raison de ses excellentes caractéristiques physico-chimiques. Une méthode d'orientation par croissance épitaxique a été retenue car elle est peu restrictive et n'est pas limitée aux molécules amphiphiles, comme dans la méthode de Langmuir-Blodgett. La morphologie de couches épitaxiées sur des substrats minéraux (halogénures alcalins) et des substrats organiques (phtalates acides de potassium, rubidium, césium) a été caractérisée.

ENCART 1

QUELLE EST L'EFFICACITE MAXIMUM DES AGENTS DE GERMINATION ?

L'accélération des vitesses de cristallisation des polymères est un problème pratique dont l'importance industrielle est considérable. En règle générale, cette accélération est obtenue par l'adjonction de cristaux de molécules ou sels d'acides organiques (Ex : benzoate de sodium) qui servent de sites de germination pour les polymères.

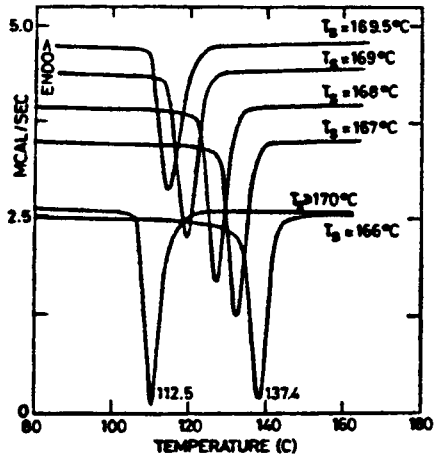
L'efficacité de ces additifs est mesurée par l'augmentation de la température de cristallisation T_C par rapport à un système vierge, au cours d'un refroidissement continu (par exemple à 10°C/mn). Cette mesure fournit une valeur absolue mais n'indique pas la valeur extrême possible pour un système "idéalement" ensemencé. Ce système idéal peut être créé dans le cas des polymères par une technique d'autoensemencement dérivée des travaux de Kovacs au laboratoire, et basée sur la fusion partielle (> 99%) du polymère. Les fragments cristallins résiduels deviennent lors d'un refroidissement ultérieur des germes de cristallisation idéaux à plusieurs titres : (a) structure cristalline identique à celle du polymère, (b) dispersion homogène, (c) concentration élevée (jusqu'à $10^{15}/cm^3$), variable en fonction de la température de fusion partielle T_S.

La figure représente les courbes de recristallisation en DSC d'un poly-propylène isotactique après fusion totale (T > 170°C) ou partielle (170°C >T> 166°C): le pic de cristallisation varie de 113°C (après fusion totale) à 138°C (fusion partielle, autoensemencement maximum). La morphologie correspondante est observée sur des coupes du contenu des capsules de DSC (selon une méthode originale mise au point par J.P. Gabel). Elle est de type sphérolitique jusqu'à 122°C puis se transforme lorsque le nombre de germes est élevé (l'échantillon devient transparent car le diamètre des sphérolites ~ λ de la lumière).

Ces expériences définissent la Tc max et donc la plage de cristallisation ΔTc d'un polymère. Elles permettent d'établir un coefficient d'efficacité des agents de germination:

$$C.E. = T_C - T_Cmin / T_Cmax - T_Cmin$$

qui peut être exprimé en pourcentage (et si nécessaire, converti en concentrations de germes actifs) permettant une comparaison directe d'agents différents. Dans le cas du PPi, les meilleurs agents connus avaient des efficacités voisines de 50% (mais certains agents commercialisés ont des efficacités < 20% !). Les nouveaux agents élaborés au laboratoire selon des critères stricts de structure physique, chimique, cristalline,de propriétés thermiques et de solubilité, atteignent des taux voisins de 70%. (Brevet SNEAP-ICS)



Evolution du thermogramme de cristallisation de la phase α du PPi 3030 en fonction de la température d'autoensemencement.

Dans les deux cas le plan de contact des films de pDCH sur le substrat est bien défini ($\bar{2}03$). Les films sont polycristallins, biorientés sur les substrats minéraux (en raison de la symétrie cubique de ces substrats) mais monoorientés sur les substrats organiques. Les observations morphologiques sont corroborées par les mesures de THG (third harmonic generation)[2524,2525]. Cette méthode d'orientation par épitaxie permet d'envisager la préparation de films monoorientés de grandes dimensions (des films de 10 cm de long ont déjà été préparés). Les méthodes de préparation ont donné lieu à un brevet (Brevet français 88-17178, J. Le Moigne, A. Thierry et P. Guerder).

B - Dynamique des polymères à l'état solide

E. MARCHAL, B. MEURER, N. PARIZEL, P. SPEGT, G. WEILL

Axée sur les méthodes permettant de caractériser les mouvements locaux, RMN à l'état solide et thermocourants de dépolarisation, l'activité a d'une part porté sur la caractérisation de mouvements spécifiques, en particulier dans les polymères ferroélectriques, d'autre part sur la mise en oeuvre de techniques RMN capables d'utiliser des différences de dynamique pour révéler l'existence de phases microhétérophasées et leur état de dispersion.

I - POLYMERES ET COPOLYMERES DE VF_2

1) Microstructure de PVF_2 et des copolymères VF_2-VF_4 et VF_2-VF_3

La sensibilité des propriétés de ces polymères aux types d'enchaînement nous a conduits à effectuer une étude complète en RMN ^{19}F à haut champ de leur microstructure, associant l'exceptionnelle sensibilité des déplacements chimiques du ^{19}F aux identifications en RMN 2D[f].

Dans le cas de PVF_2 et de ses copolymères avec le VF_4 (motif symétrique) et le VF_3 (motif à carbone asymétrique) nous avons pu pousser l'analyse jusqu'à des séquences de 11 C. On peut alors calculer les rapports de réactivité dans un modèle markovien où celle-ci dépend des deux derniers monomères.

Dans le cas d'une série d'échantillons de PVF_2 où le taux de retournement (addition tête à tête) varie de 3 à 8% nous avons pu corréler la différence de solubilité des échantillons à faible et fort taux de retournement à la différence de <u>deux</u> rapports de réactivité markoviens conduisant à une grande différence de fréquence d'apparition d'une séquence spécifique qui serait responsable de l'agrégation[f,g].

Ce travail se poursuit avec l'étude des oligomères formés par évaporation de ce type de polymère pour former des films épitaxiés (collaboration avec B. Servet (Thomson CSF), B. Lotz et J.C. Wittmann).

Dans le cas de copolymères fluorés insolubles, nous avons montré qu'il était possible d'effectuer une analyse en composition assez précise

grâce à la résolution des spectres obtenus à l'état fondu sur une sonde réalisée au laboratoire[2671].

2) Dynamique moléculaire locale

Les interactions magnétiques dipole-dipole contrôlent le comportement du système de spins. Leur étude est l'objet de la RMN dite large bande, dans une fenêtre de fréquence s'étendant de kilo au mégaherz. Cette technique est donc complémentaire de toutes celles qui étudient la dynamique moléculaire. Sa limitation majeure tient au caractère local des renseignements (quelques liaisons atomiques) mais elle a l'avantage de disposer de sondes intrinsèques abondantes (cas de l'hydrogène ou du fluor) ou isolées (cas du carbone, seul l'isotope 13 possédant un spin nucléaire).

Ces caractéristiques ont été mises à profit pour étudier les mouvements moléculaires au voisinage de la transition de Curie du copolymère poly(fluorure de vinylidène-trifluoroéthylène). La RMN révèle un comportement unidimensionnel typique de ces mouvements.[2498,2499] Le temps de corrélation du mouvement à 3 chaînons, modèle le plus probable, est toutefois en désaccord avec le temps de corrélation mesuré par diffusion de neutrons (collaboration avec J.F. Legrand, Université de Grenoble). Une mesure directe serait possible par RMN à condition de ralentir le mouvement d'un facteur 2. Des travaux sont actuellement en cours, tant à l'ICS (thèse de M. Schweyer) qu'à l'ILL (thèse de E. Amalrich) par application d'une pression hydrostatique nette (jusqu'à 3 kbar).

II - HETEROGENEITES DANS LES SYSTEMS COMPLEXES

Malgré leur courte portée, les interactions magnétiques peuvent être mises à profit pour sonder des domaines de 1 à 10nm par l'utilisation du système de spins dans son ensemble, caractérisé par une diffusion de spin après une préparation convenable. Le système est alors l'analogue d'un calorimètre complexe dans lequel l'expérimentateur peut contrôler les sources et mesurer les échanges de chaleur.

Ces techniques de détection de diffusion de magnétisation sont particulièrement adaptées aux systèmes hétérophasés et aux mélanges, lorsque les trop petites tailles des domaines ne les rendent pas accessibles à la microscopie électronique ou à la diffusion des rayons X. Ces méthodes ont permis d'étudier les tailles des agrégats dans les copolymères d'acrylate de butyle et de comotifs zwitterioniques (thèse de M. Ehrmann) en collaboration avec J.C. Galin et A. Mathis (ICS).

Grâce à la détection sélective de chaque carbone (carbone 13 haute résolution solide) nous avons montré l'existence de domaines d'environ 6 nm de diamètre contenant essentiellement des groupements zwitterioniques.

D'autre part, nous cherchons à suivre "en temps réel" la séparation de phase dans des mélanges initialement compatibles et soumis à un saut de température permettant la démixtion. Dans une première étape (thèse de M. Belkhorfi) nous déterminons, dans un mélange compatible à haute température PVF_2-polyacrylate d'éthyle, la composition des phases en dessous de la température de cristallisation. Cette détermination est basée sur une analyse

des formes de raie en ^{19}F et ^{1}H.

Le développement de cette méthode d'analyse de l'état de division de systèmes finement hétérophasés - comme par exemple dans le cas des copolymères séquencés, des réseaux interpénétrés ou des systèmes recuits en dessous d'une température critique inférieure - dépend en grande partie de la mise en oeuvre de techniques de résonance à deux dimensions à l'état solide (collaboration avec le MPI Mayence, Pr. Spiess). La vétusté du spectromètre CXP 200 et de son informatique (ASPECT 2000) impose l'achat d'une nouvelle console de type MSL.

III - PROPRIETES DIELECTRIQUES

Alors qu'une dispersion de la constante diélectrique due à un équilibre chimique avait été théoriquement prévue il y a une vingtaine d'années, elle n'avait jamais été clairement mise en évidence expérimentalement. Nous proposons la mesure de thermocourants de dépolarisation pour détecter un tel équilibre. Le calcul montre que, dans certaines conditions, on peut alors déterminer les constantes de vitesse de réaction et les moments dipolaires des espèces en équilibre. Le cas d'un polyzwitterion synthétisé au laboratoire (J.C. Galin) sert d'illustration expérimentale : un équilibre entre deux conformations du groupe zwitterionique est déplacé par la température[h].

C - Semi-conducteurs moléculaires : Propriétés électriques et magnétiques

J.J. ANDRE, A. BIEBER, P. PETIT, Ph. TUREK

L'élaboration et l'étude des semi-conducteurs moléculaires en vue de réaliser des composants à l'échelle submicronique est l'un des thèmes du GRIMM (Groupe de Recherches Interdisciplinaires sur les Matériaux Moléculaires) qui met en jeu les collaborations avec les Professeurs J. Simon (ESPCI, Paris) et M. Maitrot (UCB, Lyon).

La mise au point des premiers semi-conducteurs moléculaires : les dérivés radicalaires de la phtalocyanine (fig.1) est le résultat de cette collaboration.

L'étude des propriétés de transport et des propriétés magnétiques a permis de mettre en évidence des comportements typiques de ces espèces radicalaires, en particulier ceux liés à la possible et inévitable diffusion de l'oxygène dans les matériaux : couplage antiferro et ferromagnétique, localisation, couplage interchaîne, ...

La compréhension des mécanismes mis en jeu nous a amenés à examiner les problèmes fondamentaux suivants :

i) mobilité des porteurs de charge et diffusion de spin, spins et charges se révélant en général largement couplés

ii) le rôle de la dimensionnalité des mécanismes et leur

Institut de l'Information Scientifique et Technique - INIST

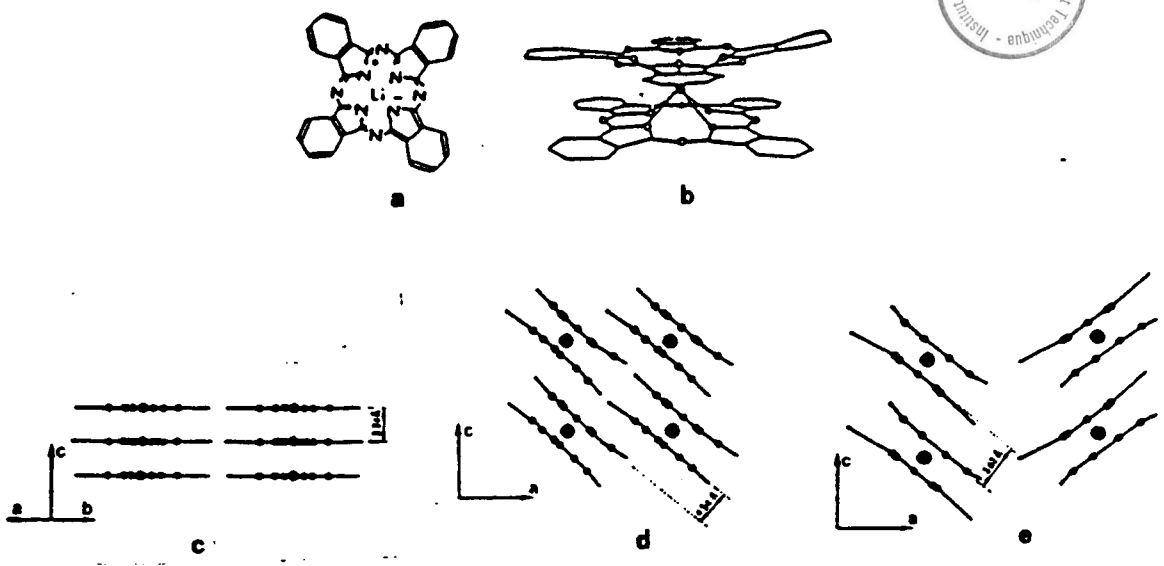


Figure 1 : Structure moléculaire de deux phtalocyanines radicalaires : PcLi (a) et Pc_2Lu (b). L'empilement moléculaire des différents systèmes étudiés est représenté schématiquement : PcLi (c) , Pc_2Lu (d) et $Pc_2Lu.CH_2Cl_2$ (e).

répercussion sur les mécanismes de transport, en particulier dans les films minces

iii) l'influence de l'ordre et du désordre sur les interactions intermoléculaires.

iv) le rôle de la stabilité des édifices submicroniques face à la diffusion des molécules au sein des matériaux organisés

v) le rôle de l'oxygène moléculaire

Les problèmes ont été abordés par la conjugaison de plusieurs techniques. Les résonances magnétiques sont utilisées essentiellement par la caractérisation de la dynamique de spin et de la susceptibilité magnétique en liaison avec les résultats obtenus par SQUID : RPE en onde continue, RPE pulsée en cours de développement et RMN. La conduction en hyperfréquence, par comparaison à celle obtenue en basse fréquence, permet d'aborder le rôle du désordre sur les propriétés de transport et magnétiques. Les calculs de structure électronique moléculaire fournissent le complément indispensable aux résultats obtenus par les méthodes de résonance concernant la densité et la diffusion des charges sur les entités étudiées.

Les résultats et les projets peuvent être regroupés sous quatre mots clés :

- 1. Semi-conducteurs moléculaires
- 2. Magnétisme des systèmes de basse dimension
- 3. Antiferro et ferromagnétisme moléculaire
- 4. Structure électronique de radicaux neutres

1) Semi-conducteurs moléculaires

Il a été démontré qu'à l'état solide Pc_2Lu est un semi-conducteur intrinsèque à bandes étroites (E_g=0,6 eV, W=0,05 eV) et PcLi un semi-conducteur à larges bandes et faible gap (E_g=0,2 eV, W >1 eV).[2586, 2552,2553]. Pc_2Lu se présente sous plusieurs formes cristallines. La largeur de bande interdite (0,6 eV) permet d'atteindre le comportement intrinsèque dans certains cas[2552] et extrinsèque dans d'autres[2551] alors que pour PcLi la conduction est toujours intrinsèque. Sa faible valeur de bande interdite ne provient pas du désordre, comme c'est le cas dans les dérivés en phase liquide cristalline.[2609]

2) Magnétisme des systèmes de basses dimensions

La dimensionnalité de la diffusion de spin se révèle soit dans la variation de la largeur de raie RPE en fonction de l'orientation (minimum à l'angle magique pour 1D et 2D si les raies sont homogènes), soit par la variation de la relaxation RMN en fonction de la fréquence ($\omega^{-1/2}$). Ces comportements ont été observés aussi bien dans des systèmes radicalaires neutres (RN), des sels d'ions radicaux (RIS) que des complexes à transfert de charge (CTC) présentant un comportement isolant (I), semi-conducteur (SC) ou métallique (M)

Système (fig.2)	Type	Comportement	RPE	RMN	Réf.
$Pc_2Lu.CH_2Cl_2$	RN	SC	1D	-	2551,i
$Pc_2Y.CH_2Cl_2$ (1)	RN	SC	-	1D	2551,i
Pc_2Lu	RN	SC	2D	2D	2716
PcLi	RN	SC	1D	-	2716
$PcLi(OM_e)_8$	RN	SC	3D	-	2716
$[(OEP)Ga]_3F_2(BF_4)_2.C_7H_8$	RIS	I	1D/2D	-	2641,j
DIPS ϕ_4.Ni(dmit)$_2$	CTC	SC	3D	-	-
BPL_2PF_6.DME	RIS	M	1D	-	2682
Vin ϕ-$TCNQ_2$ (2)	RIS	M	1D	-	-

Cette diversité de composés n'a pu être atteinte que grâce aux collaborations avec R. Guilard (Dijon), A. De Cian (Strasbourg), P. Cassoux (Toulouse), A. Moradpour (Orsay), H. Strzelecka (ESPCI, Paris).

(1) Système amorphe de $Pc_2Lu.CH_2Cl_2$

(2) Ce système présente 2 chaînes de TCNQ de comportement 1D formant un angle de 66° entre elles. Cette structure est très originale (collaboration H. Strzelecka, P. Bassoul)

La diffusion de spin rapide associée à la basse dimensionnalité a permis de proposer l'utilisation de PcLi en magnétométrie RPE. En collaboration avec D. Duret (LETI, Grenoble), un facteur de mérite pour la magnétométrie en champ terrestre a été défini et un spectromètre bas champ a

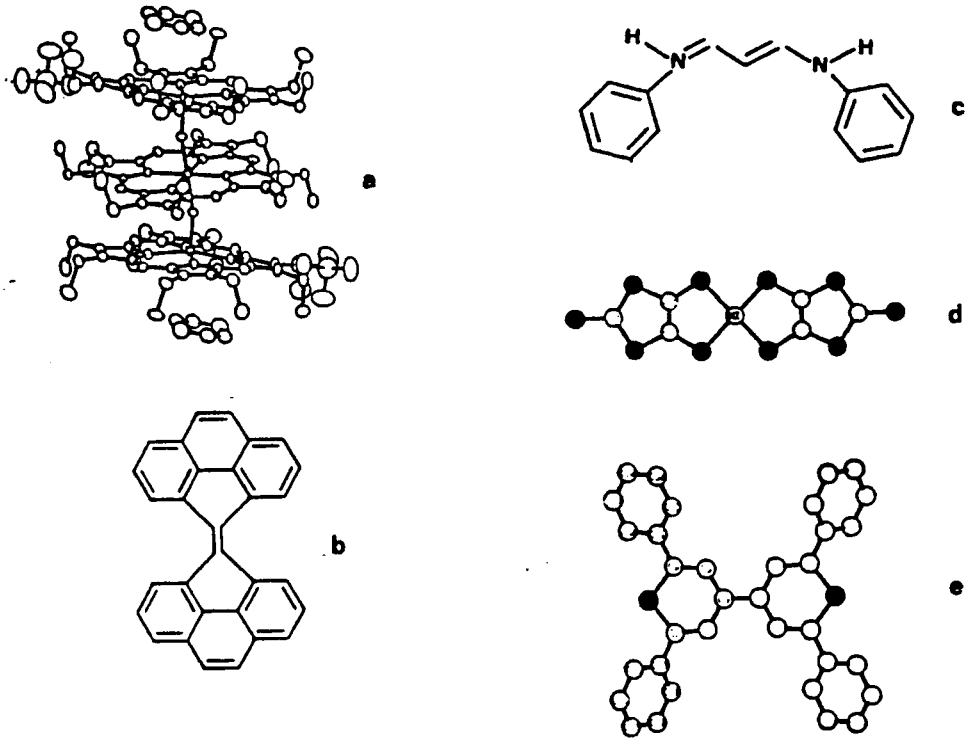


Figure 2 : a) Vue ORTEP du dérivé de l'octaéthylporphyrine (OEP) de Ga. $[(OEP)Ga]_3F_2(BF_4)_2.C_7H_8$.
b) bis(4H-cyclopenta[def]phénanthren-4-ylidène (BPL)
c) Vinamidinium (Vin ø)
d) bis(1,3-dithia-2-thione-4,5-dithiolato)Nickelate ($Ni(dmit)_2$)
e) tétraphényl dithiapyranilidène (DIPS $ø_4$)
* atomes de soufre

été réalisé. Les performances de toute une série de matériaux ont été comparées[2631,k,l] (voir encadré).

3) Antiferromagnétisme et ferromagnétisme moléculaire

Les couplages magnétiques entre les unités constitutives des empilements sont en général faibles et antiferromagnétiques et les températures θ correspondantes sont de quelques degrés, (cas de Pc_2Lu avec θ = 6K). Ce couplage s'est cependant révélé très important dans certains cas : 30 et 50K dans DIPS $ø_4$-$Ni(dmit)_2$[i] et même T > température ambiante pour PcLi dont le magnétisme présente une composante activée.[2715,m] Dans ce dernier système l'oxygène moléculaire (S=1) qui diffuse très librement entre les empilements des macrocycles se couple antiferromagnétiquement avec les radicaux π et provoque une localisation des spins et le couplage interchaîne de ceux-ci. Le résultat est un couplage ferromagnétique (ferrimagnétique).[2585,2715,2718,2696] La diffusion de l'oxygène se fait par un mécanisme 3D (type zéolites) dans le matériau ; des résultats détaillés ont été obtenus sur le dérivé $(MeO)_8PcLi$ où les effets sont très importants.

La facile diffusion moléculaire, qui joue un rôle très important à l'interface de jonction, a également été étudiée sur des couches minces alternées du couple PcZn-PcCu. Bien que beaucoup plus lente, cette diffusion entrave la stabilisation des interfaces à température élevée ; ces effets

ENCART 2

Magnétométrie bas champ par RPE.

Définition d'un facteur de mérite.

La miniaturisation des sondes et leur utilisation en magnétométrie dans des conditions difficiles (température, portabilité ...) ont montré que les magnétomètres basés sur la RPE pouvaient être une alternative aux magnétomètres les plus performants (RMN, SQUID) mais d'une technologie beaucoup plus lourde. Le développement d'un magnétomètre RPE est surtout lié à celui des matériaux.

La comparaison entre les performances des différents spectromètres proposés et des différents matériaux nécessite la définition d'un facteur de mérite dont on peut montrer qu'il est représenté par la pente du signal au champ de résonance. Jusqu'à présent ce facteur était considéré comme lié uniquement à la finesse de la raie RPE donc au temps de relaxation spin-spin T_2.

Dans le domaine de réponse linéaire au champ magnétique d'excitation H_1 et du champ de modulation H_m, la pente S_O du spectre dérivé de la courbe d'absorption peut s'évaluer par :

$$S_O \sim \chi_O \, P \, T_2^3 \, H_1 \, H_m$$

où χ_O est la susceptibilité statique et P le coefficient de remplissage. En optimisant H_1 et H_m on obtient une expression du facteur de mérite pour la magnétométrie :

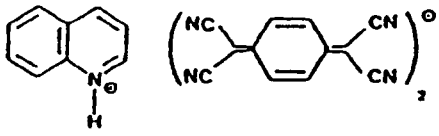
$$S_1 \sim \chi_O P T_2^{3/2} T_1^{-1/2} \qquad (1)$$

En supposant optimisé le coefficient de remplissage (P=1), les caractéristiques intrinsèques du matériau peuvent donc être reliées à la réponse attendue en magnétométrie.

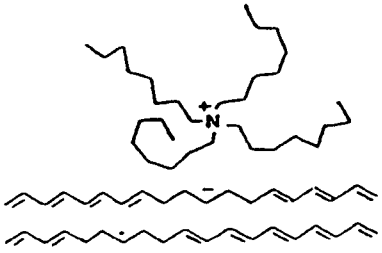
L'évaluation des performances idéales d'un matériau nécessite donc celle de χ_O, T_1 et T_2 sur un même échantillon, ce qui nécessite la disposistion de la RPE pulsée et d'un SQUID.

Les résultats obtenus sur différents systèmes montrent la pertinence du facteur de mérite proposé (eq.1). Nous proposons également un matériau de référence Q-$TCNQ_2$ (cf.tableau) qui peut être pressé sans perte de performance (P=1) et donne des résultats qui ne dépendent ni de la synthèse ni du temps.

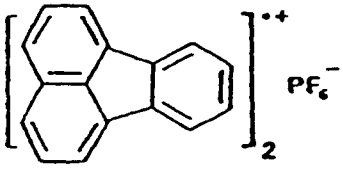
	S_1 Evalue par eq.(1)	S_1 Expér.
Q-$TCNQ_2$	1	1
FARK	2.28	3.07
PcLi	0.51	0.42
$(CH)_x$ dopé	0.013	0.012



Q-$(TCNQ)_2$



.(CH)x dopé



$(FA)_2PF_6$

Enfin, nous proposons l'utilisation d'une phtalocyanine radicalaire (PcLi) dans les sondes, à cause de son exceptionnelle stabilité thermique (T> 150°C), ce qui permet d'envisager son utilisation en géophysique.

Collaborations : LETI, CENG-Grenoble

s'ajoutent à ceux du désordre sur la mobilité observés par exemple dans les transitions à effet de champ.[2529,2672]

4) Structure électronique des radicaux neutres

Pour comprendre dans le détail les mécanismes de couplage interchaînes et intrachaînes, la structure électronique des espèces isolées est indispensable.

Une telle étude a été entreprise en collaboration avec H. Chermette (Lyon) par des méthodes $X\alpha$ sur $PcLi^{(n)}$ et Pc_2Lu. Mais de telles méthodes sont actuellement trop lourdes pour permettre une étude systématique. On préférera dans un premier temps des méthodes semi-empiriques afin de préciser diverses questions :

- électron principalement localisé sur les noyaux centraux (deux types d'azote) ou sur les cycles périphériques

- rôle des substitutions R_1 et R_2, les substituants envisagés sont F, CN, CH_3, O-CH_3

- délocalisation sur les deux cycles de Pc_2Lu, vitesse d'échange de la charge éventuellement (Pc·LuPc <-----> PcLuPc·)

- le rôle du métal central, en particulier dans le cas des terres rares. L'extension à des systèmes analogues porphyrine et porphyrazine devrait permettre de préciser ce point.

<u>Addendum à la liste de publications</u>

(a) **A.J. LOVINGER, B. LOTZ AND D.D. DAVIS**, "Interchain packing and unit-cell of syndiotactic polypropylene", accepté dans Polymer

(b) **J.C. WITTMANN AND B. LOTZ**, "Epitaxial crystallization of polymers on organic and polymeric substrates", à paraître dans Progress in Polymer Science

(c) **SOPHIE KOPP**, Mémoire de DEA, Juin 1989

(d) **BERTRAND FILLON**, Thèse, Avril 1989

(e) **A. THIERRY, C. STRAUPE, B. LOTZ ET J.C. WITTMANN**, "Physical gelation : a path towards "ideal" dispersion of additives in polymers", accepté dans Polymer Communications

(f) **G. LUTRINGER, B. MEURER ET G. WEILL**, "Solution properties of polyvinylidene fluoride. II. Relation between microgel formation and microstructure", accepté dans Polymer

(g) **G. LUTRINGER ET G. WEILL**, "Solution properties of polyvinylidene fluoride. I. Macromolecular characterization of soluble samples", accepté dans Polymer

(h) E. MARCHAL, "Thermally stimulated depolarization currents used in the study of chemical relaxation", accepté dans Polymer

(i) P. PETIT AND P. SPEGT, "One and two dimensional high temperature spin diffusion in molecular semiconductors", J. de Phys., accepté

(j) H. STRZELECKA, R. VICENTE, J. RIBAS, J.-P. LEGRAS, P. CASSOUX, P. PETIT AND J.-J. ANDRE, "A new π donor-acceptor compound derived from tetraphenyldithiapyranilidene and bis-(1,3-dithia-2-thione-4,5-dithiolato)-nickelate (DIPS $\varnothing_4$)[Ni(dmit)$_2$] : crystal structure and EPR study", soumis

(k) D. DURET, M. BERANGER, M. MOUSSAVI, Ph. TUREK AND J.-J. ANDRE, "High-resolution earth-field ESR spectrometry : Figure of merit of some pi-radicals for their performance in magnetometry", Rev. Sci. Inst., soumis

(l) J.-J. ANDRE, Ph. TUREK, M. MOUSSAVI, D. DURET AND L. SECOURGEON, "Molecular materials and low-field ESR - Application to magnetometry", ISMAR'88, Bull. Magn. Res.,

(m) Ph. TUREK, "Propriétés électriques et magnétiques du radical de la phtalocyanine de lithium", Thèse, Strasbourg, 1989.

(n) M. BENKADDOUR, H. CHERMETTE AND J.-J. ANDRE, "Electron delocalization in the monophthalocyanine radical, PcLi : A theoretical approach by the MS-LSD method", Chem. Phys. Lett., soumis

ELABORATION ET MISE EN OEUVRE DES MATERIAUX

ELABORATION ET MISE EN OEUVRE DES MATERIAUX

Chercheurs permanents	Thésards et stagiaires
J. BROSSAS	M. ABOULFARAJ
L. DANICHER	J.L. BAREA
D. FROELICH	J. BON
Y. HOLL	M. BOUSMINA
D. HUILIER	F. DOBLER
J. LADEVEZE	D. DUFOUR
M. LAMBLA	A. GODART
G. MEYER	M.T. GOMES-FREIRE
R. MULLER	D. GRAEBLING
J.F. PALIERNE	Q. HE
R. PIXA	G.H. HU
R. SCHIRRER	F. LEQUEUX
J. TERRISSE	C. MAIER
J.M. WIDMAIER	O. MAUZAC
C. WIPPLER	A. MAYER
	T. RIMLINGER
	E. SALMON
	N. SEADAN
	T. STERZYNSKI
	M.A. SULEIMAN
	T. TABKA
	Y.H. ZANG

La recherche du Groupe Elaboration et Mise en Oeuvre des Matériaux, localisé à l'EAHP fait appel à toutes les disciplines de la science macromoléculaire : chimie, physique et technologie. En général elle se situe au niveau du matériau macromoléculaire soit en amont au niveau conceptuel mais souvent en aval en collaboration avec les industriels avec qui l'EAHP entretient des relations très étroites.

A - Chimie en phase condensée

(L.DANICHER, J.DRUZ, Y.HOLL, M.LAMBLA, G.MEYER, T.PITH, J.M.WIDMAIER)

I - CHIMIE EN COURS DE MISE EN OEUVRE

L'évolution des travaux dans ce domaine s'est orientée préférentiellement vers l'étude des mécanismes réactionnels et des cinétiques de la modification chimique des thermoplastiques à l'état fondu, surtout dans deux directions : le greffage radicalaire, et les réactions d'échange sur des fonctions pendantes de type ester.

Imidification

La réaction d'imidification de la stearylamine sur les fonctions anhydride d'un copolymère styrène/anhydride maléïque a été suivi par IRTF. La conversion acide/amide est très rapide, même à des températures inférieures de 30°C au-dessous de la Tg. L'imidification ne nécessite que quelques minutes à 150°C. Ces résultats plaident en faveur d'une forte réactivité à l'état fondu. Cette forte réactivité a été vérifiée en extrudeuse double-vis, sur ce copolymère et sur un copolymère EVA anhydridé. Cette particularité a permis à l'équipe de "stabiliser" des mélanges initialement incompatibles (EVA et PA II) par la formation in situ de copolymères greffés amphiphiles. Il en est résulté une dispersion fine et régulière de la phase minoritaire et des propriétés intermédiaires proches de celles de certains élastomères thermoplastiques.

Réactions d'échanges

La réactivité chimique à l'état fondu de copolymères porteurs de fonctions ester vinyliques ou acryliques a été étudiée par aminolyse et transesterification. Les réactions de transesterification des dérivés acryliques sont aussi efficaces que celles de leurs homologues acétiques ; par contre les réactions d'aminolyse sont nettement moins vives malgré l'utilisation de catalyseurs tautomères comme la pyridone-2. Après avoir élucidé le mécanisme de la catalyse, les auteurs ont montré par des études cinétiques que, dans le cas de l'aminolyse, les constantes de vitesse absolues en solution et à l'état fondu sont pratiquement du même ordre de grandeur. La structure du tronc macromoléculaire et la dimension des esters influent considérablement sur la réactivité globale, en raison surtout de l'encombrement stérique du squelette. L'efficacité du malaxage est sans effet sur la réactivité des systèmes homogènes, mais joue un grand rôle sur la réactivité des systèmes hétérogènes comme celle du copolyacrylate de méthyle vis-à-vis d'oligomères hydroxylés du styrène. Dans ce cas, la réaction se déroule préférentiellement aux interfaces et sa vitesse décroît avec la formation de greffons.

Greffage radicalaire

Les réactions radicalaires conduites à l'état fondu ont comme principal désavantage la prolifération de réactions secondaires, liées au caractère non spécifique des réactions radicalaires (homo, copolymérisation, transfert...) et aux difficultés induites par la dégradation des monomères ou des polymères dans les conditions de mise en oeuvre. Le cas du polypropylène est particulièrement délicat à cet égard, car le greffage est fortement perturbé par les réactions de β scission. Des systèmes mixtes basés sur des complexes à transfert de charge ont été testés. Les premiers résultats obtenus par greffage radicalaire de tels mélanges sur des copolymères du propène ont été particulièrement encourageants. Il se confirme que le couple styrène/anhydride maléïque fonctionne bien dans ces conditions.

II - RESEAUX INTERPENETRES

La combinaison de deux polymères réticulés sous forme interpénétrée (IPN) présente l'avantage par rapport aux autres mélanges de conserver la morphologie initiale vis-à-vis des contraintes externes. Le but des recherches dans le domaine des IPN est de relier les propriétés ultimes du matériau à sa morphologie. Comme le système est figé dans un état hors-équilibre, la structure dépend principalement des conditions d'obtention. L'établissement d'une relation entre les paramètres de synthèse et la structure permettra d'appréhender le comportement du matériau et, inversement, un mode de synthèse particulier pourra être choisi pour satisfaire à un cahier des charges donné.

L' effort a porté sur la mise au point d'un nouveau mode de synthèse des IPN polyuréthanne/poly(méthacrylate de méthyle) dans lequel l'amorçage des deux systèmes est réalisé simultanément, mais dont les cinétiques peuvent évoluer différemment, conduisant à des morphologies différentes. Ainsi, n'est-il plus nécessaire de faire varier la composition d'un IPN pour modifier une propriété donnée. Cette nouvelle méthode de synthèse, dite *in situ sim*, représente donc une extension notable par rapport au mode de synthèse séquencé utilisé jusqu'à présent[2509-2511].

Deux autres investigations portant sur des problèmes ponctuels mais néanmoins importants dans le contexte des IPN, ont été effectuées: d'une part, la caractérisation du réseau polyuréthanne individuel[2584] a révélé que, quelle que soit la dilution du milieu lors de sa formation, la densité de réticulation la plus élevée est obtenue pour un rapport de stoechiométrie de 1,07. Un plus grand excès d'agent de réticulation ne contribue pas à l'amélioration des propriétés élastiques. Les concentrations en points de jonction et en chaînes élastiques, calculées selon la théorie de Miller-Macosko, ont confirmé ces résultats. D'autre part, la présence conjointe d'azobisisobutyronitrile et d'octoate stanneux dans le milieu réactionnel conduit à la formation d'un complexe cyclique équimoléculaire entre les groupements nitrile de l'amorceur radicalaire et l'atome d'étain du catalyseur de la polyaddition.

D'autres esters méthacryliques (d'éthyle, de butyle, de nonyle), tout comme d'autres pluriisocyanates ont été utilisés pour former des IPN et matériaux analogues en vue d'applications particulières. Il s'est avéré que tout changement de formulation demande une élaboration soigneuse des conditions de synthèse, cette dernière pouvant se limiter à certaines compositions seulement, suite à des problèmes de miscibilité.

Mentionnons enfin qu'au cours de ces deux dernières années, les collaborations industrielles se sont intensifiées et diversifiées: les recherches portent sur des mastics à base de polydiméthylsiloxane, des complexes amortissant bruits et vibrations, transparents ou non, et des verres optiques, matériaux auxquels les IPN apportent une synergie pour certaines propriétés. Ces travaux font l'objet de demandes de brevets.

III - POLYMERISATION EN EMULSION ET EN SUSPENSION

1) Copolymérisation en émulsion et films de latex

a) Superabsorbants

Les matériaux superabsorbants se développent considérablement, mais une amélioration de leurs propriétés finales s'avère encore nécessaire, ce qui nécessite une meilleure connaissance de la synthèse et des principaux paramètres qui gouvernent les caractéristiques finales des perles de superabsorbant. Le laboratoire a mis l'accent sur : la nature des comonomères entrant en réaction (acide méthacrylique), la concentration en monomère réticulant, le taux de neutralisation du monomère acide et sa concentration et les caractéristiques thermiques et géométriques (système d'agitation) du procédé de synthèse. Les résultats confirment la flexibilité du mode de polymérisation en suspension inverse, puisqu'il permet l'ajustement des caractéristiques des gels polyélectrolytes et de la morphologie des particules individuelles, en relation avec les performances d'absorption maximale et les cinétiques correspondantes. Par la suite, la connaissance acquise sur l'évolution contrôlée des copolymérisations a facilité l'introduction de nouveaux systèmes réticulants, plus ou moins hydrophiles, et celle de monomères transféreurs, dont la contribution à la réticulation globale s'est révélée déterminante pour l'amélioration du comportement en absorption. En réalité, le résultat le plus spectaculaire correspondant à l'obtention directe (à l'issue de la synthèse) d'un compromis satisfaisant entre capacité maximale d'absorption et cinétique d'absorption capillaire. Un tel résultat provient généralement d'une modification de l'écorce des particules, par une post-réaction de réticulation superficielle, conduite après la synthèse.

b) Synthèse sur mesure de billes poreuses par polymérisation en suspension

La synthèse de particules sphériques ayant un diamètre inférieur au µm ou supérieur à 100 µm est bien connue. La difficulté réside dans l'obtention de billes ayant une taille intermédiaire entre celles fabriquées en émulsion et en suspension. Pour cela, deux procédés classiques sont généralement admis : la polymérisation en dispersion (suspension modifiée) et la méthode d'Ugelstad (émulsion par étapes). La première méthode offre l'avantage de la facilité de mise en oeuvre mais l'inconvénient majeur est de donner des produits relativement polydisperses en taille.

Le but a été d'améliorer la première méthode pour faire sur mesure des particules poreuses de dimensions bien caractéristiques. Les paramètres courants comme la vitesse d'agitation, la température, le rapport eau-monomère, la nature et la concentration du colloïde, le temps d'agitation sont déterminants pour le contrôle de la taille et de la dispersion des particules sphériques. Dans l'état actuel des choses, nous savons fabriquer des particules dont le diamètre est compris entre 5 et 10 µm avec de bons rendements. Cette recherche consiste à étendre ce domaine des tailles notamment par l'étude de l'influence de la température et de l'amorceur pour des particules de type gel. Ces résultats seront ensuite adaptés aux particules poreuses pour lesquelles d'autres contraintes apparaissent : le contrôle de la taille des pores et la dimension des billes.

2) Copolymérisation en suspension et suspension inverse pour améliorer l'adhésion de films de latex

L'importance pratique de l'adhésion des films de latex est considérable car dans toutes les applications des latex filmogènes (peintures, adhésifs, couchage du papier, revêtements), la propriété essentielle du film est l'adhésion sur le support. Le problème est également très intéressant d'un point de vue académique car il pose de nombreuses questions fondamentales sur les paramètres qui conditionnent les profils de concentration d'émulsifiants à travers l'épaisseur des films (compatibilité polymère-émulsifiant, adsorption sur les particules, affinité pour le support, disffusion dans le polymère, conditions de formation des films), sur le rôle de l'émulsifiant présent à l'interface, sur les mécanismes d'adhésion, sur l'influence du degré de coalescence du latex.

Les premiers travaux réalisés à l'EAHP ont montré qu'à faible concentration interfaciale, l'émulsifiant peut améliorer l'adhésion sur support polaire (verre) par un effet de compatibilisation entre le polymère hydrophobe et la surface hydrophile du verre. Par contre, en cas de surconcentration en surfactant, l'adhésion est détériorée par la constitution d'une couche de faible cohésion. Ces résultats étant jusqu'à maintenant trop fragmentaires pour permettre de tirer des conclusions générales, le sujet a donc été poursuivi.

Les efforts portent en ce moment principalement sur trois questions.
La première concerne les paramètres qui gouvernent la forme des profils de concentration d'agents tensioactifs dans l'épaisseur des films, en particulier l'étude par viscosimétrie et diffusion de la lumière des interactions polymère-surfactant. La seconde s'intéresse aux mécanismes d'adhésion film de latex-support avec une attention particulière à l'influence des conditions de coalescence et au rôle du surfactant présent à l'interface. Enfin, le troisième sujet étudie les phénomènes se produisant à l'interface latex-support dès le moment où le latex est coulé : cinétique d'adsorption-désorption de l' émulsifiant en fonction de sa nature, adsorption compétitive polymère-surfactant. Les techniques de tensiométrie dynamique et de marquage radioactif sont très utiles dans ce contexte.

B - Propriétés rhéologiques et mécaniques

(D.FROELICH, C.GOETT, R.MULLER, J.F.PALIERNE, R.PIXA, R.SCHIRRER, C.WIPPLER)

I - RHEOLOGIE

1) Rhéologie moléculaire des polymères fondus

L'étude par DNPA de l'orientation des chaînes dans un fondu soumis à un écoulement élongationnel, a été poursuivie aussi bien dans dans le régime stationnaire[(*)] que dans les régimes transitoires.

Le calcul du facteur de forme anisotrope à partir d'un modèle de réseau temporaire et de la déformation réversible macroscopique, a été étendu au cas de mélanges bimodaux de différentes masses moléculaires. Dans le cas où les chaînes courtes sont entièrement relaxées, cette approche permet d'estimer le nombre d'enchevêtrements entre chaînes longues et son évolution avec la composition du mélange.

Pour un écoulement en cisaillement simple, la caractérisation de l'orientation des chaînes par DNPA présente un intérêt tout particulier, puisqu'elle permet d'accéder non seulement à l'anisotropie des chaînes, mais également aux directions principales de l'orientation (voir encadré n°1).

2) Rhéologie des mélanges de polymère

a) Rhéologie des émulsions: théorie(b)

Les émulsions de fluides sont connues pour avoir des propriétés élastiques, donc un temps de mémoire, beaucoup plus importants que ceux des composants.

La théorie des propriétés rhéologiques d'une émulsion doit, pour être applicable au cas de polymères compatibilisés à l'aide d'un surfactant prendre en compte les faits suivants:

- la matrice et la phase dispersée sont viscoélastiques
- la tension d'interface est elle-même viscoélastique
- à concentration finie, les inclusions interagissent via la déformation de la matrice

Le deuxième point provient de ce que la concentration de surfactant à l'interface varie dans une déformation, et retourne à sa valeur d'équilibre par un processus de diffusion qui n'est pas instantané. La tension d'interface, liée à cette concentration, est donc fonction de l'histoire de la déformation. L'abominable complexité du problème général rend sa solution inaccessible, mais il a pu être complètement maîtrisé dans le cas du régime linéaire, oú la déformation intégrée pendant le temps de mémoire reste faible. La prédiction essentielle de notre théorie est que ce temps de mémoire est essentiellement le temps de retour à la forme sphérique des inclusions après déformation.

La théorie développée traite les interactions entre particules, et prend en compte la polydispersité en taille et en nature des inclusions, ainsi que les corrélations de paires entre position et nature de ces inclusions. Dans l'hypothèse de champ moyen oú les corrélations sont nulles, la théorie contient comme cas particuliers les formules de Kerner et Dickie, d'Einstein, de Fröhlich et Sack, et de Taylor. Elle légitime les formules d'Oldroyd au-delà du premier ordre en concentration et les étend au cas polydisperse, et coïncide au premier ordre avec la formule de Choi-Schowalter extrapolée en régime instationnaire.

b) Résult ats expérimentaux

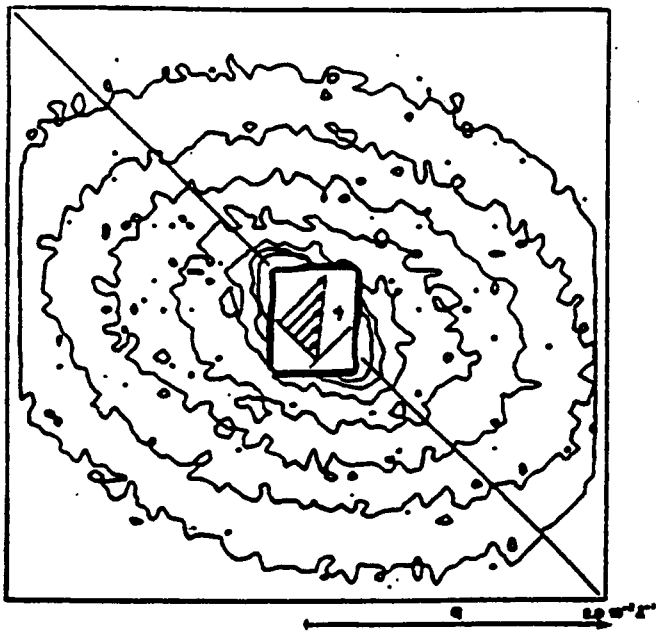
Le comportement viscoélastique linéaire de différents mélanges de polymères à l'état fondu a été caractérisé par spectrométrie mécanique. La théorie précédente permet d'exprimer le module complexe $G^*(\omega)$ d'un mélange en

ENCADRE 1

ORIENTATION DES CHAINES A L'ETAT FONDU DANS UN ECOULEMENT DE CISAILLEMENT SIMPLE

R. Muller, C. Picot & J.F. Palierne

Un polystyrène (M_w = 90000) à l'état fondu contenant des chaines deutérées de même masse moléculaire a été soumis à un écoulement en cisaillement simple à 130°C entre plans parallèles. Dans le régime établi, la conformation des chaines est figée par trempe.
Des échantillons ont ensuite été découpés dans le disque à différentes distances du centre, ce qui correspond à différentes vitesses de cisaillement (entre 2,5 10^{-3} et 10^{-2} s^{-1}). Pour les mesures de DNPA, le vecteur de diffusion est situé dans le plan des directions principales de cisaillement (direction d'observation radiale).
La figure montre un exemple des courbes de diffusion obtenues: Pour les petites valeurs du vecteur de diffusion, la direction principale de l'orientation de la chaine, est pratiquement dans le plan de cisaillement (à l'échelle du rayon de giration, la chaine est alignée avec les lignes de flux), alors qu'à une échelle plus locale, la direction de l'orientation tend vers 45°.



fonction des modules complexes $G^*_m(\omega)$ de la matrice et $G^*_i(\omega)$ des inclusions, de la morphologie, et de la tension d'interface. Les résultats obtenus ont permis de valider dans une large mesure la loi de mélange:

- sur le système polydiméthylsiloxane/polyoxyéthylène[c,d] (voir encadré n° 2)
- le système polystyrène/polyméthacrylate de méthyle a permis de montrer que les temps longs de relaxation sont directement liés à la relaxation géométrique des inclusions et non à la relaxation macromoléculaire des chaînes à l'interface.
- l'étude de l'évolution de la tension interfaciale avec la concentration en copolymère a été abordée sur le système PS/PDMS.

c) Effet saucisse

La tension d'interface est le moteur de l'instabilité mécanique de la forme d'un cylindre d'un composé liquide ou viscoélastique inséré dans une matrice présentant les mêmes propriétés. Le cylindre se strictionne périodiquement, formant un 'chapelet de saucisses', puis les saucisses se séparent et forment des gouttelettes. La théorie, bien connue dans le cas de liquides newtoniens (Rayleigh 1892 et Tomotika 1932) est en cours d'extension au cas de composés et de tension d'interface viscoélastiques. Elle prédit notamment une discontinuité dans la relation entre la longueur d'onde de striction et le module de dilatation de l'interface.

Cet effet fournit un nouveau moyen de mesurer la tension d'interface, et permet d'accéder à une fonction rhéologique nouvelle qui est la réponse à une excitation croissant exponentiellement avec le temps, tout comme le module dynamique habituel est la réponse à une excitation variant sinusoïdalement.

Les premières expériences ont été faites sur le système cylindre de POEG dans une matrice de PDMS (ce sytème a été choisi car le POEG a une transition cristal/fondu donc un module très discontinu). Une fibre de POEG est recuite de façon à ne pas avoir de contraintes rémanentes et plongée en phase cristalline dans la matrice. Le système est chauffé et l'instabilité observée au microscope optique. Les mesures du rayon de la longueur d'onde de l'instabilité et de sa vitesse de croissance sont faites optiquement, et les modules viscoélastiques des deux constituants sont mesurés au rhéomètre. Les premières manipulations ont permis de déterminer la tension interfaciale avec une précision de 10% sur le système POEG/PDMS. Des expériences avec tiers corps vont être effectuées prochainement.

3) Modélisation de l'écoulement des polymères nématiques

Les polymères nématiques présentent des propriétes rhéologiques curieuses et pour lors inexpliquées (contraintes normales négatives, textures en bandes, rapport masse/viscosité etc...).

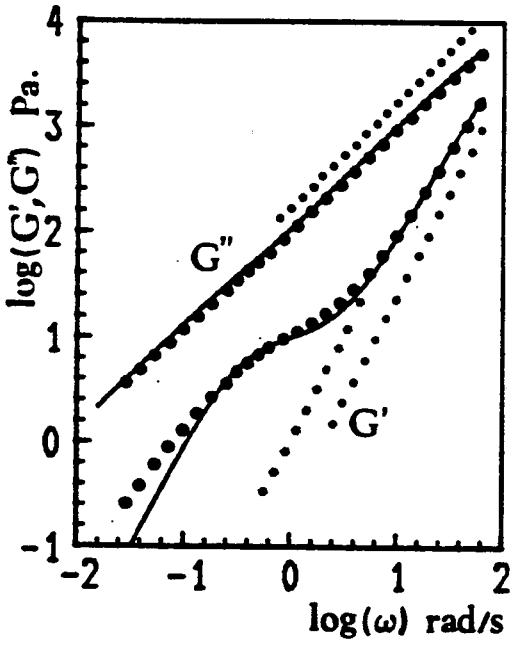
Un modèle d'écoulement a été développé (équation de Langevin suivant le formalisme développé au sein de l'équipe) avec couplage simple entre l'élasticité et le paramètre d'ordre de polymères en solvant nématique. Les contraintes et géométries de chaînes en écoulement sont calculées. Le couplage est trop simple pour rendre compte des contraintes normales

ENCADRE 2

LA VISCOELASTICITE COMME MOYEN DE DETERMINER LA TENSION INTERFACIALE ENTRE DEUX POLYMERES A L'ETAT FONDU

D. Graebling, R. Muller & J.F. Palierne

Le comportement rhéologique des mélanges biphasiques de polymères à l'état fondu est caractérisé par une élasticité très marquée et par des temps de relaxation nettement plus longs que ceux des phases en présence.
Ce surcroit d'élasticité, qui ne peut être décrit par une loi de mélange simplement additive, trouve son explication dans la déformabilité des inclusions: au cours d'un écoulement, la déformation macroscopique génère une contrainte d'ordre $\eta_m.\dot{\gamma}$ (η_m étant la viscosité de la matrice et $\dot{\gamma}$ la vitesse de déformation) qui tend à déformer les inclusions, alors qu'une contrainte d'ordre α/R (α étant la tension interfaciale et R le rayon des inclusions) tend à les ramener à leur forme d'équilibre sphérique.
Une théorie a été développée qui permet de calculer les modules dynamiques $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ d'une émulsion de deux liquides viscoélastiques à partir des modules dynamiques des phases, de la tension interfaciale α, du rayon R des inclusions et de leur fraction volumique Φ.



Modules dynamiques à 70°C d'une huile PDMS (*), d'un POEG (o), et d'une émulsion de 20% en volume de billes du POEG dans le PDMS (o). Les deux phases sont dans la zone terminale ($G' \# \omega^2$, $G'' \# \omega$) dans tout le domaine de fréquence et le mélange est caractérisé par un module élastique à basse fréquence nettement supérieur à celui des phases. En trait plein, les courbes calculées à partir de la loi de mélange pour $\alpha = 10$ mN/m (valeur couramment admise pour le couple PDMS/POE).

L'utilisation des méthodes classiques de détermination de la tension interfaciale est délicate pour les polymères fondus, surtout en présence d'un agent compatibilisant à l'interface. Les mesures de viscoélasticité conduisent, dans le cadre de l'approche théorique developpée, à une détermination aisée et relativement précise de la tension interfaciale.

observées. Par contre des effets de débobinage de chaînes peuvent apparaître pour des cisaillements simples, ce qui est non classique. Remarquons que ce modèle nous permet également de décrire au premier ordre les écoulements de chaînes avec anisotropie de polarisation en présence de champ électrique, notament les effets de débobinage.

Parallèlement nous avons développé un calcul numérique du modèle de rod polymers avec interaction nématique à deux dimensions (Modèle de Marucci 1989). Les effets sont intéressants : une oscillation permanente du directeur, dans certains régime d'écoulement, a été mise en évidence et l'existence en cisaillement simple d'un directeur faisant un angle négatif avec les vitesses a été confirmée. Cette dernière caractéristique, surprenante à première vue (car contraire aux lois de la nématohydrodynamique linéaire) permet d'expliquer qualitativement divers phénomènes (signe de la contrainte normale, fluidification, textures).

Nous développons un modèle à trois dimensions avec couplage Chaîne de Rouse /molécule cylindrique avec interaction nématique. Ce modèle permettra de décrire l'aspect à la fois Gaussien (anisotrope) à grande échelle et localement rigide de polymères nématiques en chaîne.

4) Perspectives

Rhéologie non linéaire.

Un logiciel de communication avec le rhéomètre à contrainte imposée(Carrimed) vient d'être développé (fréquence d'acquisition de 500 Hz). Il permet de mesurer la réponse à des contraintes variant en fonction du temps de façon quelconque en particulier pour les régimes transitoires. Des manipulations préliminaires sur des polymères lyotropes (effectuée à Orsay L.P.S. par l'un d'entre nous) montrent l'importance de telles mesures sur les produits à rhéologie très non linéaires. Les mesures d'évolution de modules élastiques en fonction de l'histoire de l'écoulement devraient permettre de déduire des propriétés structurales nouvelles, alors que les techniques classiques ne permettent pas de dissocier les propriétés structurales et les contraintes. Nous comptons utiliser cette technique sur les polymères en phase lyotrope, ainsi que sur les gels physiques.

Mélanges de polymères.

A partir des concepts développés sur la viscoélasticité des émulsions et les instabilités de forme d'inclusions déformées, on envisage d'étudier l'évolution de la morphologie d'un mélange biphasique au cours d'un écoulement dont la cinématique est bien contrôlée (cisaillement simple et élongation uniaxiale).

II - PROPRIETES MECANIQUES DES SOLIDES

1) Mécanismes de la rupture

a) La mécanique de la rupture est l'objet de recherches dans le laboratoire pour son usage en tant qu' outil de mesure de la ténacité des polymères très résilients. Dans ce cas, les mesures simples de résistance à la rupture K_{1c} ne sont plus valides, et on développe des méthodes de mesure de J_{1c} ou de courbe R. Une participation aux travaux du Groupe Européen de la Fracture (EGF) garantit notre niveau en ce domaine.

b) Les grandes déformations et les mécanismes moléculaires (craquelure, cisaillement) au sommet des fissures dans les homopolymères amorphes (PMMA, PS, PC, PVC) sont étudiés de manière approfondie, notamment par la technique d'observation de la propagation des fissures en microscopie interférométrique[2573,2680]. Il s'agit d'utiliser le petit volume de matière fortement déformé au sommet de la fissure dans la craquelure ou la bande de cisaillement pour étudier les réponses moléculaires aux grandes déformations. Le contenu de cette recherche menée dans le laboratoire depuis une dizaine d'années a été largement publié et décrit dans les rapports d'activité précédants de l'ICS. Ce type d'étude fondamentale prend en ce moment un nouvel essor avec l'utilisation de macromolécules plus complexes tels les RPI [réseaux polymères interpénétrés poly(méthylméthacrylate)-poly(uréthannes)] et les copolymères statistiques poly(méthylméthacrylate-styrène) dans le cadre d'un GRECO. Il s'agit d'évaluer l'importance de la structure chimique de la macromolécule d'un polymère amorphe sur ses propriétés mécaniques de rupture.

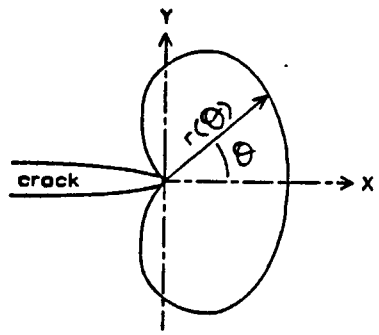
2) Endommagements dans les mélanges

a) Les endommagements dans les mélanges de polymères[2680] sont étudiés dans le cas des polymères choc, constitués d'une matrice amorphe contenant des nodules élastomères : il s'agit d'un cas simple de mélanges de polymères. Des matériaux choc modèles (matrice PMMA ou PS avec de très faibles concentrations croissantes de nodules élastomère) ont été mis au point. Les mécanismes d'endommagement ont pu être identifiés et modélisés en termes de craquelures et cisaillement de la matrice, en fonction de la structure interne des nodules et de celle de l'interface nodule-matrice. Une méthode de comparaison des cartes de champs de contrainte calculés dans l'éprouvette et des cartes des endommagements mesurés (approche "locale" et "globale") a été introduite à cette occasion. Cette méthode, relativement classique en métallurgie, est particulièrement bien adaptée à l'étude des endommagements dans les mélanges de polymères. Notre technique interférométrique est utilisée comme à l'accoutumée en temps réel pendant la propagation de la fissure, et la technique de microscopie électronique à balayage est utilisée pour l'observation "post mortem" des endommagements sur les surfaces de fracture, et au coeur du matériau, au moyen de clivages à basse température coupant la zone endommagée perpendiculairement à la fissure. Ce travail fait l'objet d'une thèse soutenue en juin 90.

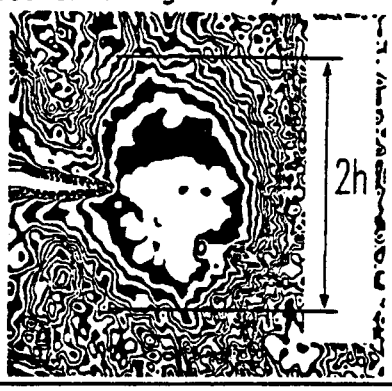
ENCADRE N° 3 ENDOMMAGEMENT ET RUPTURE DES POLYMERES CHOC

ZONE D'ENDOMMAGEMENT AU SOMMET D'UNE FISSURE DANS UN POLYMERE RENFORCE PAR DES NODULES ELASTOMERES

Modélisation analytique (limite de l'endommagement)

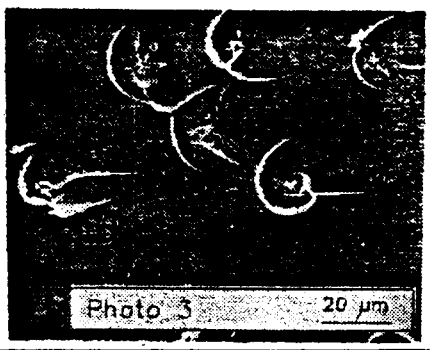


Mesure expérimentale (iso-endommagements)

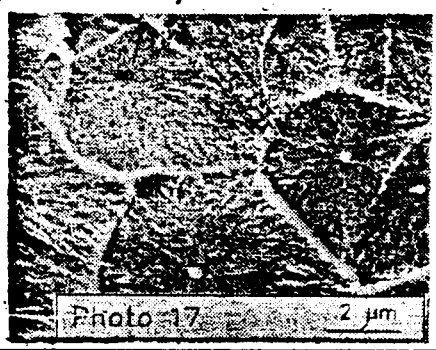


SURFACES DE RUPTURE DANS UN POLYMERE MODELE CONTENANT UNE TRES PETITE QUANTITE DE NODULES RENFORCANTS.

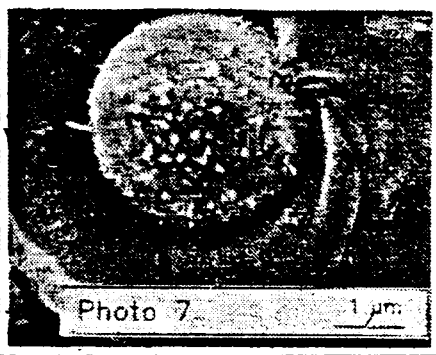
Gros nodules a inclusions multiples.(petites lèvres de cisaillement en forme de virgules)



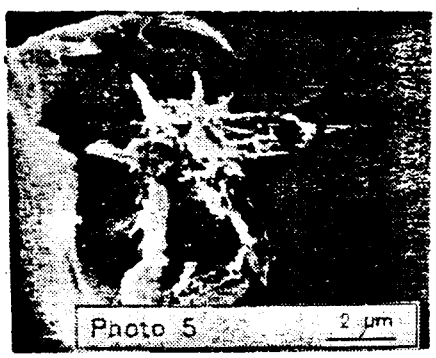
Petits nodules homogènes "core-shell".(craquelures se rejoignant, montrant les lieux géométriques de jointoiement)



Nodule peu adhérant à la matrice, décollé par le passage de la fissure.



Nodule bien adhérent à la matrice, explosé par le passage de la fissure.



b) L'imagerie appliquée à l'étude de la morphologie des mélanges pour l'étude quantitative des relations "morphologie-propriétés mécaniques" en est à son tout début dans notre institut. Elle est encore peu utilisée de manière fondamentale dans l'étude des mélanges de polymères. Il s'agit de faire le lien entre les recherches en morphologie mathématique (langage mathématique de description et d'analyse des images) et celles concernant la morphologie des mélanges de polymères telle que l'on peut la voir au microscope électronique par exemple. Une thèse vient de débuter sur ce thème dans le laboratoire (voir encadré n° 3).

3) Multimatériaux sandwiches

Ils sont étudiés dans deux cas pour des matériaux dont l'origine est industrielle[2603] :

- Les multicouches verre-polyurethanne (origine: les lentilles composites), les sandwiches verre-epoxy et métal-epoxy (origine: les inserts). L'objectif est de mesurer et de modéliser les contraintes internes dans ces assemblages, de prévoir leur rupture. Ce travail a fait l'objet d'une thèse soutenue en novembre 89.

- Les sandwiches métal-polymère-métal (origine: sandwiches métalliques amortissants acoustiques). Ici l'objectif est de prévoir la formabilité (emboutissage) et les capacités d'amortissement acoustique du complexe métal-polymère.

4) Evolution structurale des polymères solides

Une action de recherche avec la Société Gaz de France (GdF) sur "L'étude de l'évolution structurale dans le temps des polyéthylènes utilisés pour les tubes de distribution de gaz" a démarré fin 1988. Cette étude a donné lieu à l'attribution d'une bourse post-doctorale de deux ans, cofinancée par le CNRS et GdF. A l'aide de diverses méthodes physico-chimiques (DSC, densimétrie, annihilation de positons, essais de traction, dilatométrie sous torsion, diffraction de rayons X aux petits angles), nous essayons d'appliquer les concepts de vieillissement et rajeunissement physique pour discerner l'évolution structurale réversible et irréversible du polyéthylène. Dans ce cadre, nous avons établi un grand nombre de collaborations avec divers Laboratoires : Centre de Recherches Nucléaires à Strasbourg, Ecole Centrale et INSA à Lyon, Centre National d'Evaluation de la Photoprotection à Clermont-Ferrand, Ecole Polytechnique à Palaiseau, Centre de Recherches de SHELL à Louvain-la-Neuve (Belgique) et l'Université de Marburg (RFA). Un appareillage pour des essais sous pression cyclique de tubes a dernièrement été mis au point. Les résultats obtenus à ce jour vont dans le sens d'une meilleure compréhension du comportement à long terme des polyéthylènes étudiés. Le paramètre fondamental semble être l'épaisseur des lamelles cristallines : une plus grande épaisseur est accompagnée d'une amélioration de la tenue mécanique à long terme. Sous réserve de l'accord de GdF, nous espérons publier ces résultats dans un proche avenir.

Par ailleurs, dans le cadre d'un GIS "Alliages", le Ministère de la Recherche et de la Technologie soutient financièrement (depuis 1989) une autre étude, concernant des mesures dilatométriques d'un "alliage" industriel, l'Orgalloy, constitué de polyamide et de polypropylène. La recherche (sujet d'étude d'un étudiant de seconde année EAHP) consiste à comparer la dilatation volumique isotherme du matériau sous déformation maximale à celle observée après retour à déformation nulle (dilatation résiduelle). La présence ou absence d'une recouvrance de ce volume résiduel peut renseigner sur une éventuelle décohésion du matériau. Une caractérisation de la qualité des agents d'interface utilisés dans les mélanges sera donc envisageable. Les premiers résultats qualitatifs montrent que le comportement mécanique et volumique du mélange peut se déduire assez fidèlement des comportements des constituants, en tenant compte de leurs fractions volumiques. Ce fait semble prouver que l'agent d'interface joue son rôle d'une manière quasi parfaite. Une communication a été consacrée à ces premiers résultats.

C - Mise en oeuvre

(J.LADEVEZE, J.TERRISSE, C.LENFANT, D.HUILIER)

Le programme de recherche sur le mode de production des fibres optiques s'est poursuivi par la mise au point d'un réacteur de polymérisation dont les principales caractéristiques sont : un transfert thermique efficace pour des produits de viscosité compris entre 1 et 10^4 Pa.s et une puissance spécifique dissipée par cisaillement très faible. Ces deux caractéristiques permettent de contrôler des réactions de polymérisation d'une puissance de 3 à 4 Kw à 140°C.

Le réacteur peut fonctionner en mode batch ou continu sous certaines réserves. Dans la perspective d'un transfert sur un site industriel, une complète automatisation de l'ensemble du process est en cours : elle permet de s'affranchir de toute action sur la préparation du monomère et assure pour les différents modes de fonctionnement les régulations nécessaires au contrôle des masses moléculaires et des rendements.

Depuis Janvier 90, l'ensemble de l'installation a été reconditionnée pour permettre une production automatique de 10 à 15 kg/h de PMMA sur 24 h. avec l'assistance d'une seule personne par poste.

En dehors de cette activité aucun contrat public n'a été obtenu par l'équipe de mise en oeuvre qui voit la contribution publique dans son activité chuter à moins de 5 % hors salaires soit environ 20 % salaires compris.

Les autres activités de recherches sont liées aux nombreux sujets et projets de fin d'étude des élèves de plasturgie : ils portent sur la construction de moule, la mise au point de compositions du type béton de résine, à la fabrication d'implants capillaires...

La récente nomination du Professeur J. LADEVEZE va permettre au groupe d'étoffer la partie calcul numérique et d'effectuer des modélisations d'écoulements et du compactage dans les moules.

Addendum à la liste de publication

(a) **R. MULLER, C. PICOT, Y.H. ZANG et D. FROELICH**, "Polymer chain conformation in the melt during steady elongational flow as measured by SANS. Temporary network model" Macromolecules, 23, 2577 (1990)

(b) **J.F. PALIERNE**, "Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension", soumis à Rheologica Acta

(c) **D. GRAEBLING, D. FROELICH et R. MULLER**," Viscoelastic properties of polydimethylsiloxane-polyoxyethylene blends in the melt-emulsion model" J. Rheol. 33, 1283-1291 (1989)

(d) **D. GRAEBLING et R. MULLER**, "Rheological behavior of polydimethylsiloxane/polyoxyethylene blends in the melt-emulsion model of two viscoelastic liquids" J. Rheol. 34 (1990) sous presse

ACTIVITES DES SERVICES COMMUNS

A - ANALYSE

M. KEYSER
(E . KRAEMINGER)

M.F. PEGUET
R. ROTH

Après deux départs simultanés en juillet 1988, l'un à la retraite et l'autre en congé de maladie " longue durée", le service "Analyse" est actuellement déficitaire en personnel.

Pour pouvoir honorer le maximum de demandes d'analyses dans les meilleurs délais, l'équipe met l'accent essentiellement sur les analyses de routine.

Les mises au point ou études analytiques importantes, ainsi que les investigations sur des produits manufacturés en matière plastique provenant de l'extérieur du laboratoire sont actuellement suspendues.

I - ANALYSE (Mme PEGUET, MM. KEYSER, ROTH R.)

1) Analyse élémentaire organique CHON

2 527 analyses de carbone, d'hydrogène et d'azote
944 analyses d'oxygène

2) Analyse élémentaire des halogènes, du soufre et du phosphore

543 analyses d'halogènes
487 analyses de soufre
58 analyses de phosphore

3) Analyse chimique ou gravimétrique de métaux et de métalloïdes autres que ceux déjà cités

392 dosages de métaux et de métalloïdes

4) Groupements fonctionnels et dosage de l'eau selon Karl Fischer

651 dosages de divers groupements fonctionnels ont été réalisés

Soient au total 10 656 éléments et groupes fonctionnels dosés sur un ensemble de 3 182 échantillons.

II - SOUFFLAGE DE VERRE (M. BAUERLE, Atelier Central GLSC)

Le fonctionnement de l'atelier de soufflage continue à être assuré par M. BAUERLE, détaché à l'ICS par l'atelier central de Cronenbourg pendant deux jours par quinzaine. Il permet la réalisation sur place, de nombreux travaux de réparation.

B - Informatique et Electronique

J.M. DINCKEL
A. HELLEBOID
A. HALBWACHS
J. ISS
F. WOEHL

I - INFORMATIQUE (A. HELLEBOID)

La nécessité d'une informatique centralisée dans le laboratoire nous a conduits à l'acquisition d'un ordinateur central et à l'installation d'un réseau. De plus la gestion financière du laboratoire a été informatisée.

1) Mise en place d'un équipement informatique centralisé

L'ordinateur central devait à la fois permettre le calcul scientifique et la gestion de périphériques à usage commun. Le choix du système d'exploitation s'est porté sur UNIX, système de plus en plus utilisé dans le monde de la recherche, existant sur des machines de notre environnement (PC-AT et bientôt IBM 3090 du centre de calcul) et sur un Hewlett-Packard 9000/340 du laboratoire.

L'ensemble de ces considérations nous a amené à acquérir un HP 9000/835.

2) Installation du réseau

Le réseau local est construit selon la norme ISO 802.3 de type ethernet pour être compatible avec le réseau OSIRIS de l'ULP. Pour notre parc de machines hérérogènes, le protocole utilisé est le protocole TCP/IP qui existe pour toutes les machines (sous UNIX, VMS, MS-DOS...), et NFS permet le partage des disques.

3) Installation d'un logiciel de gestion financière

Le logiciel de gestion Siglabo fourni par le CNRS a été mis en place. Ce logiciel étant pour l'instant mono-utilisateur, une banque de données communes a été créée sur le miniordinateur, accessible aux différents utilisateurs par le réseau ethernet.

II - ELECTRONIQUE (J.M. DINCKEL, A. HALBWACHS, J. ISS, F. WOEHL)

L'activité du service a été partagée entre l'installation d'un réseau ethernet 802.3, l'équipement d'un local informatique, l'étude et la réalisation de montages électroniques de mise en ligne de systèmes d'acquisition de données, la maintenance des appareils scientifiques du laboratoire et l'encadrement de stagiaires.

1) Installation d'un réseau ethernet 802.3

La figure ci-dessous présente le schéma logique simplifié de la topologie adoptée. L'ensemble du laboratoire a été précâblé sur des médias coaxiaux "câble jaune" et Thin lan. Le câblage ainsi réalisé, permet de disposer de 80 prises individuelles, donnant accès au réseau, réparties dans l'ensemble du laboratoire.

Par ailleurs, le réseau est prévu pour être connecté prochainement au réseau OSIRIS de l'Université Louis Pasteur.

2) Instrumentation

- Appareil d'électrophorèse en champ pulsé par biréfringence.

La sensibilité du système de mesure de la diffraction du faisceau laser a été améliorée en réalisant un capteur optoélectronique linéaire à hautes performances. L'adjonction d'un module d'interface de commutation 6 voies +/- 250 Volts permet le pilotage du champ à partir du microordinateur.

- Cinétique d'adsorbtion en flux continu dans un tube

Pour cette expérience nous avons réalisé un interface pousse-seringue, une commande d'électrovanne et une acquisition de données IEEE.

3) Maintenance

La part de temps consacrée à la maintenance des appareils (180 dépannages) est de plus en plus lourde (vieillissement du matériel).

4) Encadrement de stagiaires

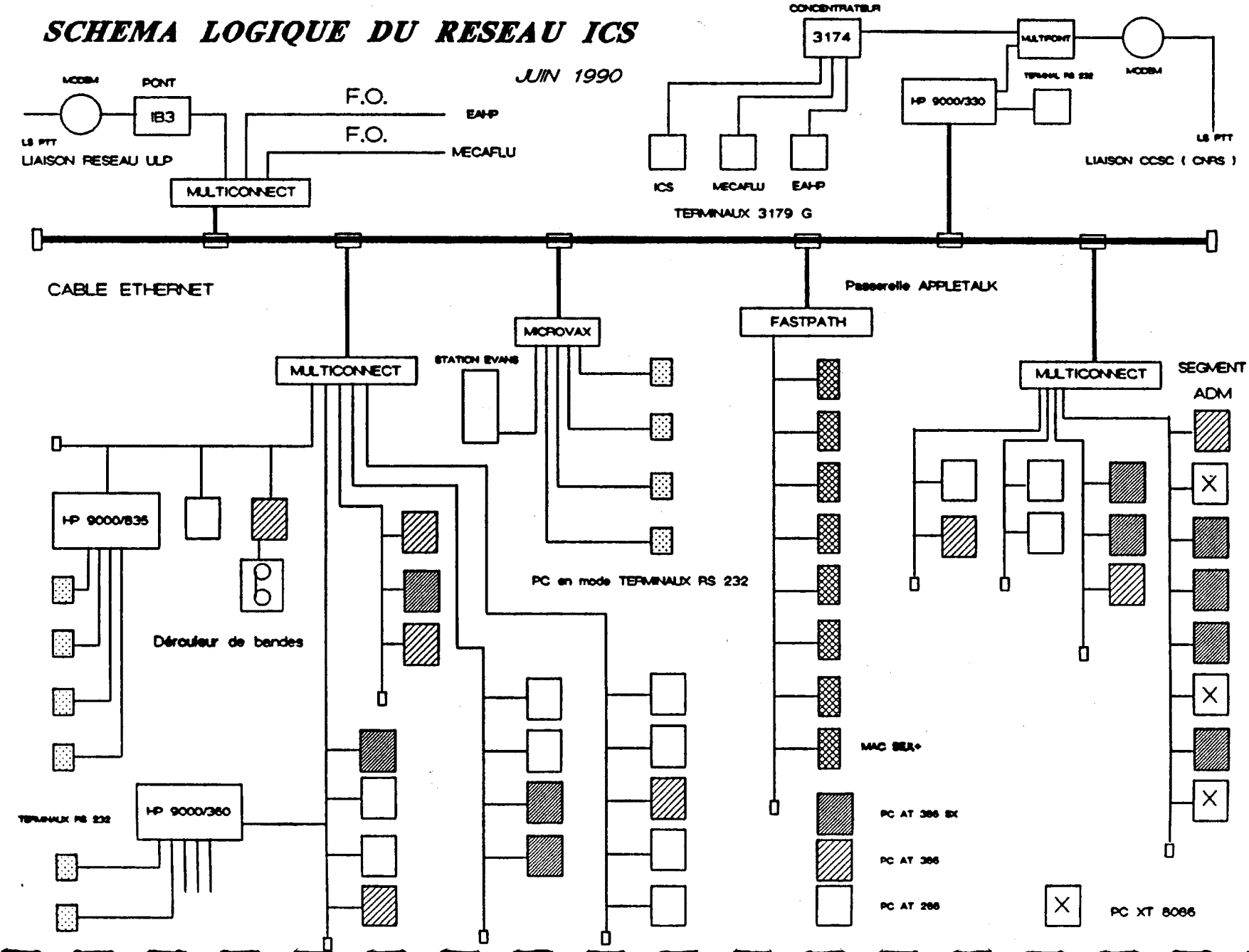
Trois élèves du Centre d'Etudes Supérieures de Technologies ORT de Strasbourg, N. Lévy, F. Grossmann, P. Korpel, ont réalisé un interface de commande de moteur pas à pas s'insérant dans un ensemble de mesure du module de compressibilité d'une éprouvette test de polymère.

R. Dubal de l'IUT de Mulhouse a remplacé un miniordinateur Computer Automation par un microordinateur Apricot 386 sur un appareil de mesure physique (T-Jump).

J.L. Wagner de l'IUT de Mulhouse a réalisé un détecteur de niveau optoélectronique pour une station de dilatométrie.

SCHEMA LOGIQUE DU RESEAU ICS

JUIN 1990



C - Atelier de Mécanique

R. BERSINGER, 1/2temps
G. EICHLER , 1/2temps
et longue maladie
A. FAUTH , 1/2temps
F. FINCK, resp.atelier
J.P. GABEL, 1/2temps
R. HECHT
G. MAENNEL
P. MARTIN, 1/2temps)

Le départ non compensé de 2 mécaniciens supplémentaires au cours des deux dernières années a complètement désorganisé l'atelier de mécanique. L'atelier central n'abrite plus que 2 mécaniciens plein temps et 2 à mi-temps, 1 mécanicien plein temps et 2 à mi-temps étant directement associés au travail des équipes. Les opérations de maintenance, modification, dépannage absorbent notre potentiel, au détriment de la réalisation de nouveaux appareillages d'une certaine envergure. C'est une situation préoccupante dans la mesure où elle est peu motivante pour les mécaniciens, et où elle inhibe largement l'engagement de chercheurs dans des réalisations instrumentales dont les délais de réalisation deviennent parfaitement prohibitifs.

ACTIONS DE FORMATION

A - FORMATION

I - DEA

Le laboratoire accueille chaque année au DEA "Physico Chimie des Matériaux Macromoléculaires"

- environ 12 étudiants dans l'option fondamentale
- environ 15 étudiants dans l'option applications industrielles

qui font partie du cursus de l'EAHP. Le premier semestre fonctionne en tronc commun. La finalité de la formation d'ingénieur de l'EAHP conduit à ce que la majorité des stages de DEA et des projets de 2ème année de ces étudiants s'effectue dans le groupe "Elaboration et Mise en Oeuvre". Cependant un nombre croissant de stages et de projets s'effectue dans d'autres groupes de l'ICS. Les projets, financés par l'industrie, permettent parfois l'exploration de sujets industriels complexes, servant à dégager une approche plus scientifique des problèmes pouvant conduire à un sujet de thèse.

Le laboratoire accueille également quelques stagiaires d'autres DEA :

- Chimie Physique
- Physique de la matière et des matériaux

II - THESES

12 à 15 thèses sont entreprises chaque année à l'ICS. Sur la base de 4 à 5 bourses MRT attribuées au DEA, et de 4 à 5 boursiers étrangers, 4 à 5 thèses bénéficient chaque année d'un financement industriel direct ou par le biais de BDI et de CIFRE. Actuellement, c'est le nombre de bourses, mais également la place qui limite notre capacité d'accueil.

33 thèses ont été soutenues depuis Mai 1988 :

DOCTORAT D'ETAT ès SCIENCES PHYSIQUES

M. René MULLER (7.7.88) :
"Comportement rhéologique et mesures d'orientation moléculaire de polymères à l'état fondu dans un écoulement élongationnel simple"

M. Philippe TUREK (28.11.89) :
"Propriétés électriques et magnétiques du radical de la phtalocyanine de lithium"

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG I

M. Philippe TRIJASSON (11.5.88) :
"Synthèse et caractérisation de nouveaux polymères hydrorétenteurs"

M. Noureddine JALAL (28.6.88) :
"Etude des agrégats formés par neutralisation des chaînes monocarboxylés : par différence aux petits angles des neutrons et des rayons X"

M. Denis DUFOUR (29.6.88) :
"Technique d'assemblage de deux pièces en polyéthylène : modélisation d'un processus de soudage par réticulation du plan de joint"

Mlle Anne-Christine JEAN-CHRONBERG (1.7.88) :
"Aspects structuraux et cinétiques de l'adsorption des polyélectrolytes à l'interface solide-liquide"

M. Albert JOHNER (5.7.88) :
"Approches microscopique et macroscopique de la réflectivité d'interfaces"

M. Amane JADA (6.7.88) :
"Etude de la structure et de la dynamique de microémulsions eau dans huile"

Mlle Pascale BUCHERT (11.7.88) :
"Polymérisation d'un monomère cationique, le chlorure de méthacryloxyéthyltriméthylammonium, en microémulsion inverse : formulation, caractérisation et comportement rhéologique des microlatex formés"

M. Ramine RAHBARI (13.7.88) :
"Interactions entre les copolymères acrylamide-acide acrylique et l'aluminium"

M. Redouane BORSALI (20.10.88) :
"Etude théorique du comportement dynamique des mélanges ternaires de polymère en solution. Etude expérimentale par spectroscopie Rayleigh quasi élastique"

M. Mohamed MOUSTAMSIK-BILLAH (20.12.88) :
"Etude d'un matériau thermostable polyamide-imide. Synthèse et caractérisation - relation : structure/propriétés"

M. Eric-Jack GERARD (21.12.88) :
"Synthèse, caractérisation et comportement de polyuréthannes hydrophiles. Etude du mécanisme de la polycondensation réticulante"

Mme Thi Thanh Thuy TRAN épouse THAM (18.1.89) :
"Synthèse d'un support pour la chromatographie d'affinité des protéines : greffage du poly(méthacrylate de glycidyle) sur un gel microporeux de poly(styrene co-divinylbenzène)"

M. Serge LOREK (16.2.89) :
"Etude de la modification de copolymères d'oléfines par des réactions d'échange et de condensation en milieu fondu"

M. Francis IGNATIOUS (8.3.89) :
"Insertion de cations organiques dans le polyacétylène par voie chimique"

M. Hugues ALGLAVE (23.3.89) :
"Cinétique chimique et cinétique rhéologique des systèmes polyesters insaturés styrène"

M. Ghouti MEDJAHDI (30.3.89) :
"Etudes des solutions de polyacrylamide et de copolymères acrylamide-acide acrylique"

M. Bertrand FILLON (24.4.89) :
"Germination provoquée des polymères : cas du polypropylène isotactique"

M. Abderrahim LOUAI (28.4.89) :
"Etudes des propriétés thermodynamiques et du pouvoir refroidissant des solutions aqueuses de polymères utilisées comme fluides de trempe des alliages métalliques"

Mlle Margot CLAUSS (26.6.89) :
"Synthèse par polycondensation anionique et caractérisation de polyacrylates et de polyméthacrylates polysulfure"

M. BINANA-LIMBELE (29.6.89) :
"Contribution à l'étude des amphiphiles en solution aqueuse par les méthodes de fluorescence"

M. Reghunadhan NAIR (4.7.89) :
"Synthèses de polymères fonctionnels et de copolymères séquencés par voie radicalaire"

M. Pascal SPERRY (10.7.89) :
"Synthèse et étude de nouveaux réseaux à forte densité de réticulation perméables à l'oxygène. Application aux lentilles de contact"

Mme Maria-Telma GOMES-FREIRE SCHANZ (8.9.89) :
"Synthèse et caractérisation de nouveaux (co)polymères à base de monomères carbonates de vinyle et acrylates"

M. Marc KLEIN (29.9.89) :
"Etude de la structure moléculaire des gels thermoréversibles de polystyrène : rôle du solvant"

M. Xing-Fu ZHONG (5.10.89) :
"Synthèse et études de copolymères séquencés polystyrène-polyparaphénylène"

Mlle Tami EL OURIAGHLI (6.10.89) :
"Etude des interactions scléroglucane - tensioactifs non ioniques"

M. Marc FEUILLAS (20.10.89) :
"Synthèse de nouvelles amines à encombrement stérique (A.E.S.) et évaluation de leurs performances comme stabilisants de polymères"

M. Mostafa ABOULFARAJ (27.11.89) :
"Etude des contraintes résiduelles dans les matériaux composites multicouches"

M. Mohamed Tahar TABKA (27.3.90) :
"Réseaux polymères interpénétrés in situ simultanés : cinétique de formation et propriétés"

M. Guo Hua HU (28.3.90) :
"Etude des réactions d'échange des copolymères d'esters acryliques et vinyliques à l'état fondu"

M. Pierre CHAFFANJON (11.5.90) :
"Optimisation de l'atténuation et de la dispersion des fibres optiques polymères par l'utilisation de matériaux deutériés et par la réalisation de préformés à gradient d'indice"

III - STAGIAIRES

Le laboratoire est fortement sollicité pour l'accueil de stagiaires en cours ou en fin de formation universitaire. Nous accueillons en moyenne par an :
- 3 à 4 stagiaires IUT (Electronique et Chimie)
- 3 groupes de 2 étudiants du Magistère "Matériaux" qui effectuent des T.P. sur 6 semaines (RPE, Microscopie électronique, Rhéologie)
- des étudiants de maîtrise pour un stage pratique ou des sujets de mémoire

IV - PARTICIPATION A DES ENSEIGNEMENTS ET A DES ACTIONS DE FORMATION

Indépendemment des enseignants appartenant au département de Physique, au département de Chimie ou à l'EAHP, plusieurs chercheurs assurent des enseignements à l'ULP :

- au Magistère Matériaux (J.J. ANDRE, J.M. CATALA)
- au DEA de Physique de la Matière condensée et des Matériaux (J.J. ANDRE)
- au DEA de Chimie Physique (J.J. ANDRE, F. CANDAU, R. VAROQUI, R.ZANA)
- en 3ème année de l'Ecole de Chimie (P. REMPP)

Le laboratoire n'a pas organisé au cours des deux dernières années de session formalisée de formation permanente. Il accueille par contre pour des formations personnalisées des ingénieurs et techniciens de l'industrie ou organise des formations "à domicile" (TOTAL). Des chercheurs du laboratoire sont par contre impliqués dans les formations permanentes organisées par l'Administration Déléguée dans le domaine de la microinformatique et du traitement de texte.

RELATIONS INDUSTRIELLES ET VALORISATION

B - RELATIONS INDUSTRIELLES - VALORISATION

I - CONTRATS

L'ICS bénéficie chaque année d'une trentaine de contrats avec de grands groupes chimiques français et étrangers, avec de grands organismes semi-publics et avec des moyennes industries françaises. Ces contrats s'accompagnent dans de nombreux cas d'une bourse de thèse. Nous donnons ci-dessous les noms de nos contractants pour la période 88-90 sans donner dans ce rapport le titre détaillé pour des raisons de confidentialité évidentes. Cette liste ne comprend pas les "Conventions de Recherche" couvrant les projets des élèves de 2ème année de l'EAHP ou des élèves de 3ème année de la filière Plasturgie ENSAIS-EAHP. Une partie d'entre elles sont conclues avec des entreprises de la Région Alsace.

ATOCHEM	Mise en oeuvre des logiciels Biosym
	Alliages de polymères semi-cristallin
CEA	Matériaux moléculaires radicalaires
CEE	Mécanique statistique des polymères
CFP	Polyacrylamides partiellement hydrolisés
CNET	Nouveaux composés organisés pour l'optoélectronique
DRET "Jeune Chercheur"	Préparation et caractérisation de films minces
ELI LILLY FRANCE	Phénomènes d'adsorption des polymères aux surfaces metalliques
GAZ DE FRANCE	L'évolution structurale des P.E.
HOSPAL	Modulation des propriétés de perméabilité et de biocompatibilité des membranes et/ou fibres creuses
INSERM	Application de la réflectométrie à deux processus interfaciaux d'intérêt biologique
IFP	Coupes minces de polymères
ITF	Physico-chimie des plasmas : application aux matériaux textiles
MONSANTO	Additifs macromoléculaires
MRT	Matériaux moléculaires pour l'électronique
NORSOLOR-ORKEM	Polymères multiséquencés et téléchéliques à l'aide des iniferster
	Polymérisation en microémulsion inverse
	Synthèse et caractérisation de copolymères séquencés par voie radicalaire
	Etude du comportement en solution aqueuse des polyuréthanes oxyéthylénés
ONERA	Réseaux époxy
RHOM & HAAS	Caractérisation de polymères
RHONE POULENC	Thermodynamique des mélanges de polymères
	Copolymères blocs séquencés par la voie "Iniferter"
RHONE POULENC CHIMIE	Copolymères séquencés par voie iniferters
	Copolymérisation de monomères tensioactifs
Rh.P.INTERSERVICES	Molécules originales à propriétés optiques non linéaires
	Copolymères séquencés et greffés à séquences PDMS et séquences cristallines ou vitreuses
ROQUETTE	Détermination des masses moléculaires de polysaccharides
	Détermination des masses moléculaires des hydroxyéthylamidons (HEA)
SAINT-GOBAIN RECH.	Utilisation des plasmas pour la modification de la surface du verre
THOMSON	Couches de polymères épitaxiées
TRW-CARR	Dégradation thermique de matériaux polymères

II - LISTE DES BREVETS

"Préparation de microlatex inverses utilisables comme adjuvants de flottation et de drainage ainsi que pour l'absorption et la rétention de fluides aqueux"
F. CANDAU, P. BUCHERT
Br.Fr. (Norsolor) n° 87-08-925 (24 juin 1987) n° publ. intern. W088/10274 (29 Décembre 1988)

"Procédé d'épuration des eaux"
F. CANDAU, P. BUCHERT, M. ESCH
Br.Fr. n° 88-17-306 (28 décembre 1988), (Norsolor-ORKEM) : Demande étendue en Europe, USA, Canada, Japon

"Nouveaux disulfures de thiurame à fonctions phosphate ou phosphonate, leur préparation et leur utilisation dans la fabrication de polymères vinyliques ignifugeants"
G. CLOUET, C.P. REGHUNADHAN NAIR
Brevet français : Fr. 2,630,108 (Avril 1988)

"Poly(thiurame disulfures), leur préparation et leur utilisation dans la polymérisation des monomères vinyliques"
G. CLOUET, C.P. REGHUNADHAN NAIR
Brevet français : Fr. 2,630,120 (Avril 1988)

"Nouveaux disulfures de thiurame, leur préparation et leur utilisation dans la polymérisation de monomères vinyliques"
G. CLOUET, C.P. REGHUNADHAN NAIR
Brevet français : 88.05178 (18 Avril 1988)

"Nouveaux disulfures de thiurame à groupements phosphorés, leur préparation et leur utilisation dans la fabrication de polymères vinyliques ignifugeants"
G. CLOUET, C.P. REGHUNADHAN NAIR
Brevet européen : EP. 0338-918 (Avril 1989)
12 Pays: AT-BE-CH-DE-ES-FR-GB-GR-IT-LI-LU-NL-SE

"Nouveaux disulfures de thiurame à groupements phosphorés, leur préparation et leur utilisation dans la fabrication de polymères vinyliques ignifugeants"
G. CLOUET, C.P. REGHUNADHAN NAIR
Brevet canadien : 597-120

"Nouveaux disulfures de thiurame à groupements phosphorés, leur préparation et leur utilisation dans la fabrication de polymères vinyliques ignifugeants"
G. CLOUET, C.P. REGHUNADHAN NAIR
Brevet U.S.A., Corée du Sud, Japon : N° PCT-Fr-89-00172

"Poly(thiurame disulfures), leur préparation et leur utilisation dans la polymérisation des monomères vinyliques"
G. CLOUET, C.P. REGHUNADHAN NAIR
Brevet européen : EP. 89-401079.2 (Avril 1989)
12 Pays: AT-BE-CH-DE-ES-FR-GB-GR-IT-LI-LU-NL-SE

"Poly(thiurame disulfures), leur préparation et leur utilisation dans la polymérisation des monomères vinyliques"
G. CLOUET, C.P. REGHUNADHAN NAIR
Brevet canadien : 597-013 (Avril 1989)

"Poly(thiuram disulfide), their application and their use in the polymerization of vinyl monomers"
G. CLOUET, C.P. REGHUNADHAN NAIR
Brevet US : 340-193 (Avril 1989)

"Poly(thiuram disulfide), their application and their use in the polymerization of vinyl monomers"
G. CLOUET, C.P. REGHUNADHAN NAIR
Brevet Japon : 99-390/89 (Avril 1989)

"Poly(thiuram disulfide), their application and their use in the polymerization of vinyl monomers"
G. CLOUET, C.P. REGHUNADHAN NAIR
Brevet Corée du Sud : 5178-89 (Avril 1989)

"Copolymère séquencé polyorganosiloxane/disulfure de thiurame, sa préparation dans la préparation de monomères vinyliques.
G. CLOUET
Brevet français : 89.05178 (13 Avril 1989)

"Nouveau procédé de polymérisation du méthacrylate de méthyle"
G. CLOUET, P. CORPART
Brevet français : 89.11182 (23 Août 1989)

"Polymères à groupements disulfure de thiurame et leur préparation"
G. CLOUET
Brevet français : 89.12061 (14 Septembre 1989)

"Disulfure de thiurame greffé polydiorganosiloxane et son utilisation lors de la polymérisation radicalaire de monomères vinyliques"
G. CLOUET
Brevet français : 89.13056 (2 Octobre 1989)

"Nouveaux disulfures de thiurame à groupements époxy, leur préparation, et leur utilisation dans la fabrication de polymères vinyliques fonctionnels"
G. CLOUET
Brevet français : 89.13688 (19 Octobre 1989)

"Polyuréthanes comportant des séquences vinyliques et leurs procédés de fabrication "
G. CLOUET
Brevet français : 89.13705 (19 Octobre 1989)

"Polymères à fonctions disulfure de thiurame pendantes, leur fabrication et leur application à la fabrication de copolymères greffés"
G. CLOUET
Brevet français : 89.13706 (19 Octobre 1989)

"Nouveaux disulfures de thiurame à groupements époxy, leur préparation, et leur utilisation dans la fabrication de polymères vinyliques fonctionnels"
G. CLOUET
Brevet français : 89.13688 (19 Octobre 1989)

"Polyuréthane comportant des séquences vinyliques et leurs procédés de fabrication"
G. CLOUET
Brevet français : 89.13705 (19 Octobre 1989)

"Polymères à fonctions disulfure de thiurame pendantes, leur fabrication et leur application à la fabrication de copolymères greffés"
G. CLOUET
Brevet français : 89.13706 (19 Octobre 1989)

"Copolymère séquencé polydiorganosiloxane/disulfure de thiurame, sa préparation et son utilisation dans la polymérisation de monomères vinyliques"
G. CLOUET
EP 90420184.5 (11.4.90)

"Composition de polymères transparents pour lentilles de contact de type rigide, perméable à l'oxygène"
G. FRIEDMANN, J. BROSSAS, P. SPERRY (Sté Essilor Intern.)
89 00 593 (19.1.89) extension USA n° 07/467, 401

"Procédé de réticulation de copolymères éthylène-esters acryliques"
Brevet français déposé le 16.3.89
M. HERT, M. LAMBLA

"Procédé pour l'obtention de polyamides-imides semi-ordonnés"
Brevet français déposé le 20.12.89
M. LAMBLA, P. MICHAUD

"Nouveaux composés à motif tetramethylpiperidynile"
L. CARETTE, J.M. FEUILLAS, M. GAY et J. MARCHAL
FR 89 14385 du 27.10.89

"Réseaux polymères semi-interpénétrés greffés, leur procédé de préparation et leur application à l'obtention d'articles industriels"
G. MEYER, P. TORDJEMAN, J.M. WIDMAIER (Norsolor, S.A.)
FR n° 88 15658 (30.11.88)

RELATIONS ET COLLABORATIONS SCIENTIFIQUES

C - RELATIONS ET COLLABORATIONS SCIENTIFIQUES

La collaboration entre laboratoires français au sein de GRECO, GS, GDR.., entre laboratoires français et étrangers au titre de conventions signées par l'Université et le CNRS, les contrats européens, le courant d'échanges lors de colloques à l'étranger, le programme de séminaires constituent de bons indicateurs de la place du laboratoire dans la Communauté Internationale. Nous avons renoncé à faire une liste exhaustive de toutes les missions et invitations de chercheurs du laboratoire (environ 600 dont 100 à l'étranger pour la période couverte par ce rapport) pour ne garder que quelques indicateurs.

I - RELATIONS INTERNATIONALES

L'ICS possède une série de conventions particulières avec une série de laboratoires étrangers avec lesquels s'effectuent des échanges de chercheurs en particulier.

Bien que non formalisés (depuis l'arrêt du PICS) les relations avec les deux instituts de Mayence (MPI für Polymerforschung) et de Fribourg sont régulières. Un colloque régional MAKRO Regio organisé par les Universités de Bâle, Fribourg, Mulhouse et Strasbourg précède désormais le Symposium annuel de Fribourg. Il sera organisé à Strasbourg en 1991.

Le nombre de contrats européens est en train de croître. Aux deux contrats CODEST avec Prague et Tübingen s'ajoute un contrat Science avec Cambridge et 2 contrats BRITE-EURAM en cours de signature (polymères conducteurs, couches pyroélectriques).

Une convention NSF-CNRS a été obtenue dans le domaine des copolymères séquencés.

Ont effectué un séjour de longue durée à l'étranger au cours des deux dernières années :

H. BENOIT (Mayence)
Y. GNANOU (MIT)
P. LUTZ (Fribourg)
C. MARQUES (Cambridge)
P. SCHAAF (Los Angeles)
J.C. WITTMANN (Santa Barbara)

Nous avons accueilli sur poste "rose" ou sur des conventions d'échange

M. BELBACHIR (Université d'Oran, Algérie)
M. BENMOUNA (Université de Tlemcen, Algérie)
B. BERNSTEIN (Illinois Institute of Technology, Chicago, USA)
P. HIGGS (Cavendish Laboratory, Cambridge, Grande-Bretagne)
J.W. KLEIN (Syracuse University, puis actuellement Cornell Univ. Ithaca, USA)

II - REUNIONS INTERNATIONALES

- International Conference on advances in the stabilization and controlled degradation of polymers, Lucerne, Suisse, Mai 1988 (J.MARCHAL, G.MEYER, J.M. WIDMAIER)
- 1ST Annual International Conference on Crosslinked Polymers, Lucerne, Suisse, Mai/Juin 1988 (
- Réunion annuelle de l'ACS, Toronto, Canada) Juin 1988 (H.BENOIT, J.FRANCOIS)
- Polymer Crystals, Italie, Juin 1988 (B. LOTZ)
- International Conference on Sciences and Technology of Synthetic Metals, Santa Fe, New-Mexico, USA, Juin/Juillet 1988 (C.MATHIS,B.FRANCOIS, MOUSSAVI)
- Conference on Chemical and physical phenomena in the ageing of polymer, Prague, Tchécoslovaquie, Juillet 1988 (B. LOTZ)
- International Conference on Magnetism 1988 (ICM 88), Orsay, Juillet 1988, (P.PETIT, Ph.TUREK)
- 1er Simposio Latinoamericano de Polimeros, Porlamar, Venezuela, Juillet 1988 (J.M. WIDMAIER, G. MEYER)
- 32nd International Symposium on Macromolecules, Kyoto, Japon, Août 1988 (G.WEILL, E.FRANTA, L.REIBEL, G. et F.CLOUET, J.BROSSAS, N.REGHUNADAN)
- Symposium de la Division des Polymères de l'ACS sur la synthèse contrôlée des Macromolécules par voie anionique, Los Angeles, USA, Septembre 1988 (P.REMPP, J.BROSSAS, E.FRANTA, F.CANDAU)
- 9th Polymer Network Group Meeting ("Networks 88"), Freiburg, RFA, Septembre 1988 (F.SCHOSSELER, R.OESER, E.GERARD, J.BASTIDE, G.HILD, C.PICOT, Y.GNANOU, J.HERZ, J.M. WIDMAIER, G. MEYER)
- 20th Europhysics Conference on Macromolecules, Lausanne, Suisse, Septembre 1988, (B.LOTZ, R.SCHIRRER)
- Molecular basis of polymer network, Jülich, RFA, Octobre 1988 (C.PICOT, F.SCHOSSELER)
- Colloque S.I.S., Ottawa, Canada, Octobre 1988 (F.CANDAU)
- Paper Chemistry Symposium 1988, Stockholm, Suède, Sept/Oct. 1988 (R, VAROQUI)
- Réunion du Groupe Européen de la Rupture, Les Diablerets, Suisse, Octobre 1988 (R.SCHIRRER)
- International Symposium on Multiphase Macromolecular Systems (ACS) 14th Biennal Meeting, San Diego, USA, Novembre 1988 (A.THIERRY, Y. & Z. GALLOT)
- Gordon conference, Ventura, USA, Janvier 1989 (J.M.GUENET)
- International Symposium on the radiation chemistry of polymers, Tokyo, Japon, Mars 1989 (J.MARCHAL)
- 2ème Symposium Regio Macro, Bâle, Suisse, Mars 1989 (J.M. WIDMAIER, G.MEYER)
- Colloque annuel de Chimie Macromoléculaire, Freiburg, RFA, Mars 1989 (P.REMPP, J.HERZ)
- Microsymposium on radical polymerisation in heterog. systems, Smolenice, Tchécoslovaquie, Mars 1989
- Réunion annuelle ACS, Dallas, USA, Avril 1989 (E.FRANTA, L.REIBEL, Ph. TUREK, J.M. WIDMAIER, G. MEYER)
- 2ème Colloque international sur les copolymérisations en milieu dispersé, Lyon, Avril 1989 (M. LAMBLA, T. PITH)
- 5th Annual PPS meeting, Kyoto, Japon, Avril 1989, (M. LAMBLA)
- Rolduc Polymer Meetin, Rolduc, Pays-Bas, Avril/Mai 1989 (N.REGHUNADAN)

- 3ème Colloque polonais sur les polymères condensés, "Conducteurs organiques de basse dimensionnalité et des polymères électroactifs Czerniejewo, Pologne, Mai 1989 (C.MATHIS)
- Conference Internationale sur les progrès de la stabilisation et de la dégradation contrôlée des polymères, Lucerne, Suisse, Mai 1989 (J.MARCHAL)
- European Polymer Club, Leiden, Pays-Bas, Mai 1989 (F.SCHOSSELER, G.WEILL)
- Inauguration Max-Planck Institut für Polymerforschung, Mayence, RFA, Mai 1989 (G. WEILL)
- Réunion du Groupe Européen de la Rupture, Les Diablerets, Suisse, Mai 1989 (R.SCHIRRER)
- Congress on applications of new trends in colloid and surfactants science, Turin, Italie, Juin 1989 (J.F.PALIERNE, R.ZANA, F. CANDAU)
- 9th International symposium on cationic polymerization and related ionic processes, Strasbourg, Juin 1989 (E.FRANTA, L.REIBEL, P.REMPP, Y.GNANOU)
- 10ème Conference "ISMAR", Morzine, Juillet 1989 (J.J.ANDRE, G.WEILL)
- Colloque sur l'application de la RMN aux polymères, Prague, Tchécoslovaquie, Juillet 1989 (B.MEURER)
- 32nd Microsymposium on Polymer Blends, Prague, Tchécoslovaquie, Juillet 1989 (J.M. WIDMAIER, G. MEYER
- 3rd European Colloid and Interface Society Conference, Bâle, Suisse, Septembre 1989 (F.CANDAU, E.PEFFERKORN)
- 7th International Meeting on ferroelectricity (IMF), Sarrebrück, RFA, Septembre 1989 (M SCHWEYER)
- RAPRA intern. conference, Schawbury, Septembre 1989 (M. LAMBLA, J. DRUZ)
- Europhysics conference on Macromolecules physics/structure formation in polymersolutions, Louvain, Belgique, Septembre 1989 (P.LUTZ)
- International EPC Symposium, Boston, USA, Octobre 1989 (Z.GALLOT)
- Symposium "Polymers 89", Varna, Bulgarie, Octobre 1989 (J.BROSSAS)
- Kolloïd Tagung 1989, Bochum, RFA, Octobre 1989 (R.VAROQUI)
- 8ème Symposium H.F.Mark "Polymer Blends and Alloys, Vienne, Autriche, Octobre 1989 (G.WEILL)
- Rolduc PPS Reg. meeting, Rolduc, Pays-Bas, Novembre 1989 (M. LAMBLA)
- Intern. Conf. on Polymer Research by neutron scattering, The Taniguchi Conference,, Kyoto, Japon, Novembre 1989 (C. PICOT)
- 1989 Materials Research Society Fall Meeting, Boston, USA, Nov/Déc.1989 (F.CANDAU)
- Int. Conference on recent developments in polymer technologies, Bangkok, Thaïlande, Décembre 1989 (M. LAMBLA)
- 1st Pacific Polymer Conference, Honolulu, Hawaï, Décembre 1989 (F.CANDAU)
- Makromolekulares Kolloquim, Freiburg, RFA, Mars 1990 (R.SCHIRRER)
- Congrès sur les méthodes non traditionnelles de synthèse des polymères, Alma Ata, URSS, Mars/Avril 1990 (B.FRANCOIS, Ph.GRAMAIN)
- 6th annual PPS meeting, Nics, Avril 1990 (M. LAMBLA)
- 199th ACS National meeting, Boston, USA, Avril 1990 (J.F. JOANNY, E.FRANTA)
- 10th Polymer networks group meeting, Jerusalem, Israël, Mai 1990 (J.BASTIDE, G.HILD)
- 12th Annual International conference on advances in the stabilization and controlled degradation of polymers, Lucerne, Suisse, Mai 1990 (J.MARCHAL)
- 3ème conférence internationale "Swiss bonding", Zürich, Suisse, Mai 1990 (G.MEYER)
- Réunion du groupe européen de la rupture, Les Diablerets, Suisse, Mai 1990 (R. SCHIRRER)
- 1st new industrial chemistry and engineering (NICHE), Keystone, USA, Mai 1990 (M. LAMBLA)
- 10th EENC (European experimental NMR Conference), Veldhoven, Pays-Bas, Mai/Juin 1990 (B.MEURER)

III - COLLOQUES ET CONGRES ORGANISES PAR L'ICS

- NATO ASI on Polymer Colloïd (F. CANDAU 3 au 15.7.88)
- Polymères cationiques (E. FRANTA 5 au 9.6.89)
- Journées Club Emulsion (F. CANDAU 28.5.90)

IV - SEMINAIRES PRESENTES A L'ICS

Prof. R. ULLMAN, University of Michigan (USA) :
"Scattering methods for measuring small diffusion constants in polymer blends"

Prof. S.I. STUPP, University of Illinois (USA) :
"Molecular organization in liquid crystal polymers"

Dr. M. HIKOSAKA, Tokyo Metropolitan University (JAPON) :
"Extended chain crystals of PE produced under high pressure"

Prof. E.W. FISCHER, Max-Planck-Institut für Polymersforschung, Mainz (RFA):
"Dynamic light scattering studies of polymers and viscoelastic liquids near the glass transition Tg"

Dr. B. DREYFUS, CENG, Grenoble :
"Exposé sur son modèle d'interprétation des courbes de diffusion de neutrons par les ionomères"

Dr. K. DUSEK, Institute of Macromolecular Chemistry, Prague (TCHECOSLOVAQUIE) :
"Networks from telechelic polymers"

Prof. O. PTYTSYN, Institute of protein research Academy of Sciences of the USSR, Poustchino :
"Theory and prediction of protein structure"

Prof. G.H. FINDENEGG, Ruhr-Universität Bochum, (RFA) :
"Critical adsorption at the surface of a polymer solution. Analysis of ellipsometric data on the depletion layer near the critical solution point"

Prof. K.B. WAGENER, University of Florida, Gainesville (USA) :
"The possibilities for acyclic diene metathesis polymerization"

Prof. F.D. DE SCHRYVER, Université Catholique de Louvain (BELGIQUE) :
"Applications des techniques de fluorescence aux systèmes microhétérogènes"

M. J.P. COHEN-ADDAD, Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université J. Fourier de Grenoble :
"Vulcanisats, mélanges silice-siloxane. Gonflement, étirement et RMN des gels complexes"

M. C.M. MARQUES, E.N.S.L., Lyon :
"Adsorption de copolymères séquencés statistiques"

Dr. G.P. HELLMANN, D.K.I. (RFA) :
"Polymer chain diffusion in the glassy state"

Dr. P. HIGGS, University of Cambridge, Dept of Physics, Cavendish Labor. :
"Formation of gels and complexes stabilized by hydrogen bonds"

M. H. ARRIBART, SAINT-GOBAIN Recherche :
"Physico-chimie de la surface du verre et de l'interface verre/polymère. Applications aux problèmes d'adhésion et de mouillage"

M. R.E. PRUD'HOMME, Université Laval, Québec, (Canada) :
"Cristallisation et stéréocomplexation de polyesters linéaires"

M. G. GLÔCKNER, Dresden University of Technology, Department of Chemistry, (DDR) :
"Characterization of copolymers by chromatographic cross-fractionation"

M. R. JULLIEN, Laboratoire de Physique des Solides, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay :
"Les Fractales"

M. le Prof. BEN CHU, de Stony Brook, Department of Chemistry, State University of N.Y. (USA) :
"Branching kinetics of epoxy polymers"

M. le Prof. E. FRIBERG, Department of Chemistry, Clarkson University, Potsdam, New-York (USA) :
"The organization of stratum corneum lipids cosmetic implications"

M. le Prof. A. ABE, Department of Polymer Chemistry, Institute of Technology, Tokyo (Japon) :
"Conformational ordering of chain molecules in liquid crystals"

M. le Prof. Masaki HASEGAWA, Faculty of Engineering, University of Tokyo (Japon) :
"Cyclobutane polymers - Synthesis and properties"

M. J. GUILLOT, Laboratoire des Matériaux Organiques/CNRS, Vernaison :
"Transition vitreuse des copolymères statistiques relation avec la morphologie"

M. le Prof. R. HOCQUART, Faculté des Sciences de Metz :
"Biréfringence d'écoulement des solutions de polymères"

M. DOSIERE, Université de l'Etat à Mons (Belgique) :
"Cristallisation des polymères à partir de solution diluée"

M. le Prof. Y. TALMON, Technion(Israël) :
"Electron microscopy study of aqueous solutions of amphiphiles in the glass state"

Dr. M. ANTONIETTI, Institut für Physikalische Chemie, Univ. Mainz, RFA :
"Microgels-model systems for the cross-linked state"

M. M. DAOUD, Laboratoire Léon Brillouin de Saclay :
"Polymères branchés, gels et fractales"

M. J. HIRSCHINGER, Max-Planck Institut für Polymerforschung, Mainz, RFA :
"Dynamique moléculaire dans la phase cristalline du nylon 66 étudiée par RMN deuterium"

Dr. W. REED, Department of Physics, Tulane University, Nouvelle Orléans, USA : "Quelques problèmes et quelques résultats sur la biophysique macromoléculaire des glycosaminoglycans"

Dr. S. ZHANG, Physikalisches Institut, Universität Stuttgart (RFA) :
"Special pulse sequences for solid state and NMR"

Dr. D. HUNKELER, Mc Master University, Hamilton, Ontario, Canada :
"Preparation and characterization of supermolecular water-soluble polymers"

Mme C. WILLIAMS, Lure, Orsay :
"Etude structurale d'ionomères modèles"

Prof. J. BARTON, Polymer Institute, Centre for Chemical Research, Slovak Academy of Sciences, Bratislava (Tchécoslovaquie) :
"On the mechanism of initiation of emulsion polymerization in reverse micelles"

Prof. R. J. SPONTAK, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, U.K. :
"Crystalline structure in thermotropic copolymers"

M. J.L. LOUBET, Ecole Centrale de Lyon :
"Mesures directes de forces de surface et rhéologie de films très minces"

M. BIDAN, CENG Grenoble :
"Electrochimie et fonctionnalisation des polymères conducteurs électroniques"

M. K. FREED, University of Chicago (USA) :
"Lattice theory of polymer fluids"

Prof. Jin GUANTAI, Institut de Technologie Chimique de Pékin (Chine Populaire) :
"Microstructure regulation of anionic polybutadiene made with various Lewis bases"

Prof. P.G. DE GENNES, Professeur au Collège de France et Membre de l'Institut, donne une série de cours sur le sujet : "L'adhésion"

Dr. Hedi MATTOUSSI, Carnegie Mellon University, Pittsburgh (USA) :
"Effets électrostatiques et d'écrantage sur la dynamique des polyélectrolytes flexibles" gmo

Dr. Anita MEHTA, TMC Group, Cavendish Laboratory, Cambridge (GB) :
"Statistical mechanics of granular materials"

Dr. Carlos MARQUES, University of Cambridge, Dept of Physics (GB) :
"Mésophases formées par cisaillement"

Prof. T. Alan HATTON, Massachusetts Institute of Technology, Boston, (USA) :
"Population balance analysis of reversed micellar exchange processes"

Mme M. DEBATTY, Université Catholique de Louvain (Belgique) :
"Interactions pectines. Cations di- et trivalents. Etudes spectroscopique et thermodynamique"

M. Ch. LIGOURE, E.S.P.C.I., Paris :
"Formation d'une brosse de polymères greffés"

M. J. RICHERT, C.R.N. Strasbourg, :
"Méthodes de perturbation et techniques diagrammatiques pour la résolution du problème à beaucoup de corps" (1ère partie)

Prof. G. HADZIIOANNOU, Department of Chemistry, Groningen University Laboratory of Polymer Chemistry (P.B.) :
"Propriétés structurales et dynamiques de polymères fondus à l'état confiné"

Prof. J. LYKLEMA, Université de Wageningen,(P.B.) :
"Adsorption of proteins"

Prof. N. HADJICHRISTIDIS, Université d'Athènes (Grèce) :
"Polydiènes téléchéliques zwitterioniques"

M. J. RICHERT, C.R.N. Strasbourg :
"Méthodes de perturbation et techniques diagrammatiques pour la résolution du problème à beaucoup de corps" (2ème partie)

M. A. HALPERIN, Max Plank Institute, Mayence (RFA) :
"Aggregation of rod coil copolymers"

M. J.M. VICTOR, Laboratoire de Physique Théorique des Liquides, Université Paris VI :
"Ecrantage dans les polyélectrolytes"

M. B. WIDOM, Cornell University, Ithaca (USA) :
"Phase transitions in dilute polymer solutions"

M. le Prof. N. PLATE, Membre de l'Académie des Sciences, Institut of Petrochemical Syntheses, Moscou (USSR) :
"Polymères thermotropes à cristaux liquides et composites sur leur base"

Mme D. AUSSERE, Institut Curie, Paris :
"Films très minces de copolymères : structure microscopique et moléculaire"

M. P. BERTRAND, de l'Université Catholique de Louvain (Belgique) :
"Analyse des surfaces et interfaces solides par les spectrométries ioniques ISS, SIMS et RBS et application à l'étude de l'interface Métal/Polymère"

M. H. RINGSDORF, Université de Mayence, Institut für Organische Chemie (RFA) :
"Enzymes caught in action : specific recognition, 2d-crystallization and function of proteins at functional lipid monolayers"

Prof. H. STOCKMAYER, University of Dartmouth College, Hanover, Dept of Chemistry (USA) :
"Conformation and dynamics of poly(olefinsulfon)"

Prof. W. GELBART, Université de Californie, Los Angeles, USA :
"Effect of flow and adsorption on liquid crystal phase transitions"

Prof. Z. ACKCASU, Université de Michigan, Ann Arbor, USA :
"Dynamics of multicomponent polymer mixtures"

Prof. C.J. VAN OSS, Pr.Invité Université Paris-Val de Marne, Prof. of Microbiology and Adjunct Professor of Chemical Engineering, State Univ. of New York at Buffalo, USA :
"Interaction des polymères en milieu polaire"

Prof. M. MUTHUKUMAR, Univ. of Massachusetts, Amherst, USA :
"Dirty polymer solutions"

Prof. A. PACAULT, Centre de Recherches Paul Pascal, Bordeaux :
"Réflexions sur les fondements des sciences"

V - PARTICIPATION A DES ACTIONS DE RECHERCHE NATIONALES

ARC Floculation/GUYOT (R. VAROQUI)
GDR 0901 AIP Rhéologie des Polymères Fondus/PIAU (R. MULLER-C. PICOT)
AIP ASP Rhéologie des polymères/S.CANDAU (R. MULLER)
GS ARTEP Polymères hydrosolubles de grande masse moléculaire susceptibles de s'associer en solution par interactions hydrophobes (F. CANDAU)
Filière Electronique (PMFE) (F. CLOUET)
GRECO 57 Interactions Plasmas froids-surface/LEJEUNE (F. CLOUET)
GRECO 75 Chimie des Matériaux compositions/MARECHAL (M. LAMBLA)
GDR 932 Nouveaux matériaux tensioactifs/LATTES (F. CANDAU-R. ZANA)
GRECO Propriétés mécaniques des polymères/MONNERIE (R. SCHIRRER)

VI - VISITEURS

ETRANGERS

DATES	NOMS	PAYS	ORIGINE
5.7.88	Mme S. CZLONKOWSKA	POLOGNE	Ind.Chem.Res.Inst.
20.6.88	M. K.MATYJASZEWSKI	"	Inst.Fribourg RFA stage
21.6.88	M. R. ULLMAN	USA	Univ. Michigan
27.6.88	M. M. HIKOSAKA	JAPON	Tok.Metrop.Univ.
27.6.88	M. S.I. STUPP	USA	Univ. Illinois
28.6.88	M. E.W. FISCHER	RFA	M.P.I. Mainz
11.7.88	M. I. KRIEGER	USA	Case Western Univ.
12.7.88	44 participants tous pays à l'Ecole d'Eté s/les Colloïdes (F. CANDAU)N		
12.7.88	M. D. NAPPER	AUSTRALIE	Univ. Sydney
18.8.88	M. H. REISS	USA	Univ. Calif.Los Angeles
19.8.88	M. TANIGAKI	JAPON	NEC Corp.
16.9.88	M. CHEN GUANWEN	CHINE	Inst.Chem.Ac.Sinica
"	M. PING	"	Labo J.Neel
21.9.88	M. K. DUSEK	TCHECOSLOVAQUIE	Inst.Macromol.Chem.
19.10.88	M. O. PTYTSYN	URSS	Inst.Protein Research
20.10.88	M. BENMOUNA	ALGERIE	Univ. Tlemcen
8/18.2.89	"	"	"
26.3./2.4.89	"	"	"
24.10.88	M. J. FRYER	Grde-BRETAGNE	Univ. Glasgow
25.10.88	M. BELBACHIR	"	Univ. Oran
2.11.88	M. KUBISA	POLOGNE	Univ. Lodz
15.11.88	M. G.H. FINDENEGG	RFA	Ruhr-Univ. Bochum
24.11.88	M. F.D. DE SCHRYWER	BELGIQUE	Univ.Cath.Louvain
"	M. WAGENER	USA	Univ. Gainesville (Flo)
31.1.89	M. HELLMANN	RFA	DKI, Darmstadt
21.2.89	M. HIGGS	GB	Univ. Cambridge
7.3.89	M. WEGNER	RFA	Univ. Mainz
26.3.89	Prof MERRILL	USA	MIT Cambridge
3.4.89	M. R.E. PRUD'HOMME	CANADA	Univ. Laval
24.4.89	Prof. G. GLOCKNER	DDR	Univ.Technol.Dreden
2.5.89	M. BEN CHU	USA	Univ.Stony Brook
19.5.89	Prof. J. FISCHER	"	Univ. Philadelphie
28.5.89	Prof. S.E. FRIBERG	"	Univ. Clarkson, N.Y.
"	Prof. OTTEWILL	GB	Univ. Bristol
7.6.89	Prof. ABE	JAPON	Inst.Technology, Tokyo
12.6.89	Prof. M. HASEGAWA	"	Univ. Tokyo
"	M. DIJT Jaap	P.B.	Wageningen Univ.
22.6.89	MM. REINHERR, VETTER, RHEIN & RÔTTGERS	RFA	Sté Röhm

5.7.89	M. Sam EDWARDS	GB	Univ. Cambridge
"	MM. LILLFORD & TOWSEND	GB	Unilever
11.7.89	Prof. NAKAGAKI	JAPON	Univ. Tokyo
1.9.89	Prof. Y. TALMON	ISRAEL	Technion
13.9.89	Prof. TERAMOTO	JAPON	Osaka University
15.9.89	M. Phil PINCUS	USA	Univ. Santa Barbara
26.9.89	M. ANTONIETTI	RFA	Univ. Mainz
10.10.89	Prof. E. MANO & Mme L. LOPES	BRESIL	Univ. Rio Janeiro
24.10.89	Dr. ZHANG	RFA	Univ. Stuttgart
26.10.89	Prof. D. HUNKELER	CANADA	McMaster Univ.Ontario
30.10.89	M. T. COPER	PAYS-BAS	Univ. Leiden
31.10.89	Prof. SILBERBERG	ISRAEL	Univ. Rehovot
3.11.89	23 vis. japonais	JAPON	Chemical Daily, Tokyo
18.11.89	Prof. BARTON	TCHECOSLOVAQUIE	Ac.Sci. Bratislava
"	Dr. ROTH	RFA	M.P.I., Mayence
24.11.89	Prof. SPONTAK	G.B.	Univ. Cambridge
28.11.89	Mme RODERO	BULGARIE	
29.11.89	Dr. Jin GUANTAÏ	CHINE POPULAIRE	Univ. Beijin
30.11.89	M. J.L. ALESSANDRINI	ARGENTINE	Univ. La Plata
5.12.89	Dr. PALMGREEN	NORVEGE	Norskhydro
6.12.89	Prof. FREED	USA	Univ. Chicago
19.12.89	Dr. SCHAPER	REP.DEM.ALLEM	Teltov
2.1.90	Dr. MATOUSSI	USA	Pittsburgh
3.1.90	Dr. LIBCHABER		
9.1.90	M. HOEFS	USA	Appleton Papers
26.1.90	Mlle MEHTA	GB	Cavendish Lab
30.1.90	Prof. M. HATTEN	USA	Boston
6.2.90	Mme DEBATTY	BELGIQUE	Univ. Cath. Louvain
"	Mmes DEBOUGNIE, DOREN	"	"
9.2.90	Dr. A. GUTIERREZ	MEXIQUE	Sté Ind. Resistol
20.2.90	Pr. ANDELMANN	ISRAEL	Univ. Tel Aviv
27.2.90	Pr. HADZIIOANNOU	P.B.	Univ. de Croningen
1.3.90	Pr. HADJICHRISTIDIS	GRECE	Univ. Athènes
5.3.90	Pr. LYKLEMA	P.B.	Univ. de Wageningen
6.3.90	Pr. KOSSMEHL + groupe	RFA	Freie Univ. Berlin
"	Pr. LYKLEMA	P.B.	Univ. Wageningen
13.3.90	M. LIGNIER	SUISSE	Sandoz
20.3.90	M. A. HALPERIN	RFA	MPI Mayence
3.4.90	Dr. WIDOM	USA	Cornell Un. Ithaca
9.4.90	Pr. PLATE	URSS	Ac.Sci.,Inst.Petrochem. Synthesis, Moscou
10.4.90	Prof. HAMA	JAPON	Waseda University
3.5.90	MM. MANGIN & PITTILS	USA	BP Chemicals
11.5.90	Pr. RINGSDORF	RFA	Inst.Organ.Chem.Mainz
16.5.90	Pr. KURUMADA	JAPON	Sankyo Co
23.5.90	Pr. STOCKMAYER	USA	Univ.Dartmouth College

LISTE DES PUBLICATIONS

LISTE DES PUBLICATIONS

du 16 Avril 1988 au 15 Avril 1989

2451. H. ABIED, D. GUILLON, A. SKOULIOS, A.M. GIROUD-GODQUIN, P. MALDIVI and J.C. MARCHON : Dilatometric investigation of thermotropic linear chain copper (II) alkanoates.
Colloid Polym. Sci. 266, 579-582 (1988)

2452. J.D. APTEL, A. SCHMITT et J.C. VOEGEL : Cinétique d'adsorption du fibrinogène à l'interface verre/solution : une nouvelle approche expérimentale.
in "Interactions sang-matériaux", Colloque BIOMAT 86, p.1-6 (1987)

2453. J.D. APTEL, J.M. THOMANN, J.C. VOEGEL, A. SCHMITT and E.F. BRES : Adsorption of human albumin onto hydroxyapatite. Static and dynamic studies.
Colloid Surface 32, 159-171 (1988)

2454. F. BARBARIN, M. DUGAY, A. PIOVESAN, D. GUILLON and A. SKOULIOS : Phase transitions between single- and double-layered smectic structures in binary mixtures of cyano-mesogens.
J. Phys. Paris 49, 1583-1591 (1988)

2455. J.L. BAREA, R. MULLER and C. PICOT : Molecular rheology of polymer melts : relaxation of partially labeled chains.
in "Polymer Motion in Dense Systems" (Springer Verlag,Berlin), Springer Proceedings in Physics 29, 86-93 (1988)

2456. C.G. BAZUIN, D. GUILLON, A. SKOULIOS, A.M. AMORIM DA COSTA, H.D. BURROWS, C.F.G.C. GERALDES, J.J.C. TEIXEIRA-DIAS, E. BLACKMORE and G.J.T. TIDDY : Thermotropic polymorphism in liquid-crystalline lead (II) alkanoates.
Liq. Cryst. 3, 1655-1670 (1988)

2457. C.G. BAZUIN, Y.L. ZHENG, R. MULLER and J.C. GALIN : Random ethyl acrylate-sulphonatopropylbetaine copolymers: 2.Dynamic mechanical properties.
Polymer 30, 654-661 (1989)

2458. G. BEINERT, J.G. ZILLIOX et J. HERZ : Le phényl-1 éthylpotassium, amorceur de polymérisation anionique : préparation par clivage de l'oxyde de bis(phényl-1 éthyle); étude du milieu réactionnel.
Makromol. Chem. - Macro. Chem. Phys. 189, 2521-2532 (1988)

2459. H. BENOIT, E.W. FISCHER and H.G. ZACHMANN : Interpretation of neutron scattering results during transesterification reactions.
Polymer 30, 378-385 (1989)

2460. H.BENOIT, C. PICOT and S. KRAUSE : On the effect of positional order on the scattering by copolymer melts.
Polym. Preprints 29 (1), 412-413 (1988)

2461. W. BINANA-LIMBELE, R. ZANA and E. PLATONE : Micellar properties of ethoxylated Sodium alkylcarboxylates.
J. Colloid Interface Sci. 124, 647-651 (1988)

2462. R. BLANC, S. PHILIPON, M. VINCENT, J.F. AGASSANT, H. ALGAVE, R. MULLER and D. FROELICH : Injection molding of reinforced thermosets.
Int. Polym. Process. 2, 21-27 (1987)

2463. R. BORSALI, M. DUVAL and M. BENMOUNA : Quasi-elastic light scattering from ternary mixtures of polystyrene/poly(dimethylsiloxane)/solvents.
Macromolecules 22, 816-821 (1989)

2464. R. BORSALI, M. DUVAL and M. BENMOUNA : Quasi-elastic light scattering from ternary mixtures of polystyrene/poly(methylmethacrylate)/toluene.
Polymer 30, 610-614 (1989)

2465. J. BROSSAS : Fire retardance in polymers : an introductory lecture.
Polym. Degrad. Stabil. 23, 313-325 (1989)

2466. J.W. BROWN, D.J. BYRON, M. SOUTHCOTT, R.C. WILSON, D. GUILLON and HONG XI-JUN : Properties of the liquid crystals formed by certain azomethines derived from 4-cycloalkylanilines and from 4-cycloalkylbenzaldehydes.
Mol. Cryst. Liquid Cryst. 159, 37-52 (1988)

2467. M.A. BUESE and E. FRANTA : Chain transfer by 2-iodopropane and propionic acid chloride in the polymerization of tetrahydrofuran.
Macromolecules 21, 1202-1204 (1988)

2468. F. CANDAU : Polymerization in inverse microemulsions.
in "Comprehensive Polymer Science : Chain Polymerization II"
(G.C. Eastmond, A. Ledwidth, P. Sigwalt ed.), Pergamon Press, Oxford 4, p.225-230 (1988)

2469. F. CANDAU : Polymerization of water-soluble monomers in microemulsions and their potential applications.
in "Polymer Association Structures : Microemulsions and Liquid Crystals" (M. El Nokaly ed.), ACS Symposium series 384, 47-61 (1989)

2470. S.J. CANDAU, E. HIRSCH, R. ZANA and M. ADAM : Network properties of semidilute aqueous KBr solutions of cetyltrimethylammonium bromide.
J. Colloid Interface Sci. 122, 430-440 (1988)

2471. S.J. CANDAU, A. PETERS and F. SCHOSSELER : Water swellable polymeric networks : kinetics of swelling.
in "Polymers for Advanced Structures", VCH Publishers Inc., 665-682 (1988)

2472. J. DAYANTIS : Irréversibilité et temps de récurrence en physique.
Annales de la Fondation Louis de Broglie 13, 449-487 (1988)

2473. J. DAYANTIS : On an alternative form for the free energy of a single polymer chain in solution.
J. Chem. Phys. 89, 6878-6880 (1988)

2474. P. DÉJARDIN, C. MAECHLING-STRASSER, J.C. GALIN, C. ORGERET-RAVANAT, P. GRAMAIN et A. SCHMITT : Une stratégie pour préparer de nouveaux supports pour HPLC: Première évaluation à l'aide de solutions de fibrinogène.
in "Biotechnologie des protéines du plasma" (J.F. Stoltz, C. Rivat éd.), Colloque INSERM 175, 163-168 (1989)

2475. D.L. DORSET, J.C. WITTMANN, B. LOTZ and J.R. FRYER : Epitaxy and the crystal structure analysis of linear molecules in the electron microscope.
Inst. Phys. Conf. Ser. n° 93, Vol. 2, 9-14 (1988)

2476. A. DUBAULT, B. DELOCHE and J. HERZ : Effects of trapped entanglements on the chain ordering in strained rubbers : a Deuterium resonance investigation.
Macromolecules 20, 2096-2099 (1987)

2477. R. DURAN, D. GUILLON, P. GRAMAIN and A. SKOULIOS : Smectic E side-chain liquid crystalline poly(methacrylates).
J. Phys. Paris 49, 1455-1466 (1988)

2478. M. DUVAL, C. PICOT, M. BENMOUNA and H. BENOIT : Interpretation of small angle neutron scattering by copolymer solutions as a function of concentration.
J. Phys. Paris 49, 1963-1968 (1988)

2479. H. FADEL, D. GUILLON, A. SKOULIOS, F. BARBARIN and M. DUGAY : Smectic $A_1 \rightarrow A_2$ transition of N=C-6O.8 : a two-dimensional phase separation of the molecular endgroups.
J. Phys. Paris 50, 375-386 (1989)

2480. J. FRANÇOIS, Y.S.J. GAN, D. SARAZIN and J.M. GUENET : Relation between physical gelation and tacticity in polystyrene.
Polymer 29, 898-903 (1988)

2481. E. FRANTA, P. KUBISA, J. REFAI, S. OULD-KADA and L. REIBEL : Cationic polymerization of 1,3-dioxolane in the presence of oligomeric diols.
Polym. Preprints 29 (2), 83-84 (1988)

2482. E. FRANTA, P. KUBISA, J. REFAI, S. OULD-KADA and L. REIBEL : Chain extension of oligodiols by means of cyclic acetals.
Makromol. Chem. - Macromol. Symp. 13/14, 127-144 (1988)

2483. Y. FRERE, Y. GUILBERT and P. GRAMAIN : Mercuric chloride complexes of ethylene-oxide oligomers and polymers obtained from aqueous and ethanolic solutions.
New J. Chem. 12, 773-782 (1988)

2484. J.C. GALIN, G. LUTRINGER and M. GALIN : Solubility properties of poly(1,1-difluoroethylene) in dipolar aprotic solvents.
J. Appl. Polym. Sci. 37, 487-498 (1989)

2485. J.L. GALLANI, P. MARTINOTY, D. GUILLON and G. POETI : Observation of a strong ultrasonic anomaly in the vicinity of a smectic-*A*-hexatic-*B* phase transition in liquid crystals.
Phys. Rev. A - Gen. Phys. 37, 3638-3641 (1988)

2486. M. GAMOUDI, M. MAITROT, B. BOUDJEMA, B. FRANÇOIS, C. MATHIS and J.J. ANDRÉ : Depolarization thermocurrents and frequency dependence of conductivity in standard and rolled $(CH)_x$.
Synthet. Metal 26, 281-295 (1988)

2487. A.M. GIROUD-GODQUIN, P. MALDIVI, J.C. MARCHON, P. ALDEBERT, A. PÉGUY, D. GUILLON and A. SKOULIOS : Highly oriented fibres of copper laurate obtained by melt-spinning of its columnar mesophase.
J. Phys. Paris 50, 513-519 (1989)

2488. Y. GNANOU and P. LUTZ : The ability of macromonomers to copolymerize : a critical review with new developments.
Makromol. Chem. - Macro Chem. Phys. 190, 577-588 (1989)

2489. Y. GNANOU, P. LUTZ and P. REMPP : Synthesis of star-shaped poly(ethylene oxide).
Makromol. Chem. - Macro. Chem. Phys. 189, 2885-2892 (1988)

2490. Y. GNANOU and P. REMPP : Synthesis of difunctional poly(dimethylsiloxane)s : application to macromonomer synthesis.
Makromol. Chem. - Macro. Chem. Phys. 189, 1997-2005 (1988)

2491. P. GRAMAIN, J.M. THOMANN, M. GUMPPER and J.C. VOEGEL : Dissolution kinetics of human enamel powder : I. Stirring effects and surface calcium accumulation.
J. Colloid Interface Sci. 128, 370-381 (1989)

2492. A. HAOUAM and E. PEFFERKORN : Adsorption and desorption of macromolecules at a solid-liquid interface.
Colloid Surface 34, 371-379 (1988/89)

2493. X.W. HE, J. HERZ and J.M. GUENET : Physical gelation of a multiblock copolymer : effect of copolymer composition.
Macromolecules 21, 1757-1763 (1988)

2494. X.W. HE, A. LAPP and J. HERZ : Chain branching of poly(dimethylsiloxane) : a competitive side reaction of the hydrosilylation reaction.
Makromol. Chem. - Macro. Chem. Phys. 189, 1061-1075 (1988)

2495. X.W. HE, J.M. WIDMAIER, J. HERZ and G.C. MEYER : Competition between polycondensation of α,ω-dihydroxy polydimethylsiloxane and its condensation with alkoxy silane : a kinetic approach.
Eur. Polym. J. 24, 1145-1148 (1988)

2496. X.W. HE, J.M. WIDMAIER, J. HERZ and G.C. MEYER : Polydimethylsiloxane/poly(methylmethacrylate) interpenetrating polymer networks : 1. Efficiency of stannous octoate as catalyst in the formation of polydimethylsiloxane networks in methyl metacrylate.
Polymer 30, 364-368 (1989)

2497. E. HIRSCH, S.J. CANDAU, R. ZANA et M. ADAM : Etude rhéologique de systèmes micellaires isotropes à forte viscosité.
Rhéologie des Fluides Hétérogènes (C.R. 21ème Colloque GFR, 1986) 6, 41-50 (1988)

2498. J. HIRSCHINGER, B. MEURER and G. WEILL : Nuclear spin relaxation in a vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymer 70/30 : I. Dynamics and morphology in the ferroelectric phase.
J. Phys. Paris 50, 563-582 (1989)

2499. J. HIRSCHINGER, B. MEURER and G. WEILL : Nuclear spin relaxation in a vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymer 70/30 : II. The one-dimensional fluctuations in the paraelectric phase.
J. Phys. Paris 50, 583-597 (1989)

2500. Y. HOLL, F. GARIN and G. MAIRE : On the nature of catalytic active sites on molybdenum catalysts.
J. Catal. 113, 569-572 (1988)

2501. Y. HOLL, F. GARIN, G. MAIRE, F. BORG, P.A. ENGELHARD and J. GROSMANGIN : Effect of pretreatment conditions on hydrocarbon reactions on alumina-supported Molybdenum catalysts.
Appl. Catal. 46, 57-68 (1989)

2502. C. HOLTZSCHERER and F. CANDAU : Salt effect on solutions of nonionic surfactants and its influence on the stability of polymerized microemulsions.
J. Colloid Interface Sci. 125, 97-110 (1988)

2503. C.C. HUANG, G. NOUNESIS, R. GEER, J.W. GOODBY and D. GUILLON : Calorimetric study of the smectic-*A*-hexatic-*B* phase transition of a liquid-crystal binary mixture.
Phys. Rev. A - Gen. Phys. 39, 3741-3744 (1989)

2504. F. IGNATIOUS, B. FRANÇOIS and C. MATHIS : Ammonium doping of polyacetylene by a chemical method.
Synthet. Metal 28, D109-D114 (1989)

2505. F. IGNATIOUS, B. FRANÇOIS and C. MATHIS : Chemical intercalation of tetraalkylammonium ions into polyacetylene.
Makromol. Chem. - Macro. Chem. Phys. 190, 737-752 (1989)

2506. F. IGNATIOUS, B. FRANÇOIS et C. MATHIS : Insertion de cations Ammonium dans le polyacétylène par voie chimique.
J. Chim. Phys. Phys-Chim. Biol. 86, 199-204 (1989)

2507. K. IKEDA, M. ISHIKAWA, M. YASUDA, K. ESUMI, K. MEGURO, W. BINANA-LIMBELE and R. ZANA : Physicochemical properties of α,ω-type surfactant in aqueous solution. Bis(triethylammonium) 1,20-eicosanediyl disulfate.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 62, 1032-1036 (1989)

2508. A. JADA, J. LANG and R. ZANA : Relation between electrical percolation and rate constant for exchange of material between droplets in Water-in-oil microemulsions.
J. Phys. Chem. 93, 9-12 (1989)

2509. S.R. JIN, J.M. WIDMAIER and G.C. MEYER : Kinetic studies on interpenetrating polymer networks formation.
in "Polymers for Advanced Technologies" (M. Levin ed.), VCH Publishers Inc. New-York, p. 697-709 (1988)

2510. S.R. JIN, J.M. WIDMAIER and G.C. MEYER : Kinetics of formation of polyurethane-poly(methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks : 2. Synthesis of the rigid network in the presence of the elastomeric network.
Polymer 29, 346-350 (1988)

2511. S.R. JIN, J.M. WIDMAIER and G.C. MEYER : Kinetics of polyurethane formation in polyurethane-poly(methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks.
Polym. Commun. 29, 26-28 (1988)

2512. A. JOHNER, P. SCHAAF et A. SCHMITT : Approche microscopique de la réflexion optique sous incidence normale : validité de la formule de Lorentz pour l'interprétation d'un profil d'indice.
J. Optics Paris 19 (5/6), 207-219 (1988)

2513. H. KHERADMAND and J. FRANÇOIS : Degradation of acrylamide-Sodium acrylate copolymer in aqueous solution.
J. Appl. Polym. Sci. 36, 1583-1600 (1988)

2514. H. KHERADMAND, J. FRANÇOIS and V. PLAZANET : Hydrolysis of polyacrylamide and acrylic acid-acrylamide copolymers at neutral pH and high temperature.
Polymer 29, 860-870 (1988)

2515. S. KRAUSE, H. BENOIT and C. PICOT : Calculation of elastic small angle neutron scattering from labeled gels.
Polym. Preprints 29 (1), 414-415 (1988)

2516. M. KRETZ, B. MEURER, P. SPEGT and G. WEILL : Plastic deformation of poly(tetramethylene oxide). II. Molecular orientation as measured by X-ray diffraction and NMR measurements.
J. Polym. Sci. B - Polym. Phys. 26, 1553-1568 (1988)

2517. M. LAMBLA : Polymerreaktionen in Schmelzezustand.
Kunststofftechnik - Polymerreaktionen und Reaktives aufbereiten in kontinuierlichen Maschinen (VDI Verlag), p. 7-18 (1988)

2518. M. LAMBLA : Radicalar and functional reactivity of polymers in the melt.
Polymer Process Engineering 5, 297-315 (1987-88)

2519. M. LAMBLA : Reaktionen an Seitenketten : Umesterung von EVA zu PE-PVOH copolymeren.
Kunststofftechnik - Polymerreaktionen und Reaktives aufbereiten in kontinuierlichen Maschinen (VDI Verlag), p. 297-315 (1988)

2520. M. LAMBLA, J. DRUZ and N. SATYANARAYANA : Crosslinking reactions in the molten state : interpolymeric condensation reactions.
Makromol. Chem. - Macro. Chem. Phys. 189, 2703-2717 (1988)

2521. M. LAMBLA and P. TRIJASSON : Preparation of standards for quality control of the measurement of erythrocyte deformability (filterability).
Clinical Hemorheology 8, 839-849 (1988)

2522. J. LANG, A. JADA and A. MALLIARIS : Structure and dynamics of Water-in-oil droplets stabilized by Sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate.
J. Phys. Chem. 92, 1946-1953 (1988)

2523. A.M. LARQUÉ, C. MAIRE, H. BELLISSENT, M. GALIN et J.C. GALIN : Approche de la chimie macromoléculaire par des lycéens de 1ère scientifique.
Actualité Chimique n° 6/7, 187-193 (1988)

2524. J. LE MOIGNE, A. THIERRY, P.A. CHOLLET, F. KAJZAR and J. MESSIER : Morphology, linear and nonlinear optical studies of poly(1,6-di(*N*-carbazolyl)-2,4 hexadiyne) thin films (pDCH).
J. Chem. Phys. 88, 6647-6654 (1988)

2525. J. LE MOIGNE, A. THIERRY, P.A. CHOLLET, F. KAJZAR and J. MESSIER : Thin film epitaxy of diacetylenes on inorganic or organic substrates : structure and non-linear properties of polymerized films.
in "Nonlinear Optical Properties of Organic Materials", Spie 971, 173-177 (1988)

2526. C. LORET, B. CHAUFER, B. SÉBILLE, S.J. CANDAU and C. STRAZIELLE : Characterization and hydrodynamic behaviour of modified gelatin : I. Light scattering and viscometry studies.
Int. J. Biol. Macromol. 10, 361-365 (1988)

2527. B. LOTZ, A.J. LOVINGER and R.E. CAIS : Crystal structure and morphology of syndiotactic polypropylene single crystals.
Macromolecules 21, 2375-2382 (1988)

2528. A. LUSTIGER, B. LOTZ and T.S. DUFF : The morphology of the spherulitic surface in polyethylene.
J. Polym. Sci. B - Polym. Phys. 27, 561-579 (1989)

2529. R. MADRU, G. GUILLAUD, M. AL SADOUN, M. MAITROT, J.J. ANDRÉ, J. SIMON and R. EVEN : A well-behaved field effect transistor based on an intrinsic molecular semiconductor.
Chem. Phys. Lett. 145, 343-346 (1988)

2530. C. MAHÉ, M. PRICETTE, M.J. HOFF, J.P. MARIOGE et M. LAMBLA : Les répliques de surfaces dioptriques.
J. Optics Paris 19 (2), 83-91 (1988)

2531. J.P. MARTENOT, J.C. GALIN, C. PICOT and G. WEILL : Very weakly charged segmented polyelectrolytes. The effect of coulombic interactions on viscosity and neutron scattering.
J. Phys. Paris 50, 493-504 (1989)

2532. C. MATHIS, R. NUFFER, A. RUDATSIKIRA and B. FRANÇOIS : Homogeneous N doping of thick polyacetylene films by chemical way.
Makromol. Chem. - Macromol. Symp. 24, 99-106 (1989)

2533. C. MATHIS, R. WEIZENHÖFER, G. LIESER, V. ENKELMANN and G. WEGNER : A study of the reduction of polyacetylene by organopotassium compounds and the structure of the resulting conducting polymer.
Makromol. Chem. - Macro. Chem. Phys. 189, 2617-2625 (1988)

2534. Z. MOUFLOU, J.G. ZILLIOX, G. BEINERT, P. CHAUMONT and J. HERZ : Investigation on polystyrene networks containing pendent poly(ethylene oxide) chains.
in "Biological and Synthetic Polymer Networks", Elsevier Applied Science Publishers, London, New-York, p. 483-493 (1988)

2535. R. MULLER, C. PICOT, R. HOCQUART and J.L. BAREA : Chain conformation in simple elongational flow.
in "Polymer Motion in Dense Systems" (Springer Verlag,Berlin), Springer Proceedings in Physics 29, 93-97 (1988)

2536. P.H. MUTIN and J.M. GUENET : Physical gels from PVC: aging and solvent effects on thermal behavior, swelling, and compression modulus.
Macromolecules 22, 843-848 (1989)

2537. V. NEVISSAS, J.M. WIDMAIER and G.C. MEYER : Effect of crosslink density and internetwork grafting on the transparency of polyurethane/polystyrene interpenetrating polymer networks.
J. Appl. Polym. Sci. 36, 1467-1473 (1988)

2538. J.F. NICOUD : Molecular and crystal engineering for organic nonlinear optical materials.
Mol. Cryst. Liquid Cryst. 156, 257-268 (1988)

2539. J.F. NICOUD : New materials for second harmonic generation : tentative control of non-centrosymmetry in organic crystals.
in "Nonlinear Optical Properties of Organic Materials", Spie 971, 68-75 (1988)

2540. L. NOIREZ, J.P. COTTON, F. HARDOUIN, P. KELLER, F. MOUSSA, G. PÉPY and C. STRAZIELLE : Backbone conformation of a mesogenic side-chain polyacrylate.
Macromolecules 21, 2889-2891 (1988)

2541. F. NORMAND, X.W. HE, J.M. WIDMAIER, G.C. MEYER and J. HERZ : Linear polycondensation of α,ω-dihydroxy polydimethylsiloxane, catalyzed by stannous octoate.
Eur. Polym. J. 25, 371-374 (1989)

2542. R. OESER, F. BOUÉ, J. BASTIDE, B. FARAGO, C. PICOT and D. RICHTER : Effect of crosslinking and deformation on the dynamics of polymer chains by the neutron spin echo technique.
in "Polymer Motion in Dense Systems" (Springer Verlag,Berlin), Springer Proceedings in Physics 29, 208-213 (1987)

2543. R. OESER, C. PICOT and J. HERZ : Time resolved neutron scattering on periodically deformed model networks.
in "Polymer Motion in Dense Systems" (Springer Verlag,Berlin), Springer Proceedings in Physics 29, 104-111 (1987)

2544. E. OLBRICH, D. CHEN, P. LINDER, H.G. ZACHMANN and H. BENOIT : Chain conformation and average degree of polymerization of the sequences in copolyesters.
Physica B 156, 420-422 (1989)

2545. C. ORGERET-RAVANAT and J.C. GALIN : Poly(propylene sulfoxyde) - a first approach to a dipolar aprotic, water-soluble and reactive polymer.
Makromol. Chem. - Macro. Chem. Phys. 189, 2017-2028 (1988)

2546. C. ORGERET-RAVANAT, P. GRAMAIN, P. DÉJARDIN and A. SCHMITT : Adsorption/desorption of a PEO-rich Comb-like polymer at a silica/aqueous solution interface.
Colloid Surface 33, 109-119 (1988)

2547. E. PEFFERKORN, A.C. JEAN-CHRONBERG et R. VAROQUI : Relaxations structurales de polyélectrolytes adsorbés à une interface solide-liquide.
C.R. Acad. Sci. Paris 308, série II, 1203-1208 (1989)

2548. E. PEFFERKORN, A. HAOUAM and R. VAROQUI : Thermodynamic and kinetic factors in adsorption of polymers on a plane lattice.
Macromolecules 21, 2111-2116 (1988)

2549. E. PEFFERKORN, C. PICHOT and R. VAROQUI : Size distribution of latex aggregates in flocculating dispersions.
J. Phys. Paris 49, 983-989 (1988)

2550. G. PÉPY, J.P. COTTON, F. HARDOUIN, P. KELLER, M. LAMBERT, F. MOUSSA, L. NOIREZ, A. LAPP and C. STRAZIELLE : Liquid crystal polymers : studies of labelled parts by neutron scattering.
Makromol. Chem. - Macromol. Symp. 15, 251-258 (1988)

2551. P. PETIT and J.J. ANDRÉ : Low dimensional molecular semiconductor. II. the two-dimensional radicalar bisphthalocyaninato Lutetium Pc_2Lu.
J. Phys. Paris 49, 2059-2063 (1988)

2552. P. PETIT and J.J. ANDRÉ : Low dimensional molecular semiconductors. Crystals of Lutetium bisphthalocyanine radical.
J. Phys. Paris 49, C8, 833-834 (1988)

2553. P. PETIT, P. TUREK, J.J. ANDRÉ, R. EVEN, J. SIMON, R. MADRU, G. GUILLAUD, M. AL SADOUN and M. MAITROT : Molecular semiconductors : phthalocyanine radicals. Magnetic and electrical properties, field effect transistors.
Synthet. Metal 29, F59-F64 (1989)

2554. R. PIXA : L'utilisation des matières plastiques pour l'emballage des produits alimentaires.
Ann. Fals. Exp. Chim. 82, n° 876, p. 133-137 (1989)

2555. R. PIXA, V. LE DÛ and C. WIPPLER : Dilatrometric study of deformation induced volume increase and recovery in rigid PVC.
Colloid Polym. Sci. 266, 913-920 (1988)

2556. Ts. RADEVA, I. PETKANCHIN, R. VAROQUI and S. STOYLOV : Effect of the adsorption of nonhydrolized polyacrylamide on the electric properties of Kaolinite particles and the stability of their suspensions.
Materials Science Forum 25/26, 417-420 (1988)

2557. R. RAHBARI and J. FRANÇOIS : Interactions between Aluminium ions and acrylic acid-acrylamide copolymers in aqueous solution : 1. Study by ^{27}Al nuclear magnetic resonance.
Polymer 29, 845-850 (1988)

2558. R. RAHBARI and J. FRANÇOIS : Interactions between Aluminium ions and acrylic acid-acrylamide copolymers in aqueous solution : 2. Phase separation.
Polymer 29, 851-859 (1988)

2559. A. RAMEAU, Y. GALLOT, P. MARIE and B. FARNOUX : Deuterated polystyrene-poly(α-methylstyrene) blends : range of miscibility and determination of the interaction parameter by small angle neutron scattering.
Polymer 30, 386-392 (1989)

2560. C.P. REGHUNADHAN NAIR and G. CLOUET : Effects of solvent and temperature on the copolymerizations of 2-acryloyloxyethyl diethyl phosphate with methyl methacrylate and styrene.
Eur. Polym. J. 25, 251-257 (1989)

2561. C.P. REGHUNADHAN NAIR and G. CLOUET : Functionalization of vinyl polymers through polymeric iniferters : synthesis of poly(methyl methacrylate-*b*-phosphonamide) and poly(styrene-*b*-phosphonamide).
Polymer 29, 1909-1917 (1988)

2562. C.P. REGHUNADHAN NAIR, G. CLOUET and J. BROSSAS : Copolymerization of diethyl 2-(methacryloyloxy) ethyl phosphate with alkyl acrylates : reactivity ratios and glass transition temperatures.
J. Polym. Sci. A - Polym. Chem. 26, 1791-1807 (1988)

2563. C.P. REGHUNADHAN NAIR, G. CLOUET and J. BROSSAS : Thermal functional polymeric "iniferters" based on Phosphorus-containing poly(thiuram disulfides); synthesis and characterization.
J. Macromol. Sci. - Chem. A25, 1089-1126 (1988)

2564. P. REMPP, E. FRANTA and J. HERZ : Macromolecular engineering by anionic methods.
Advan. Polym. Sci. 86, 145-173 (1988)

2565. A. RUDATSIKIRA, C. MATHIS and B. FRANÇOIS : Electron transfer from carbanionic salts to linear sequences of conjugated double bonds.
1. Mechanism of N doping of polyacetylene.
Makromol. Chem. - Macro. Chem. Phys. 189, 899-909 (1988)

2566. A. RUDATSIKIRA, B. FRANÇOIS and C. MATHIS : Electron transfer from carbanionic salts to linear sequences of conjugated double bonds.
2. Reaction with *trans*-β-carotene.
Makromol. Chem. - Macro. Chem. Phys. 190, 93-105 (1988)

2567. D. SARAZIN, J.Y.S. GAN and J. FRANÇOIS : Tacticity dependence of excimer formation in polystyrene solutions.
Polym. Bull. 19, 311-317 (1988)

2568. P. SCHAAF and P. DÉJARDIN : Structural changes within an adsorbed fibrinogen layer during the adsorption process : a study by scanning angle reflectometry.
Colloid Surface 31, 89-103 (1988)

2569. P. SCHAAF and H. REISS : Random sequential adsorption of hard rods on a one-dimensional Continuum surface.
J. Phys. Chem. 92, 4824-4825 (1988)

2570. P. SCHAAF and J. TALBOT : Kinetics of random sequential adsorption.
Phys. Rev. Lett. 62, 175-178 (1989)

2571. P. SCHAAF, J. TALBOT, H.M. RABEONY and H. REISS : Random sequential adsorption of squares on a lattice.
J. Phys. Chem. 92, 4826-4829 (1988)

2572. R. SCHIRRER : Crazes in solvent vapours at very low pressure : craze stress and craze structure.
Polymer 29, 1615-1618 (1988)

2573. R. SCHIRRER and G. GALLERON : Crazes in solvent vapours at very low pressure : activation volume of fibril growth and breakage.
Polymer 29, 634-640 (1988)

2574. D. SCHMITT, G. BEINERT, J.G. ZILLIOX et J. HERZ : Synthèse de copolymères multiséquencés comportant des séquences cristallines organosiliciques.
Angew. Makromol. Chem. 165, 181-196 (1989)

2575. P. SCHOLZ, D. FROELICH and R. MULLER : Viscoelastic properties and morphology of two-phase polyamide 6/ polypropylene blends in the melt : interpretation of results with an emulsion model.
J. Rheol. 33, 481-499 (1989)

2576. F. SCHOSSELER, H. BENOIT, Z. GRUBISIC-GALLOT, C. STRAZIELLE and L. LEIBLER : Gelation process by size-exclusion chromatography coupled with light scattering.
Macromolecules 22, 400-410 (1989)

2577. J. SIMON and J.J. ANDRÉ : Molecular semiconductors - Photoelectrical properties and solar cells.
Traduction russe : éd. S. Brazovsky, publ. Mir, Moscow (1988)

2578. J. SIMON, J.J. ANDRÉ and M. MAITROT : Lutetium bis-phthalocyanine : the first molecular semiconductor.
in "Molecules in Physics, Chemistry and Biology", Kluwer Acad. Press vol. II, 599-614 (1988)

2579. A. SKOULIOS and D. GUILLON : Amphiphilic character and liquid crystallinity.
Mol. Cryst. Liquid Cryst. 165, 317-332 (1988)

2580. P. SOTTA, B. DELOCHE and J. HERZ : Effect of dilution on the orientational order induced in strained polymer networks as measured by ^{2}H NMR.
Polymer 29, 1171-1179 (1988)

2581. H. STRZELECKA, C. JALLABERT, M. VÉBER, P. DAVIDSON, A.M. LEVELUT, J. MALTHETE, G. SIGAUD, A. SKOULIOS et P. WEBER : Premiers exemples de sels hétéroaromatiques à quatre chaînes paraffiniques possédant des propriétés mésomorphes colonnaires.
Mol. Cryst. Liquid Cryst. 161, 403-411 (1988)

2582. J. STURM and G. WEILL : Direct observation of DNA chain orientation and relaxation during pulsed field gel electrophoresis.
in "Dynamic Behavior of Macromolecules, Colloids, Liquid Crystals and Biological Systems by Optical and Electro-Optical Methods" (H. Watanabe ed.), Hirokawa Publishing Co., p. 257-260 (1989)

2583. J. STURM and G. WEILL : Direct observation of DNA chain orientation and relaxation by electric birefringence : implications for the mechanism of separation during pulsed-field gel electrophoresis.
Phys. Rev. Lett. 62, 1484-1487 (1989)

2584. M.T. TABKA, J.M. WIDMAIER and G.C. MEYER : In situ sequential polyurethane/poly(methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks : structure and elasticity of polyurethane networks.
Macromolecules 22, 1826-1833 (1989)

2585. P. TUREK, M. MOUSSAVI, J.J. ANDRÉ and G. FILLION : Ferromagnetic coupling in the Lithium phthalocyanine neutral π-radical.
J. Phys. Paris 49, C8, 835-836 (1988)

2586. P. TUREK, P. PETIT, J.J. ANDRÉ, J. SIMON, R. EVEN, B. BOUDJEMA, G. GUILLAUD and M. MAITROT : Two examples of molecular semiconductors : phthalocyanine complexes of Lithium and Lutetium.
Mol. Cryst. Liquid Cryst. 161, 323-327 (1988)

2587. R. VAROQUI and E. PEFFERKORN : Dynamic behavior of hydrosoluble polymers at a solid/liquid interface.
Makromol. Chem. - Macromol. Symp. 17, 87-109 (1988)

2588. R. VAROQUI and E. PEFFERKORN : Measurements of cluster size distribution for latex particles flocculating in the presence of flexible water-soluble polymers.
Macromolecules 21, 3096-3101 (1988)

2589. R.E. VERRALL, S. MILIOTO and R. ZANA : Ternary Water-in-oil microemulsions consisting of cationic surfactants and aromatic solvents.
J. Phys. Chem. 92, 3939-3943 (1988)

2590. J.C. VOEGEL, E. PEFFERKORN and A. SCHMITT : Steric protection of a modified glass surface with adsorbed polyacrylamide : interactions with blood proteins.
J. Chromatogr. 428, 17-24 (1988)

2591. P. WEBER, D. GUILLON, A. SKOULIOS and R.D. MILLER : Liquid crystalline nature of poly(di-*n*-hexylsilane).
J. Phys. Paris 50, 793-801 (1989)

2592. G. WEILL : Conformation and order in polyelectrolyte solutions.
J. Phys Paris 49, 1049-1054 (1988)

2593. J.M. WIDMAIER, T. EL OURIAGHLI, L. LÉGER and M.F. MARMONIER : Synthesis and characterization of polystyrene networks containing unattached photochromic polystyrene : preliminary results of self-diffusion measurements.
Polymer 30, 549-552 (1989)

2594. J.C. WITTMANN and B. LOTZ : Epitaxial crystallization of monoclinic and orthorhombic polyethylene phases.
Polymer 30, 27-34 (1989)

2595. J.C. WITTMANN, A. THIERRY and B. LOTZ : Recent developments in synthetic polymer crystal growth.
J. Cryst. Growth 90, 145-152 (1988)

2596. R. ZANA : Comments on the paper "Partial molar volume and expansibility of alkaline earth metal soaps" by K. Mehrotra, A. Kumar and R. Varma.
J. Colloid Interface Sci. 127, 595-596 (1989)

2597. R. ZANA and B. MICHELS : Fluorescence probing and ultrasonic absorption study of the self-association of 1-butanol in aqueous solution.
J. Phys. Chem. 93, 2643-2648 (1989)

2598. R. ZANA, Y. MUTO, K. ESUMI and K. MEGURO : Mixed micelle formation between alkyltrimethylammonium bromide and alkane-α,ω-bis(trimethylammonium) bromide in aqueous solution.
J. Colloid Interface Sci. 123, 502-511 (1988)

2599. Y.H. ZANG, R. MULLER and D. FROELICH : Influence of molecular weight distribution of polymer melts on transition from Newtonian to non-Newtonian behaviour in shear flow.
Polymer 29, 646-650 (1988)

2600. C.L. ZHAO, F. DOBLER, T. PITH, Y. HOLL and M. LAMBLA : Surface composition of coalesced acrylic latex films studied by XPS and SIMS.
J. Colloid Interface Sci. 128, 437-450 (1989)

2601. X.F. ZHONG and B. FRANÇOIS : Soluble polystyrene (PS)-polyparaphenylene (PPP) block copolymers.
Synthet. Metal 29, E35-E40 (1989)

2602. X.F. ZHONG and B. FRANÇOIS : Synthesis of soluble polystyrene (PS)-poly(*p*-phenylene) (PPP) block copolymers : a new way towards pure PPP films.
Makromol. Chem. - Rap. Comm. 9, 411-416 (1988)

* * *

LISTE DES PUBLICATIONS

Du 16 Avril 1989 au 1° Avril 1990

2603. M. ABOULFARAJ, R. SCHIRRER and C. WIPPLER : Prediction of internal stresses in a circular bilayered laminated glass-resin.
Polym. Composites 11, 19-23 (1990)

2604. F. AFSHAR-TAROMI, Z. GRUBISIC-GALLOT and P. REMPP : Characterization of star-shaped polystyrene samples by size exclusion chromatography.
Eur. Polym. J. 25, 1183-1187 (1989)

2605. F. AFSHAR-TAROMI and P. REMPP : "Porcupine" polymers and double-star polymers.
Makromol. Chem. - Macro. Chem. Phys. 190, 1791-1798 (1989)

2606. J. BASTIDE, F. BOUÉ and M. BUZIER : Swelling and deswelling of polymer networks investigated by different types of SANS experiments. Comments about the structure.
in "Molecular Basis of Polymer Networks" (A. Baumgaertner, C. Picot eds.), Springer Verlag Berlin, Springer Proceedings in Physics 42, 48-64 (1989)

2607. J. BASTIDE, M. BUZIER and F. BOUÉ : A transient experiment using elastic scattering in order to observe macromolecular relaxation in rubbers and melts.
in "Polymer Motion in Dense Systems", Springer Proceedings in Physics 29, 112-120 (1988)

2608. J. BASTIDE, L. LEIBLER and J. PROST : Scattering by deformed swollen gels : butterfly isointensity patterns.
Macromolecules 23, 1821-1825 (1990)

2609. Z. BELARBI, C. SIRLIN, J. SIMON and J.J. ANDRÉ : Electrical and magnetic properties of liquid crystalline molecular materials : lithium and lutetium phthalocyanines derivatives.
J. Phys. Chem. 93, 8105-8110 (1989)

2610. H. BENOIT, M. BENMOUNA and W.L. WU : Static scattering from multicomponent polymer and copolymer systems.
Macromolecules 23, 1511-1517 (1990)

2611. H. BENOIT and G. HADZIIOANNOU : Scattering theory and properties of block copolymers with various architectures in the homogeneous bulk state.
Macromolecules 21, 1449-1464 (1988)

2612. H. BENOIT, C. PICOT and S. KRAUSE : On the effect of positional order on the scattering by copolymers and networks with labeled crosslinks. in "New Trends in Physics and Physical Chemistry of Polymers" (Lieng-Huang Lee ed.), Plenum Publishing Corporation, p. 471-482 (1989)

2613. M. BENSIMON, J.C. GALIN and A. SOLLADIÉ-CAVALLO : Falintolol prodrugs for controlled release. 1. Low molecular weight prodrugs and functionalized monomers through *N*- and *O*-regioselective acylation.
J. Controlled Release 9, 259-270 (1989)

2614. W. BINANA-LIMBELE and R. ZANA : Electrical conductivity study of the self-association of ionic surfactants in solution in ethyleneglycol, formic acid and formamide.
Colloid Polym. Sci. 267, 440-447 (1989)

2615. R. BORSALI, H. BENOIT, J.F. LEGRAND, M. DUVAL, C. PICOT, M. BENMOUNA and B. FARAGO : Dynamics of copolymer solutions determined by using neutron spin-echo.
Macromolecules 22, 4119-4121 (1989)

2616. F. BOUÉ, J. BASTIDE and M. BUZIER : SANS probing of statics and dynamics of polymer networks under deformation : relation between the scatterings of labeled paths and labeled free chains dissolved in the network.
in "Molecular Basis of Polymer Networks" (A. Baumgaertner, C. Picot eds.), Springer Proceedings in Physics 42, 65-81 (1989)

2617. F. CANDAU : Mechanism and kinetics of the radical polymerization of acrylamide in inverse micelles.
Makromol. Chem. - Macromol. Symp. 31, 27-40 (1990)

2618. F. CANDAU : Polymerization in inverse emulsions and microemulsions. in "Scientific Methods for the Study of Polymer Colloids and their Applications" (F. Candau and R.H. Ottewill eds.), NATO ASI Series, D. Reidel Publ., 73-96 (1990)

2619. F. CANDAU and M.T. CARVER : Inverse microlatexes : mechanism of formation and characterization.
in "Structure and Reactivity in Reverse Micelles" (M.P. Pileni ed.), Elsevier Science Publ., Amsterdam, Chap. 19, p. 361-370 (1989)

2620. F. CANDAU et C. HOLTZSCHERER : Formulation de microémulsions polymérisables.
J. Chim. Phys. Phys-Chim. Biol. 86, 2096-2110 (1989)

2621. S.J. CANDAU, E. HIRSCH, R. ZANA and M. DELSANTI : Rheological properties of semidilute and concentrated aqueous solutions of cetyltrimethylammonium bromide in the presence of Potassium bromide.
Langmuir 5, 1225-1229 (1989)

2622. M.T. CARVER, F. CANDAU and R.M. FITCH: Effect of solution components on the terminaison mechanism in acrylamide microemulsion polymerizations.
J. Polym. Sci. A - Polym. Chem. 27, 2179-2188 (1989)

2623. M.T. CARVER, U. DREYER, R. KNOESEL, F. CANDAU and R.M. FITCH : Kinetics of Photopolymerization of acrylamide in AOT reverse micelles.
J. Polym. Sci. A - Polym. Chem. 27, 2161-2177 (1989)

2624. M.T. CARVER, E. HIRSCH, J.C. WITTMANN, R.M. FITCH and F. CANDAU : Percolation and particle nucleation in inverse microemulsion polymerization.
J. Phys. Chem. 93, 4867-4873 (1989)

2625. C. CROUZET, S. ZEHNACKER and J. MARCHAL : About antioxidant activity of hindered amine additives to understand polyolefin stabilization.
in "Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers" (A.V. Patsis ed.), Technomic Publ., Vol. II, 30-44 (1989)

2626. J. DAVENAS, X.L. XU, M. MAITROT, C. MATHIS and B. FRANCOIS : Evidence of implantation doping in polyacetylene $(CH)_x$.
Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 32, 166-171 (1988)

2627. P. DÉJARDIN : Coupling between bulk diffusion/convection and interfacial adsorption/desorption : the linear gradient approximation with Langmuir excluded surface effect.
J. Colloid Interface Sci. 133, 418-425 (1989)

2628. P. DÉJARDIN : Expression of the electrophoretic mobility of polyelectrolytes through gels.
Phys. Rev. A - Gen. Phys. 40, 4752-4755 (1989)

2629. A.F. DE MAHIEU, D. DAOUST, J. DEVAUX, M. DE VALCK and C. STRAZIELLE On the molecular weight determination of poly(methyl phenyl) silane.
Bull. Soc. Chim. Belg. 98, 803-809 (1989)

2630. D.L. DORSET, J. HANLON, C.H. McCONNELL, J.R. FRYER, B. LOTZ, J.C. WITTMANN, E. BECKMANN and F. ZEMLIN : Why do polyethylene crystals have sectors ?
Proc. Natl. Acad. Sci. USA 87, 1696-1700 (1990)

2631. D. DURET, M. BÉRANGER, M. MOUSSAVI, P. TUREK and J.J. ANDRÉ : High resolution low field ESR spectrometer.
Synthet. Metal 27, B175-B180 (1988)

2632. B. FRANCOIS, C. MATHIS and F. IGNATIOUS : Chemical n doping of polyacetylene with alkaline and tetraalkyl ammonium cations.
in "Electronic Properties of Conjugated Polymers III" (H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth eds.), Springer Verlag Berlin, Springer Series in Solid State Sciences 91, 19-23 (1989)

2633. E. FRANTA and Y. GNANOU : Synthesis and applications of macromonomers.
in "Frontiers in Macromolecular Science" (T. Saegusa ed.), Blackwell Scientific Publications, pp. 189-194 (1989)

2634. G. FRIEDMANN and Y. GUILBERT : Characterization of poly[bis(allylcarbonate)diethylene-glycol-*co*-bis(dimethylsilyl)-*p*-benzene] : application as stationary phase in gas chromatography.
J. Chromatogr. Sci. 27, 600-601 (1989)

2635. M. GALIN : Gas-liquid chromatography study of the thermodynamics of interactions between linear polyethylene and non-polar and polar solutes.
Polymer 30, 2074-2079 (1989)

2636. D. GRAEBLING, D. FROELICH and R. MULLER : Viscoelastic properties of polydimethylsiloxane-polyoxyethylene blends in the melt.
J. Rheol. 33, 1283-1291 (1989)

2637. D. GRAEBLING and R. MULLER : Rheological behavior of polydimethylsiloxane/polyoxyethylene blends in the melt. Emulsion model of two viscoelastic liquids.
J. Rheol. 34, 193-205 (1990)

2638. M.J. GRIMSON, M. BENMOUNA and H. BENOIT : Scattering from polyelectrolyte solutions.
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 84, 1563-1574 (1988)

2639. Z. GRUBISIC-GALLOT, J.P. LINGELSER and Y. GALLOT : Characterization of block copolymers by size exclusion chromatography.
Polym. Bull. 23, 389-395 (1990)

2640. J.M. GUENET, D.M. SADLER and S.J. SPELLS : Solution-grown crystals of isotactic polystyrene : neutron scattering investigation of the variation of chain trajectory with crystallization temperature.
Polymer 31, 195-201 (1990)

2641. R. GUILARD, J.M. BARBE, P. RICHARD, P. PETIT, J.J. ANDRÉ, C. LECOMTE and K.M. KADISH : Electrocrystallization and X-ray structure of partially oxidized stacked porphyrin trimers of the form $[(OEP)Ga]_3F_2(BF_4)_2.C_7H_8$.
J. Amer. Chem. Soc. 111, 4684-4687 (1989)

2642. G. HADZIIOANNOU, R.G. HORN, S.J. HIRZ, C.W. FRANK, J.M. CATALA and G. TEN BRINKE : Interactions between surfaces intermediated by polymer melts.
Polym. Prepr. 30(1), 356-357 (1989)

2643. X.W. HE, J.E. HERZ and J.M. GUENET : Physical gelation of a multiblock copolymer : effect of solvent type.
Macromolecules 22, 1390-1397 (1989)

2644. C. HOLTZSCHERER and F. CANDAU : Influence of electrolytes on the stability of polymerized microemulsions.
in "Surfactants in Solution 10" (K.L. Mittal ed.), Plenum Press, 223-231 (1989)

2645. R.G. HORN, S.J. HIRZ, G. HADZIIOANNOU, C.W. FRANK and J.M. CATALA : A reevaluation of forces measured across thin polymer films : nonequilibrium and pinning effects.
J. Chem. Phys. 90, 6767-6774 (1989)

2646. F. IGNATIOUS, M. BERNARD, B. FRANCOIS and C. MATHIS : Tetra-alkyl ammonium complexes of $(CH)_x$ and $(CD)_x$. A comparative ESR investigation.
Synthet. Metal 33, 47-55 (1989)

2647. F. IGNATIOUS, B. FRANCOIS and C. MATHIS : A D.C. conductivity study of tetra-alkyl ammonium inserted polyacetylenes.
Synthet. Metal 32, 283-299 (1989)

2648. F. IGNATIOUS and C. MATHIS : Thermal aging of tetraalkyl ammonium doped polyacetylenes.
Macromolecules 23, 70-77 (1990)

2649. K. IKEDA, K. ESUMI, K. MEGURO, W. BINANA-LIMBÉLÉ, R. ZANA and B. LINDMAN : Re-examination of aggregation behavior of disodium 1,12-dodecane disulfate.
J. Colloid Interface Sci. 130, 290-292 (1989)

2650. K. IKEDA, M. YASUDA, M. ISHIKAWA, K. ESUMI, K. MEGURO, W. BINANA-LIMBÉLÉ and R. ZANA : Physicochemical properties of α,w-type bolaform surfactant in aqueous solution. Eicosane-1,20-bis(triethylammonium bromide).
Colloid Polym. Sci. 267, 825-830 (1989)

2651. F. ILMAIN, F. SCHOSSELER and S.J. CANDAU : QELS and SANS study of poly(acrylic acid) gels.
in "Molecular Basis of Polymer Networks" (A. Baumgaertner, C. Picot eds.), Springer Proceedings in Physics 42, 143-146 (1989)

2652. A. JADA, J. LANG, S.J. CANDAU and R. ZANA : Structure and dynamics of water-in-oil microemulsions.
Colloid Surface 38, 251-261 (1989)

2653. A. JADA, J. LANG and R. ZANA : Ternary water in oil microemulsions made of cationic surfactants, water, and aromatic solvents. 1. Water solubility studies.
J. Phys. Chem. 94, 381-387 (1990)

2654. A. JADA, J. LANG, R. ZANA, R. MAKHLOUFI, E. HIRSCH and S.J. CANDAU : Ternary water in oil microemulsions made of cationic surfactants, water, and aromatic solvents. 2. Droplet sizes and interactions and exchange of material between droplets.
J. Phys. Chem. 94, 387-395 (1990)

2655. J.F. JOANNY : Kinetics of spreading, Hele Shaw cell with open boundaries.
Phys. Scr. T29, 270-273 (1989)

2656. J.F. JOANNY : The sol-gel transition.
Physica B 156, 381-386 (1989)

2657. J.F. JOANNY and L. LEIBLER : Weakly charged polyelectrolytes in a poor solvent.
J. Phys. Paris 51, 545-557 (1990)

2658. J.F. JOANNY and C.M. MARQUES : Copolymer adsorption.
in "Space-Time Organization in Macromolecular Fluids" (F. Tanaka, M. Doi, T. Ohta eds.), Springer Verlag Berlin, Springer Series in Chemical Physics 51, 152-161 (1989)

2659. J.F. JOANNY and M.O. ROBBINS : Motion of a contact line on a heterogeneous surface.
J. Chem. Phys. 92, 3206-3212 (1990)

2660. A. JOHNER, E. BOUCHAUD and M. DAOUD : Stretching of a polymer by an attractive wall.
J. Phys. Paris 51, 495-502 (1990)

2661. A. JOHNER and P. SCHAAF : Reflection of light at a flat interface under normal incidence : a renewed macroscopic description.
Phys. Rev. B - Condensed Matter 40, 10 231-10 237 (1989)

2662. A. JOHNER, P. SCHAAF et A. SCHMITT : Étude microscopique de la réflexion de la lumière par une interface stratifiée en incidence oblique : validité de l'approximation macroscopique pour la détermination et l'exploitation du profil d'indice.
J. Optics Paris 20(4), 157-167 (1989)

2663. H.D. KEITH, F.J. PADDEN Jr., B. LOTZ and J.C. WITTMANN : Asymmetries of habit in polyethylene crystals grown from the melt.
Macromolecules 22, 2230-2238 (1989)

2664. H. KHERADMAND and J. FRANCOIS : Predictions of the evolution with time of the viscosity of acrylamide-acrylic acid copolymer solutions at high temperature.
in "Oil Field Chemistry. Enhanced Recovery and Production Stimulation" (J.K. Borchardt, T.F. Yen eds.), ACS Symposium Series 396, 111-123 (1989)

2665. M. KLEIN, A. BRULET and J.M. GUENET : Molecular structures in isotactic polystyrene thermoreversible gels.
Macromolecules 23, 540-548 (1990)

2666. S. KRAUSE, H. BENOIT and C. PICOT : Calculation of elastic small-angle neutron scattering from labeled gels.
in "New Trends in Physics and Chemistry of Polymers" (Lieng-Huang Lee ed.), Plenum Press,New York, p. 483-496 (1989)

2667. M. LAMBLA : Les polymères en tant que matériaux.
Suppl. à l'Encyclopédie Quillet, p. 211-216 (1989)

2668. A. LAPP, L. LEIBLER, F. SCHOSSELER and C. STRAZIELLE : Scaling behavior of pregel sols obtained by end-linking of linear chains.
Macromolecules 22, 2871-2873 (1989)

2669. J. LE MOIGNE, B. FRANCOIS, D. GUILLON, A. HILBERER, A. SKOULIOS, A. SOLDERA and F. KAJZAR : Towards ordered conjugated polymers for non-linear optics : acetylenic and diacetylenic liquid-crystalline derivatives.
Inst. Phys. Conf. Ser. 103, 209-214 (1989)

2670. A.J. LOVINGER, B. LOTZ and D.D. DAVIS : Electron microscopic investigation of the structure and morphology of syndiotactic polypropylene.
in "Proceedings of the 47th Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America" (G.W. Bailey ed.), San Francisco Press Inc., pp. 358-359 (1989)

2671. G. LUTRINGER, B. MEURER and G. WEILL : Analysis of fluorinated polymers : several approaches by wideline nuclear magnetic resonance.
Makromol. Chem. - Macro. Chem. Phys. 190, 2815-2819 (1989)

2672. R. MADRU, G. GUILLAUD, M. AL SADOUN, M. MAITROT, J.J. ANDRÉ, J. SIMON et R. EVEN : Description d'un transistor à effet de champ utilisant un semi-conducteur moléculaire intrinsèque.
C. R. Acad. Sci. Ser. II Mec. Phys. 306, 1427-1429 (1988)

2673. C. MAECHLING-STRASSER, P. DÉJARDIN, J.C. GALIN and A. SCHMITT : Preadsorption of polymers on glass and silica to reduce fibrinogen adsorption.
J. Biomedical Materials Research 23, 1385-1393 (1989)

2674. C. MAECHLING-STRASSER, P. DÉJARDIN, J.C. GALIN, A. SCHMITT, V. HOUSSE-FERRARI, B. SÉBILLE, J.N. MULVIHILL and J.P. CAZENAVE : Synthesis and adsorption of a poly(N-acetylethyleneimine)-polyethyleneoxide-poly (N-acetylethyleneimine) triblock-copolymer at a silica/solution interface. Influence of its preadsorption on platelet adhesion and fibrinogen adsorption.
J. Biomedical Materials Research 23, 1395-1410 (1989)

2675. R. MAKHLOUFI, E. HIRSCH, S.J. CANDAU, W. BINANA-LIMBÉLÉ and R. ZANA Fluorescence quenching and elastic and quasi-elastic light scattering studies of elongated micelles in solutions of cetyltrimethylammonium chloride in the presence of sodium salicylate.
J. Phys. Chem. 93, 8095-8101 (1989)

2676. A. MALLIARIS, J. LANG and R. ZANA : Fluorescence quenching and the study of micellar systems : possibilities and limitations of the method.
in "Surfactants in Solution 7" (K.L. Mittal ed.), Plenum Press, New-York, pp. 125-139 (1989)

2677. C.M. MARQUES and J.F. JOANNY : Adsorption of random copolymers.
Macromolecules 23, 268-276 (1990)

2678. C.M. MARQUES and J.F. JOANNY : Block copolymer adsorption in a nonselective solvent.
Macromolecules 22, 1454-1458 (1989)

2679. C. MATHIS, B. FRANCOIS and F. IGNATIOUS : Chemical insertion of organic cations into polyacetylene : kinetics and doping level control.
Synthet. Metal 35, 91-96 (1990)

2680. O. MAUZAC and R. SCHIRRER : Effect of particle volume fraction on crack-type crazes in high impact poly(methyl methacrylate).
J. Appl. Polym. Sci. 38, 2289-2302 (1989)

2681. F. MELO, J.F. JOANNY and S. FAUVE : Fingering instability of spinning drops.
Phys. Rev. Lett. 63, 1958-1962 (1989)

2682. P. MICHEL, A. MORADPOUR, M. RIBAULT, P. PETIT and J.J. ANDRÉ : Does non-planarity obstruct low-dimensional conducting polyarene cation radical salts ?
J. Chem. Soc. Chem. Commun. pp. 1173-1174 (1989)

2683. S.T. MILNER, J.F. JOANNY and P. PINCUS : Buckling of Langmuir monolayers.
Europhys. Lett. 9, 495-500 (1989)

2684. Y. MUTO, K. ESUMI, K. MEGURO and R. ZANA : Comments on "Pyrene fluorescence as a probe of fluorocarbon micelles and their mixed micelles with hydrocarbon surfactants".
Langmuir 5, 885-886 (1989)

2685. Y. MUTO, K. YODA, N. YOSHIDA, K. ESUMI, K. MEGURO, W. BINANA-LIMBÉLÉ and R. ZANA : The effect of alcohols on the properties of aqueous solutions of hydrocarbon and fluorocarbon surfactants.
J. Colloid Interface Sci. 130, 165-175 (1989)

2686. C.P.R. NAIR and G. CLOUET : Block copolymers via thermal polymeric iniferters. Synthesis of silicone-vinyl block copolymers.
Macromolecules 23, 1361-1369 (1990)

2687. C.P.R. NAIR and G. CLOUET : Phosphorus functional telomers of vinyl polymers through functional thermal iniferter.
Makromol. Chem. Macro. Chem. Phys. 190, 1243-1252 (1989)

2688. C.P.R. NAIR, G. CLOUET and P. CHAUMONT : Functionalization of PMMA by a functional "iniferter" : kinetics of polymerization of MMA using *N,N'*-diethyl-*N,N'*-bis(2-hydroxyethyl)thiuram disulfide.
J. Polym. Sci. A - Polym. Chem. 27, 1795-1809 (1989)

2689. C.P.R. NAIR, G. CLOUET and Y. GUILBERT : Flame and thermal resistance of phosphorus-functionalized poly(methyl methacrylate) and polystyrene.
Polym. Degrad. Stabil. 26, 305-331 (1989)

2690. L. OULD KADDOUR and C. STRAZIELLE : The scaling laws in ternary systems : polymer-polymer-good solvent. An experimental study.
in "New Trends in Physics and Physical Chemistry of Polymers" (Lieng-Huang Lee ed.), Plenum Publishing Corporation, p. 229-237 (1989)

2691. E. PEFFERKORN, A. HAOUAM and R. VAROQUI : Kinetics of exchange between adsorbed and free polymers at a solid/liquid interface.
Macromolecules 22, 2677-2682 (1989)

2692. E. PEFFERKORN, A.C. JEAN-CHRONBERG and R. VAROQUI : Conformational relaxation of polyelectrolytes at a solid-liquid interface.
Macromolecules 23, 1735-1741 (1990)

2693. E. PEFFERKORN and S. STOLL : Cluster fragmentation in electrolyte induced aggregation of latex.
J. Chem. Phys. 92, 3112-3117 (1990)

2694. E. PEFFERKORN and R. VAROQUI : Dynamics of latex aggregation. Modes of cluster growth.
J. Chem. Phys. 91, 5679-5686 (1989)

2695. A. PETERS, F. SCHOSSELER and S.J. CANDAU : Cooperative diffusion coefficient in water-swellable polymeric networks.
in "Polymers in Aqueous Media" (J.E. Glass ed.), Advances in Chemistry Series 223, 45-60 (1989)

2696. P. PETIT and J.J. ANDRÉ : Application of pulsed ESR to a room-temperature study of the influence of oxygen on a molécular semiconductor.
Bruker Report 2, 7-8 (1989)

2697. R. PIXA, V. LE DU and C. WIPPLER : Measurement of volume changes during torsion of unplasticized PVC by means of a torsional dilatometer : physical aging behaviour.
in "Integration of Fundamental Polymer Science and Technology III" (P.J. Lemstra, L.A. Kleintjens eds.), Elsevier Applied Sciences Londres, p. 381-385 (1989)

2698. J.M. PUJOL, J. BROSSAS and J.M. CATALA : Synthesis of polybutadiene-polysulphide.
J. Polym. Sci. A - Polym. Chem. 26, 1573-1586 (1988)

2699. R. RAHBARI, D. SARAZIN and J. FRANCOIS : Interactions between acrylamide-acrylic acid copolymers in aqueous solutions.
in "Oil-Field Chemistry. Enhanced Recovery and Production Stimulation" (J.K. Borchardt, T.F. Yen eds.), ACS Symposium Series 396, 124-136 (1989)

2700. H. REISS and P. SCHAAF : Hard spheres : thermodynamics and geometry.
J. Chem. Phys. 91, 2514-2524 (1989)

2701. P. REMPP and J.E. HERZ : Model polymers.
in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" (H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges eds.), Supplement Volume, Second Edition, John Wiley & Sons, p. 493-506 (1989)

2702. P. REMPP and P. LUTZ : Synthesis of graft copolymers.
in "Comprehensive Polymer Science" (G. Allen, J.C. Bevington eds.), Vol. 6 : "Polymer Reactions", Pergamon Press, p. 403-421 (1989)

2703. P. SCHAAF and H. REISS : Application of the geometric Gibbs equation : hard spheres at high density.
J. Chem. Phys. 92, 1258-1265 (1990)

2704. P. SCHAAF and J. TALBOT : Surface exclusion effects in adsorption processes.
J. Chem. Phys. 91, 4401-4409 (1989)

2705. R. SCHIRRER : Optical interferometry : running crack-tip morphologies and craze material properties.
Advan. Polym. Sci. 91/92, 215-261 (1990)

2706. P. SOTTA, B. DELOCHE and J.E. HERZ : Effect of polymer density on the orientational interactions in PDMS networks : a ^{2}H NMR study.
in "Molecular Basis of Polymer Networks" (A. Baumgaertner, C. Picot eds.), Springer Proceedings in Physics 42, 115-119 (1989)

2707. M.T. TABKA, J.M. WIDMAIER and G.C. MEYER : Kinetic aspects of IPN formation in view of improved damping.
Polym. Mat. Sci. Eng. 60, 659-663 (1989)

2708. M.T. TABKA, J.M. WIDMAIER and G.C. MEYER : Structural parameters of the network formed first in in-situ sequential interpenetrating polymer networks.
Makromol. Chem. Macromol. Symp. 30, 31-44 (1989)

2709. J. TALBOT and P. SCHAAF : Random sequential adsorption of mixtures.
Phys. Rev. A - Gen. Phys. 40, 422-427 (1989)

2710. J. TALBOT, J. TARJUS and P. SCHAAF : Unexpected asymptotic behavior in random sequential adsorption of non spherical particles.
Phys. Rev. A - Gen. Phys. 40, 4808-4811 (1989)

2711. J.M. THOMANN, M.J. MURA, S. BEHR, J.D. APTEL, A. SCHMITT, E.F. BRES and J.C. VOEGEL : Adsorption kinetics of human plasma albumin on negatively charged hydroxyapatites. Surface charge effects.
Colloid Surface 40, 293-305 (1989)

2712. J.M. THOMANN, J.C. VOEGEL, M. GUMPPER and P. GRAMAIN : Dissolution kinetics of human enamel powder. II. A model based on the formation of a self-inhibiting surface layer.
J. Colloid Interface Sci. 132, 403-412 (1989)

2713. S.M. TROIAN, E. HERBOLZHEIMER, S.A. SAFRAN and J.F. JOANNY : Fingering instabilities of driven spreading films.
Europhys. Lett. 10, 25-31 (1989)

2714. P. TUREK, J.J. ANDRÉ, M. MOUSSAVI and G. FILLION : Septet spin state in the Lithium phthalocyanine pi-radical compound. Role of dioxygen.
Mol. Cryst. Liquid Cryst. 176, 535-546 (1989)

2715. P. TUREK, M. MOUSSAVI and J.J. ANDRÉ : Magnetic properties of the Lithium phthalocyanine π-radical. Role of dioxygen.
Europhys. Lett. 8, 275-280 (1989)

2716. P. TUREK, M. MOUSSAVI, P. PETIT and J.J. ANDRÉ : The Lithium phthalocyanine radical : a low-dimensional molecular band semiconductor.
Synthet. Metal 29, F65-F70 (1989)

2717. R. VAROQUI and E. PEFFERKORN : Experimental and theoretical aspects on cluster size distribution of latex particles flocculating in presence of electrolytes and water soluble polymers.
Prog. Colloid Polym. Sci. 79, 194-201 (1989)

2718. R.E. VERRALL, S. MILIOTO, A. GIRAUDEAU and R. ZANA : Polarographic measurements of micellar diffusion coefficients : new results and implications of surfactant adsorption at the mercury-solution interface.
Langmuir 5, 1242-1249 (1989)

2719. J.C. VOEGEL, S. BEHR, M.J. MURA, J.D. APTEL, A. SCHMITT and E.F. BRES : Kinetic and equilibrium aspects of human albumin adsorption onto biological apatite beads.
Colloid Surface 40, 307-321 (1989)

2720. A. WICKER, B. LOTZ, J.C. WITTMANN and J.F. LEGRAND : Electron microscope studies of ferroelectric domain structures of triglycine sulphate crystals using polymer decoration.
Polym. Commun. 30, 251-253 (1989)

2721. J.M. WIDMAIER and G.C. MEYER : Chemical aspects in the formation of interpenetrating polymer networks.
in "Advances in Interpenetrating Polymer Networks - vol. I" (D. Klempner, K.C. Frisch eds.), Technomic Publishing Co., Lancaster PA, p. 155-183 (1989)

2722. H. XU, J.M.G. MARTINHO, M.A. WINNIK and G. BEINERT : Transient effects in diffusion-controlled polymer cyclization.
Makromol. Chem. - Macro. Chem. Phys. 190, 1333-1343 (1989)

2723. F. YAN, P. DÉJARDIN and J.C. GALIN : Hydrophilic graft polyacrylonitrile copolymers : 1. Synthesis and characterization in dilute solution.
Polymer 31, 736-742 (1990)

2724. R. ZANA and A. DJAVANBAKHT : Effect of additives on the c.m.c. and on the degree of micelle ionization of tetradecyltrimethylammonium bromide in aqueous solutions.
Tenside Surfactants Detergents 26, 227-230 (1989)

2725. Y.H. ZANG, R. MULLER and D. FROELICH : Determination of crosslinking density of polymer networks by mechanical data in simple extension and by swelling degree at equilibrium.
Polymer 30, 2060-2062 (1989)

2726. C.L. ZHAO, Y. HOLL, T. PITH and M. LAMBLA : Surface analysis and adhesion properties of coalesced latex films.
Brit. Polym. J. 21, 155-160 (1989)

INDEX DU PERSONNEL

INDEX DU PERSONNEL "CHERCHEUR" PERMANENT

Pages et n° de publications

J.J. ANDRE	88(j,k,l,n),2486,2529,2551,2552,2553,2577,2578,2585, 2586, 2609, 2631,2641,2672,2682,2696,2714,2715,2716
J. BASTIDE	52(b), 53(c),2542,2606,2607,2608,2616
G. BEINERT	2458,2534,2574,2722
H. BENOIT	31(n), 52(b), 53(e),2459,2460,2478,2515,2544,2576,2610, 2611,2612,2615,2638,2666
A. BIEBER	
J. BROSSAS	32(w,z),2465,2562,2563,2698
F. CANDAU	72(f,g,h,i,j,k),73(l,m,n),2468,2469,2502,2617,2618,2619, 2620,2622,2623,2624,2644
J.M. CATALA	32(w,x),2642,2645,2698
Ph. CHAUMONT	31(m),32(r,s),2534,2688
F. CLOUET	32(y,z)
G. CLOUET	32(r,s,t,u,v),2560,2561,2562,2563,2686,2687,2688,2689
C. CROUZET	2625
L. DANICHER	
J. DAYANTIS	2472,2473
Ph. DEJARDIN	31(f,g),73(r),74(x,y),2474,2546,2568,2627,2628,2673, 2674,2723
M. DUVAL	2463,2464,2478,2615
B. FRANCOIS	32(q),2486,2504,2505,2506,2532,2565,2566,2601, 2602,2626,2632,2646,2647,2669,2679
J. FRANCOIS	53(f,g,h,i,j,k,l),54(p,q,r),2480,2513,2514,2557,2558, 2567,2664,2699
E. FRANTA	31(l),2467,2481,2482,2564,2633
Y. FRERE	31(c,f,g,h,i,j),74(x,y),2483
G. FRIEDMANN	2634
D. FROELICH	103(a,c),2462,2575,2599,2636,2725
J.C. GALIN	2457,2474,2484,2523,2531,2545,2613,2673,2674,2723
M. GALIN	30(a),2484,2523,2635
Y. GALLOT	2559,2639
Z. GALLOT	2576,2604,2639
Y. GNANOU	31(k,l,o),32(p),2488,2489,2490,2633
Ph. GRAMAIN	30(b),31(c,d,e,f,g,h,i,j),74(x,y),2474,2477,2483,2491, 2546,2712
J. HERZ	2458,2476,2493,2494,2495,2496,2534,2541,2543,2564, 2574,2580,2643,2701,2706
G. HILD	
Y. HOLL	2500,2501,2600,2726
D. HUILIER	
J.F. JOANNY	52(a),54(n,v),2655,2656,2657,2658,2659,2677,2678,2681, 2683,2713
A. JOHNER	54(n),73(r,s,w),2512,2660,2661,2662
R. KNOESEL	2623
J. LADEVEZE	

M. LAMBLA	2517,2518,2519,2520,2521,2530,2600,2667,2726
J. LANG	72(a,d,e),2508,2522,2652,2653,2654,2676
B. LOTZ	87(a,b,e),2475,2527,2528,2594,2595,2630,2663,2670,2720
P. LUTZ	31(n),2488,2489,2702
E. MARCHAL	88(h)
J. MARCHAL	2625
P. MARIE	54(s),2559
C. MARQUES	2658,2677,2678
A. MATHIS	
C. MATHIS	32(q),2486,2504,2505,2506,2532,2533,2565,2566,2626,2632, 2646,2647,2648,2679
B. MEURER	31(h,i,),87(f),2498,2499,2516,2671
G. MEYER	2495,2496,2509,2510,2511,2537,2541,2584,2707,2708, 2721
R. MULLER	31(o),53(d,m),103(a,b,c,d),2455,2457,2462,2535,2575, 2599,2636,2637,2725,
R. NUFFER	2532
J.F. PALIERNE	103(b)
N. PARIZEL	
E. PEFFERKORN	73(o,p,q,t,u,v),2492,2547,2548,2549,2587,2588,2590, 2691,2692,2693,2694,2717
P. PETIT	88(i,j),2551,2552,2553,2586,2641,2682,2696,2716
C. PICOT	53(d,m),103(a),2455,2460,2478,2515,2531,2535,2542, 2543,2612,2615,2666,
R. PIXA	2554,2555,2697
M. RAWISO	
L. REIBEL	31(l),2481,2482
P. REMPP	31(k,l,m,n,o),32(p),2490,2564,2604,2605,2701,2702
D. SARAZIN	53(g,h,i,j,k),54(r),2480,2567,2699
P. SCHAAF	73(r,s),2512,2568,2569,2570,2571,2661,2662,2700, 2703,2704,2709,2710
R. SCHIRRER	2572,2573,2603,2680,2705
A. SCHMITT	73(r),2452,2453,2474,2512,2546,2590,2662,2673,2674, 2711,2719
F. SCHOSSELER	53(c),54(t,u),2471,2576,2651,2668,2695
J. SELB	
P. SPEGT	88(i),2516
C. STRAZIELLE	54(o),2526,2540,2550,2576,2629,2668,2690
J. STURM	2582,2583
J. TERRISSE	
A. THIERRY	87(e),2524,2525,2595
Ph. TUREK	88(k,l,m),2553,2585,2586,2631,2714,2715,2716
R. VAROQUI	73(p,u,v),2547,2548,2549,2556,2587,2588,2691,2692, 2694,2717
G. WEILL	87(f,g),2498,2499,2516,2531,2582,2583,2592,2671
J.M. WIDMAIER	2495,2496,2509,2510,2511,2537,2541,2584,2593,2707, 2708,2721
C. WIPPLER	2555,2603,2697
J.C. WITTMANN	72(i),87(b,e),2475,2594,2595,2624,2630,2663,2720
R. ZANA	72(b,c,d,e),2461,2470,2497,2507,2508,2589,2596, 2597,2598,2614,2621,2649,2650,2652,2653,2654,2675, 2676,2684,2685,2718,2724
J.G. ZILLIOX	2458,2534,2574

LISTE DES PERSONNES AYANT OBTENU UNE THESE OU UN DIPLOME AU LABORATOIRE

(Le nom des personnes actuellement présentes au laboratoire est souligné)

NOMS	Année Naissance	Année Entrée labo	Type+année Diplôme	Situation actuelle
LERAY J.	1918	1945	Etat 59	Prof.Univ.Metz retraité
Mme BRINI M.	1919	1946	Etat 54	Prof.ULP honoraire
BENOIT H.	1921	1946	Etat 50	Prof.Emér.ULP Anc. Dir.ICS
CERF R.	1924	1946	Etat 50	Prof.ULP/Inst.Le Bel
VALLET G.	1921	1947	Etat 52	Prof. honoraire Univ.Lyon
DONNET J.B.	1923	1947	Etat 52	Prof.Univ Hte Alsace
POUYET J.	1924	1947	Univ 66	MR retraité Vichy
Mme DAUNE-DUBOIS	1923	1947	Ing 54	Mère de famille Orléans
HORN P.	1925	1948	Etat 54	Prof. Nancy I
Mlle CHAMPAGNE M.	1920	1948	Etat 56	MR retraitée
ORTLIEB Cl.	1923	1948	Ing 50	Ingénieur-Conseil Strasbourg
Mme HORN C.	-	1948	Et.Sup.50	Prof. Nancy
REMPP P.	1928	1949	Etat 57	DR1
Mme MAZEN-KNOBLOCH	1928	1950	Etat 60	MR retraitée
KOCHER R.	1927	1950	Ing 54	Ing Thaon les Vosges
KOHLER A.	1925	1951	Ing 53	IR retraité
WIPPLER C.	1927	1951	Etat 55	Prof ULP/Ancien Dir ICS
MERMOUD C.	1928	1951	Ing 56	Retraité
SINN V.	1907	1952	Etat 54	Décédé Nov. 87
MARCHAL J.	1929	1952	Etat 57	DR1
DAUNE M.	1925	1952	Etat 58	Prof./Dir CBM Orléans
KEPES A.			Etat 58	Retraité Paris
BLUMSTEIN A.	1930	1952	Ing 60	Prof.Lowell Inst Techn USA
BERTINOTTI A.	1929	1952	Etat 57	Ing CEA
BARO R.	1928	1953	Etat 59	Prof.Univ. Metz - peintre
WAHL Ph.	1930	1953	Etat 62	DR CBM Orléans
KOBRYNER W.	1929	1953	Ing 59	D.G. Ind.Privée Vosges
WEILL G.	1933	1954	Etat 58	Prof.ULP/Dir. ICS
Mme PALMADE-DOLLFUS	1932	1954	Etat 60	Mère de famille
SPACH G.	1930	1954	Etat 61	Dir Labo Ch.Macrom.Rouen
FREUND L.	1929	1954	Etat 61	Décédé Nov. 1968
Mme CHEVALLIER-HARTMANN M.R.	1930	1954	Etat 64	CR IBMC Strasbourg
ELLES J.	1931	1954	Univ 58	Resp Forum Lyon
MUSTACCHI H.	1930	1954	Ing 58	Ind papier Londres
SKOULIOS A.	1934	1955	Etat 59	DR1
LAVILLAUREIX J.	-	1955	Etat 59	Prof.Médecine Strasbourg
Mme LOUCHEUX M.H.	1934	1955	Etat 62	DR1,Dir Un.INSERM Lille
Mme MARCHAL E.	1931	1955	Etat 64	DR2
BEINERT G.	1931	1955	Etat 68	CR1
Mme FREUND-CHEVALLIER	1928	1955	Univ 65	IngIBMC Strasbourg
HAMAIDE N.	1933	1955	Ing 57	Prêtre
GUBLER M.	1932	1956	Etat 61	Prof. Univ. Cathol. Lille
LAPP Ch.	1932	1956	Etat 62	Prof.Pharmacie Strasbourg
NICOLAÎEFF A.	1928	1956	Etat 62	Décédé 1985

HERZ J.	1928	1956	Etat 63	DR2
Mme HUSSON-REISS	1935	1956	Etat 63	MR Photosynthèse Gif/Yvette
JACOB M.	1934	1956	Etat 65	Décédé 1984
BRAUN G.	1933	1956	Etat 66	Esso, Bruxelles
BERNARDI G.	1929	1956	Etat 67	DR IBM Paris
LITZLER R.	1932	1956	Etat 67	Prof CEGEP Rosemont Montréal
LOUCHEUX Cl.	1931	1957	Etat 63	Prof USTL Lille
ROTH J.P.	1936	1957	Etat 63	DR2/s/Dir ICS
SPEGT P.	1937	1957	Etat 64	Prof. ULP
WITZ J.B.	1935	1957	Etat 64	DR, IBMC Strasbourg
FROELICH D.	1934	1957	Etat 66	Prof. ULP
KNOESEL R.	1936	1957	Etat 66	CR1
CROUZET Cl.	1934	1957	Etat 66	CR1
WOLFF Cl.	1935	1957	Etat 67	Prof.Ecole Text.Mulhouse
MARTIN D.	1934	1957	3 C. 59	Industrie ?
RIBEYROLLES Ph.	1935	1957	3 C. 60	SNEA(P) Paris
RYDEL E.	1934	1957	Sc.Ap.65	?
LENG M.	1935	1958	Etat 62	DR, CBM Orléans
MINOUX J.	1932	1958	Etat 62	DR Dévelop. Atochem
CANDAU S.	1936	1958	Etat 63	DR1, Inst. Le Bel
VAROQUI R.	1935	1958	Etat 65	DR1
GALLOT B.	1935	1958	Etat 65	DR2, LMO Vernaison
STRAZIELLE Cl.	1937	1958	Etat 65	DR2
GUGUMUS F.	1936	1958	Etat 65	Ciba-Geigy, Bâle
REISS Cl.	1934	1958	Etat 65	DR2, Fond. Curie, Orsay
HINSCHBERGER A.	1936	1958	Etat 66	Décédé 1976
SCHWEITZ H.	1936	1958	Etat 67	CNRS, Nice
PICOT Cl.	1935	1958	Etat 68	DR2
MEYER G.	1934	1958	Etat 68	CR1
MITA Itaru	1929	1958	Univ 59	Inst.Sci.Spatiales Aéron. Tokyo
FINAZ G.	1935	1958	3 C. 61	Dir.Gén.Gerflex, Lyon
Mme MASSON-MATHIEU F.	1935	1958	3 C. 65	Mère de famille
FRANÇOIS B.	1936	1958	Ing. 64	DR2
BAUMGARTNER B.	1935	1958	Et.Sup.60	Inspect. Général
FRANTA E.	1935	1959	Etat 65	DR2
GALLOT Y.	1936	1959	Etat 64	DR2
ZANA R.	1937	1959	Etat 64	DR1
VINCENT J.M.	1938	1959	Etat 64	Dir.Rel.Ind. ULP
CHAMBRON J.	-	1959	Etat 65	Prof. Médecine, Strasbourg
MATHIS A.	1938	1959	Etat 66	CR1
SHECHTER E.	1937	1959	Etat 67	Prof. Paris Orsay
DICK R.	1934	1959	Etat 69	IRCHA, Paris
MONTERO H.	-	1959	Univ 61	Ciba-Geigy, Bombay, Inde
RABESIAKA J.	1927	1959	3 C. 61	Univ. Tananarive, Madagascar
URIBE VELASCO M.	1933	1959	3 C. 62	Pr. Ec.Polyt. Mexico
Mme REVEL-BANNER C.	1937	1959	3 C. 63	Israël
BEYL J.P.	1934	1959	Ing. 70	IR
BOECKEL G.	1936	1959	Et.Sup.60	Pr.Math.Spe. Lyc.Kléber
DONDOS A.	1934	1960	Etat 64	Prof.Univ.Patras, Grèce
DAYANTIS J.	1935	1960	Etat 67	CR1
HILD G.	1937	1960	Etat 68	CR1
Mlle BACH M.L.	1928	1960	Etat 68	CR, IBMC
LANG J.	1936	1960	Etat 68	DR2
Mme PICOT-MAGOT M.	1937	1960	Etat 69	Ing. Centre Calcul

HERMANN G.	1941	1964	Etat 73	Ing. Bruker, Wissembourg
SCHMITTER A.	1940	1964	3 C. 67	
TERRISSE J.	1940	1964	3 C. 67	Prof. EAHP
Mme HUGELIN-PERIN C.	1942	1964	3 C. 68	Mère de famille
KOENIG R.	-	1964	Sc.Ap.67	Dow, RFA
BITSCH B.	-	1964	Sc.Ap.68	?
CONSTANTIN D.	1941	1965	Etat 69	ORKEM,Mazingarbe
GEBUS G.	1944	1965	Etat 71	Commerçant,Caracas, Vénéz.
Mme LAMANDE -CHRISTMANN L.	1941	1965	Etat 75	CR Univ. Toulouse
KINOSCHITA Y.	1929	1965	Univ 66	Industrie, Japon
THOMES J.Cl.	1941	1965	3 C. 68	MAss Biochimie, Limoges
LAMANDE A.	1943	1965	3 C. 68	Ingénieur, Toulouse
GONDET J.Cl.	1941	1965	Ing. 69	Dir.Sci.Codiplast,Beaune
WEISS P.	1942	1966	Etat 69	Dir.ORKEM,Usine Dieuze
GROSIUS P.	1943	1966	Etat 70	ORKEM Marienau
AILHAUD H.	1943	1966	Etat 70	ATOCHEM St-Auban
PEFFERKORN E.	1944	1966	Etat 75	DR2
THOMASSIN Cl.	1943	1966	etat 76	Dow Chemical, Hamburg RFA
HEITZ F.	1943	1966	3 C. 68	CR, Montpellier
GEOFFROY M.	1944	1966	3 C. 68	Prof.Univ.Genève
CORNIBERT J.	1943	1966	3 C. 68	DR, Canada
METZ B.	1944	1966	3 C. 69	Décédé
DUPORTAIL G.	1944	1966	3 C. 69	CR,Fac Pharmacie
DOLLE F.	1943	1966	3 C. 70	Ciba-Geigy, Bâle
PERRET R.	1944	1967	Etat 70	Cerchar, Verneuil en Halatte
SCHMITT A.	1938	1967	Etat 72	Prof. ULP
Mlle GONTHIER A.	1936	1967	Etat 73	Ingénieur CNRS, Orsay
DUPLESSIX R.	1943	1967	Etat 75	Prof. Univ. Bordeaux
MATHIS Cl.	1944	1967	Etat 76	CR1
MALEKI P.	1938	1967	3 C. 69	Pharmacien à Téhéran
GRABER E.	-	1967	3 C. 69	Ing.Informaticien Peugeot
CREMEL G.	1944	1967	3 C. 69	CR Inst.Neurochimie,Strasbg
LEFEBVRE R.	1945	1967	3 C. 70	Prof.Ens.Second.Forbach
LAMPRECHT J.	1941	1967	3 C. 70	BASF Ludwigshaffen, RFA
REEBER A.	1944	1967	3 C. 70	Biochimie,CNRS,Strasbourg
Mme KLOTZ F.	1945	1967	3 C. 70	?
ARAGAO B.J.	1944	1967	3 C. 70	Brésil
CLEMENT R.	1946	1967	3 C. 71	IBMCS
Mme THIERRY-CYPRIEN A.	1944	1968	Etat 74	CR1
LE MOIGNE J.	1943	1968	Etat 74	CR1 GMO Strasbourg
PUSINERI C.	-	1968	Etat 75	RH.P.Div.Silicones
Mme DERRUAU -BERTHOLET D.	1946	1968	Etat 77	Labo Anal.Méd. Luxembourg
SUZUKI R.	1940	1968	Univ 70	Mitsubishi Petrochem.,Japon
PRECHNER R.	-	1968	Univ 70	C.R.Lacq SNEA(P)
LEVRESSE B.	1941	1968	3 C. 70	ORKEM, Mazingarbe
HERT M.	1946	1969	Etat 74	ORKEM, Mazingarbe
SEOW P.K.	1941	1969	Etat 74	Inst.Malaisien Caoutchouc
STURM J.	1946	1969	Etat 74	CR1
KEHDR M.G.	1944	1969	Etat 75	Prof.Univ.Caire,Egypte
SELB J.	1947	1969	Etat 78	CR1
BOURGUIGNON J.J.	1947	1969	Etat 78	CR,INSERM
Mme GAREL A.	1940	1969	3 C. 70	CR, Univ. Lyon

TSOULADZE G.	1936	1960	3 C. 62	SNEA(P)
MORA P.	1931	1960	3 C. 63	Ens. Secondaire
LEVY S.	1937	1960	3 C. 64	Fac. Médecine
LETOFFE M.	1937	1960	Ing. 64	RP Silicone, St-Fons
GENZLING J.	1937	1960	Et.Sup.62	Prof. Lycée
PORNIN R.	1939	1961	Etat 65	Chef Pers./Rel.Publ.SNEA
KOEPPEL	1937	1961	Etat 67	CDF Chimie
DECKER C.	1940	1961	Etat 67	DR, ENSC, Mulhouse
Mme DECKER-FREYSS D.	1941	1961	Etat 68	Mère de famille
Mme HERAN-MAYER N.	1940	1961	Etat 68	Décédée 1977
LOTZ B.	1939	1961	Etat 68	DR2
Mme FRANÇOIS-VALLEE J.	1941	1961	Etat 68	DR2
BRACK A.	1938	1961	Etat 70	DR2, CBM, Orléans
ZILLIOX J.G.	1937	1961	Etat 70	CR1
Mme HORNICK-HEVER Cl.	1939	1961	Etat 70	CR1
Mme ANDRE-FREY M.	1939	1961	Etat 71	Mère de famille
ABADIE M.	1938	1961	Etat 72	Prof.USTL, Montpellier
SCHREIBER J.P.	-	1961	Etat 72	Pr.Fac.Pharmacie, Dijon
Mme FUNFSCHILLING -FIX O.	1939	1961	Etat 72	Prof. ENSAIS, Strasbourg
GOMES DE CASTRO A.	1928	1961	3 C. 63	?
VOLLMER J.P.	1937	1961	3 C. 63	Astral
Mme CORDONNIER-GAUTHIER Cl.	1940	1961	3 c. 64	Marseille
Mme POLIAKOW-TOUVET MC	1937	1961	Univ 72	Mère de famille
DEBEAUVAIS F.	1923	1961	Ing. 62	Retraité
GELDREICH L.	-	1961	Ing. 65	A.D. CNRS, Paris-Nord
Mlle LOUX G.	1938	1961	Et.Sup.63	Prof. Lycée
GRAMAIN Ph.	1938	1962	Etat 66	DR2
Mme TRIPIER-DARCY F.	1940	1962	Etat 68	CR, INSERM, Lille
ASSIOMA F.	1939	1962	Etat 68	ORKEM, Carling
GILG B.	1939	1962	Etat 69	Ciba-Geigy, Bâle
TONDRE C.	1940	1962	Etat 69	DR2, LESOC, Nancy
ANDRE J.J.	1940	1962	Etat 70	DR2
WITTMANN J.Cl.	1939	1962	Etat 71	DR2
Mlle DUFOUR Cl.	1934	1962	Etat 71	Insp.Gén.Ens.Sec. Paris
MAYER R.	1938	1962	3 C. 64	CR, CBM Orléans
LAURENT G.	1939	1962	3 C. 64	?
BESNARD J.Cl.	-	1962	Ing. 66	?
STRAT M.	1936	1962	Ing. 66	Dir.Labo Polyrey, Dordogne
ARLIE J.P.	1939	1962	Sc.Ap.65	IFP Rueil-Malmaison
Mlle EHL J.	1940	1962	Et.Sup.63	?
Mme GALLOT-GRUBISIC Z.	1940	1963	Etat 70	CR1
Mme CANDAU-DOLLAT F.	1943	1963	Etat 71	DR2
REIBEL L.	1937	1963	Etat 72	CR1
EHRHARD L.	-	1963	3 C. 65	?
CANTIER Cl.	1940	1963	3 c. 65	Ing.Techn-comm. SNEA(P)
BERNARD A.	1939	1963	3 C. 65	Ingénieur
BONN P.	1933	1963	3 C. 65	Ing.Polysar, Bruxelles
MICHELS B.	1940	1963	3 C. 66	CR, ULP
PHILIS G.	1939	1963	3 C. 66	Décédé 1978
RAMSTEIN J.	1941	1963	3 C. 66	CR, CBM, Orléans
PIERSON J.F.	1941	1964	Etat 68	DR Polym.Atochem Paris
WILHELM F.X.	1943	1964	Etat 70	CR, IBMC

NUFFER R.	1946	1969	Etat 82	CR1
SAPIN R.	1947	1969	3 C. 73	Chef Travaux Fac. Médecine
HILT E.	1944	1969	3 C. 74	ORKEM, Mazingarbe
SCHMUCK J.Cl.	1946	1969	Ing. 75	Sté Sommer, Sedan
PEREGO G.	-	1970	Univ 71	SNAM, Milan, Italie
HAERINGER A.	1946	1970	3 C. 72	MdCfce Mulhouse
BIEBER A.	1946	1970	Etat 87	Prof. ULP
TERLISKA J.	1945	1970	3 C. 74	Arjomari-Prioux, Charavines
DUVAL M.	1948	1970	Etat 82	CR1
GUILLON D.	1949	1971	Etat 76	DR2, GMO Strasbourg
MARSIAT A.	-	1971	Univ 74	Union Ind.Chim.Belges
DELSARTE J.	-	1971	Ing. 73	Ugine-Kuhlmann
SAVELIEFF M.	1946	1971	Ing. 74	"
KAWAIZUMI F.	1942	1971	3 C. 73	Univ.Nagapa, Japon
MARAIS L.	1947	1972	Etat 75	Du Pont de Nemours, France
BELKEBIR MRANI A.	1948	1972	Etat 76	Prof Ec.Mohammadia,Rabat
GUPTA A.K.	1943	1972	Etat 76	Indian Inst.Tech.Delhi,Inde
SANCHEZ G.	1941	1972	Univ 75	Pr.Univ.Caracas, Venezuela
BORMANN P.	1949	1972	Ing. 74	Monsanto, Belgique
RUPPRECHT R.	1948	1972	Ing. 75	Kodak, Londres
KURSUN T.	1947	1972	3 C. 75	Pr.Ens.Secondaire,Phalsbourg
SARAZIN D.	1947	1972	Etat 81	CR1
ANTON P.	1948	1972	3 C. 76	Novacel, Deville-les-Rouen
ARPIN M.	1947	1973	Etat 76	Ingénieur Vetrotex,Chambéry
CLOUET G.	1945	1973	Etat 76	DR2
Mme CLOUET-LEROY F.	1947	1973	Etat 77	CR1
LABAIG J.J.	1947	1973	Etat 78	Ing.Atochem,Serquigny
LEHMANN J.	1949	1973	Ing. 76	Esso, Bruxelles
BENTZ J.P.	1947	1973	3 C. 74	Serv.Brevets Schlumberger, Paris
CATALA J.M.	1947	1973	Etat 80	CR1
YIV S.H.	1950	1973	Etat 80	Univ. Texas, Austin
LUTZ P.	1951	1973	Etat 81	CR1
Mlle MOHAMMADI C.	1950	1973	3 C. 77	Montréal
Mme IONESCU L.	1943	1974	Etat 76	MAss Univ.Bucarest Roumanie
NITADORI Y.	1947	1974	Univ 76	Industrie, Japon
BUI DUC H.	1950	1974	Ing. 78	ESSO, F.A.S.
CHENG K.H.	1949	1974	3 C. 77	Cie SC Johnson, Hong-Kong
BASTIDE J.	1952	1974	Etat 85	CR1
AKHAVAN-EBRAHIM B.	1950	1974	3 C. 79	Inst Polytechn Téhéran,Iran
AFCHAR-TAROMI F.	1947	1974	3 C. 77	Prof Univ Téhéran Iran
MEULLENET J.P.	1946	1975	Etat 79	Att.Scient. Rabat, Maroc
MALPICA-VELIZ S.B.	1943	1975	Ing. 78	Univ Lima Pérou
BOUTILLIER J.	1952	1975	Ing. 78	ATOCHEM CERDATO,Serquigny
PROQUIN J.C.	1949	1975	Ing. 79	Anciennement Arjomari-Prioux,
Mme GUERRERO-DE OTEYZA	1951	1975	3 C. 77	Femme au foyer,Bristol,G.B.
HADZIIOANNOU G.	1953	1975	Etat 80	Prof Univ. Croningen, P.B.
OKASHA R.	1947	1975	Etat 83	Univ. Constantine, Algérie
MILLAUD B.	1952	1976	Etat 79	Ing. Rh.P. Aubervilliers
SEURIN P.	1953	1976	Etat 79	Sacilor Solac
SCHWARTZ T.	1950	1976	Ing. 79	Ens.Tech.Serv.Brevets, Paris
MYARD Ph.	1953	1976	ing. 79	Ing. SA Brochier, Paris
TRAN Q.K.	1951	1977	3 C. 79	
SCHMITT M.	1950	1977	3 C. 79	Ing.CNRS, I.Chimie Strasbg

ARTENOT J.P.	1953	1977	Ing. 79	SNPE, Bergerac
UENET J.M.	1951	1976	Etat 80	CR1, ULP Labo Candau
ATHERIN G.	1950	1977	Ing. 80	Ancienn^{t} Procter Gamble
ACRET M.	1954	1977	Ing. 80	ATOCHEM, Balan (Ain)
CHWEIKERT J.C.	1951	1978	Ing. 80	SNPE, Toulouse
IERRA VARGAS J.	1953	1978	3 C. 80	Univ. Lima, Pérou
RERE Y.	1952	1975	Etat 81	CR1
DEJARDIN Ph.	1948	1975	Etat 81	DR2
CHAUMONT Ph.	1951	1975	Etat 81	CR1
MEURER B.	1947	1971	Etat 81	CR1
MARIE P.	1949	1974	Etat 81	CR1
DINH CAO MINH	1955	1979	3 C. 81	Honeywell Bull,Louveciennes
MASSON P.	1956	1979	Etat 84	CR1, GMO Strasbourg
LAPP A.	1952	1979	Etat 87	Ingénieur CEA
BOSCATO J.F.	1952	1977	Ing. 80	Domaines Ville Strasbourg
BALLET F.	1952	1978	Ing. 81	SIGPA, Annemasse
CHIOTIS A.	1954	1978	Ing. 81	R.D. Raychem, G.B.
BELTZUNG M.	1955	1979	Ing. 82	Rollin, Steinbach (68)
Mme BELTZUNG L.	1956	1980	Ing. 82	Dupont de Nemours, " Cernay
EVEN R.	1953	1980	3 C 83	MAss ESPCI, Paris
MONROY y SOTO V.	1953	1978	Ing. 83	Mexique
MARTIN M.	1955	1979	Ing. 83	Ing Rh.P., Aubervilliers
Mlle TISSOT M.	1955	1979	Ing. 83	SNPE, Angoulême
Mlle LUDI M.	1951	1980	Ing. 83	SNEA, Lacq
PIECHOCKI C.	1957	1980	3 C 82	SANOFI, Toulouse
NGUYEN V.K.	1952	1980	3 C 83	B.Ind. ENSCS, Strasbourg
Mme SABBADIN J.	1942	1978	3 C 83	Prof. Ens. Secondaire
Mlle LOPEZ D.	1954	1979	3 C 83	CICY, Merida, Mexique
Mlle de BAILLOU N.	1956	1981	3 C 83	Sté Amersham, Les Ulys
TANG L.C.	1950	1978	Etat 82	situation inconnue
LEONG Y.S.	1953	1979	Etat 83	Adm. Sté Electron.,Malaisie
Mlle MARKOVITSI D.	1954	1978	Etat 83	CEA, Saclay
BENMOUNA M.	1946	1980	Etat 84	Prof. Univ. Tlemcen, Algérie
KANDA M.	1945	1979	Univ. 84	Prof. Univ. Zaïre
Mlle KRETZ M.	1958	1981	Ing. 84	Rousselot, Isle/Sorgues
Mlle ZILIOX M.	1958	1981	Ing. 84	Bruker, Karlsruhe, RFA
JANG B.Y.	1945	1979	Ing. 82	Korea Adv.Inst.of Sc.& Techn
NURYANTO A.	1951	1981	Ing. 84	Retour Indonésie
WOEHL F.	1939	1963	Univ. 84	Ing. d'Etudes CNRS
TRUONG D.N.	1955	1980	Etat 84	Rohm & Haas, Sophia Antipolis
LAUTH M.	1957	1981	3 C. 84	Ing. Saplast, Strasbourg
NABZAR L.	1957	1980	Etat 85	Prof. Agadir (Maroc)
GNANOU Y.	1955	1980	Etat 85	CR1
SCHOSSELER F.	1959	1981	DUS 85	CR2
PUJOL J.M.	1957	1981	DUS 85	3M St Paul, Mn, USA
Mlle KNIPPER M.	1957	1981	DUS 85	RP, Aubervilliers
ZEKHNINI Z.	1958	1983	3 C. 85	situation inconnue
GAN J.	1958	1983	DUS 86	Raffinerie, 67 Herrlisheim
MUTIN P.H.	1958	1983	DUS 86	CR, Montpellier
HE X.	1957	1983	DUS 86	Ing. Chine
CARROY A.	1956	1980	Etat 86	SIGPA, Annemasse
Mlle BRULET A.	1959	1981	Ing. 86	Ing. CEA, Saclay
KHERADMAND H.	1953	1983	Etat 87	Rohm & Haas, Lauterbourg
SCHAAF P.	1958	1983	Etat 87	CR1

RAWISO M.	1951	1984	Etat 87	CR1
SADOUN T.	1949	1983	Etat 87	Université Alger
MULLER R.	1955	1985	Etat 88	Prof. ULP
Mme STRASSER C.	1958	1983	DUS 86	Postdoc industriel
Mlle HOLTZSCHERER C.	1960	1983	DUS 86	CR Châtenay-Malabry
Mlle CHREIM Y.	1957	1983	DUS 86	Retour en Iran
RUDATSIKIRA A.	1955	1982	DUS 86	Prof. Faculté Rwanda
BARONI J.M.	1955	1982	DUS 87	Pr.Ens.Second. Phalsbourg
ABIED H.	1960	1984	DUS 87	Retour au Maroc
YAN F.	1955	1983	DUS 87	Postdoc Industriel
Mme BENSIMON M.	1961	1983	DUS 87	Situation inconnue
Mlle ZHENG Y.	1962	1983	DUS 87	Postdoc Rhône Poulenc
ZOUINE M.	1953	1983	DUS 87	Retour Maroc
REFAI J.	1957	1983	DUS 87	Retour Syrie
Mme MOUFLOU Z.	1960	1984	DUS 87	Retour Maroc
DURAN R.	1960	1984	DUS 87	NIST,Gaithersburg,Md,USA
PETIT P.	1959	1984	DUS 87	CR2
Mme BERGAMINI T.	1958	1984	DUS 87	Mère de famille
HIRSCHINGER J.	1961	1984	DUS 87	Postdoc M.P.I. Mayence RFA
MULLER R.	1955	1985	Etat 88	Professeur à l'ULP
TRIJASSON Ph.	1958	1985	DUS 88	Ing. Dow Chemical RFA
Mlle OULD-KADDOUR L.	1951	1984	DUS 88	MAss. Univ. Tlemcen, Algérie
HAOUAM A.	1942	1984	DUS 88	Ens. Constantine,Algérie
JALAL N.	1960	1984	DUS 88	situation inconnue
Mlle JEAN-CHRONBERG C.	1961	1985	DUS 88	Dow Chemical, RFA
JOHNER A.	1954	1986	DUS 88	Détaché Ens. au CNRS CR1
JADA A.	1959	1985	DUS 88	CR CRPCSS/CNRS Mulhouse
Mlle BUCHERT P.	1961	1985	DUS 88	ORKEM, Paris
RAHBARI R.	1961	1983	DUS 88	IFP, Paris
BORSALI R.	1961	1984	DUS 88	Postdoc MPI Mayence
MOUSTAMSIK-BILLAH M.	1957	1982	DUS 88	ORKEM, Oise
GERARD E.J.	1961	1986	DUS 88	Ing. Shell, Pays-Bas
TUREK Ph.	1957	1985	Etat 89	Maître de Conférence ULP
Mme THAM T.T.T.	1959	1984	DUS 89	Tech.Comm.LaboNord (Lille)
IGNATIOUS F.	1955	1986	DUS 89	Postdoc Syracuse (Smid) USA
MEDJAHDI G.	1960	1984	DUS 89	P/doc Un. Cath.Louvain Belg.
FILLON B.	1960	1985	DUS 89	ORKEM, Mazingarbe
LOUAI A.	1960	1985	DUS 89	Ing. Phosphates Maroc
Mlle CLAUSS M.	1962	1984	DUS 89	Ing. Ciba-Geigy, Bâle
BINANA-LIMBELE W.	1955	1984	DUS 89	Postdoc ICS
NAIR R.	1956	1985	DUS 89	Ing. C.R.Spatiales Inde
SPERRY P.	1959	1985	DUS 89	Act.Com.Fam. Bas-Rhin
Mme GOMEZ-FREIRE ép SCHANZ M. Telma	1953	1985	DUS 89	Demandeur d'emploi
KLEIN Marc	1962	1986	DUS 89	PDG LACERM, Riedisheim 68
ZHONG Xing-fu	1962	1985	DUS 89	Post-doc Canada
Mlle EL OURIAGHLI Tami	1958	1986	DUS 89	Retournée au Maroc
FEUILLAS Marc	1964	1986	DUS 89	Service national
ABOULFARAJ Mostafa	1963	1986	DUS 89	
TABKA Mohamed Tahar	1962	1986	DUS 90	
HU Guo Hua	1964	1986	DUS 90	Univ.Pittsburgh USA
CHAFFANJON Pierre	1961	1985	DUS 90	ICI Polyurethanes, Belgique