



JEPO 39



39èmes Journées d'Études des Polymères
du 16 au 21 octobre 2011

Val Joly, Eppe-Sauvage (Nord, France)

GFP Nord-Pas de Calais



LISTE DES PARTICIPANTS

| NOM Prénom | Mail | Organisme |
|---------------------------------------|---|--|
| ABGRALL Florent | florent.abgrall@insa-lyon.fr | INSA Lyon |
| ADJILI Salim | salim.adjili@ens-lyon.fr | IMP- INSA Lyon |
| AKKOYUN Meral | meral.akkoyun@univ-st-etienne.fr | Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques, St Etienne |
| AKKOYUN Serife | serife.akkoyun@insa-lyon.fr | IMP, INSA Lyon |
| AUTIN Laura | laura.autin@hotmail.fr | IMP, Université Lyon. |
| AUZELY Rachel | rachel.auzely@cermav.cnrs.fr | CERMAV, Grenoble |
| AZEMAR Fabrice | fabrice.azemar@univ-ubs.fr | LBCM, UBS, Lorient |
| BACQUET Maryse | maryse.bacquet@univ-lille1.fr | UMET, Université de Lille 1 |
| BECERRA MEDINA José Antonio | joseabm@gmail.com | IMP, Université Lyon |
| BESNARD Lucie | lucie.besnard@espci.fr | Laboratoire de physicochimie des Polymères et Milieux Dispersé, ESPCI |
| BONNET Fanny | fanny.bonnet@ensc-lille.fr | UCCS, Université de Lille 1 |
| BORZACCHIELLO Domenico | domenico.borzacchiello@univ-st-etienne.fr | IMP, UJM, |
| BOUCHARD Jonas | jonas.bouchard@ensait.fr | ENSAIT - GEMTEX |
| BOURCIER Sophie | sophie.bourcier@u-cergy.fr | Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères et des Interface, Cergy-Pontoise |
| CHABERT Mickaël | airmick@hotmail.com | IMP@UCBL1 (UMR CNRS-5223) |
| CHAGNON Lucie | lucie.chagnon@uha.fr | Université de Haute Alsace- LPIM Mulhouse |
| CHARBONNIER Antoine | charbonnier@enscbp.fr | LCPO |
| CHARLES Jérémie | jeremie.charles@univ-fcomte.fr | Université de Franche-Comté Besançon |
| CHEN Jing | jing.chen@insa-lyon.fr | IMP-Insa de Lyon |
| CHEN Senbin | senbin.chen@insa-lyon.fr | IMP@INSA |
| CHEVALLIER Céline | celine.chevallier@univ-st-etienne.fr | IMP@UJM |
| COUFFIN Aline | couffin@chimie.ups-tlse.fr | Université Paul Sabatier, Toulouse |
| DELGADO Alejandro | alejandro.delgado-rangel@tudor.lu | Centre de Recherche Public Henri Tudor |
| DETREMBLEUR Christophe | christophe.detrembleur@ulg.ac.be | Université de Liège, Belgique |
| DEWAGHE Céline | Celine.Dewaghe@Nanocyl.com | Société Nanocyl, Belgique |
| DIDANE Nizar | nizar.didane@ensait.fr | GEMTEX, ENSAIT |
| EDDOUMY Fatima | fatima.eddoumy@tudor.lu | Centre de Recherche Public Henri Tudor |
| ELQIDRA Ammar | aqidra@ucas.edu.ps | Université Lille 1 |
| FAURE Emilie | efaure@ulg.ac.be | Centre d'Etudes et de Recherches sur les Macromolécules |

| | | |
|------------------------------|--------------------------------------|---|
| FERRY Laurent | Laurent.Ferry@mines-ales.fr | Centre des Matériaux des Grandes Diffusions, Ecole des Mines d'Alès |
| FIorentino Brice | brice.fiorentino@gmail.com | IMP@Lyon 1 UMR 5223 |
| Fontaine Gaëlle | gaelle.fontaine@ensc-lille.fr | UMET, Université de Lille 1 |
| FU Yang | yang.fu@mines-paristech.fr | CEMEF, MINES ParisTech |
| GardeLLe Bastien | bastien.gardelle@hotmail.fr | UMET, Université de Lille 1 |
| Goffette Benjamin | benjamin.goffette@mines-paristech.fr | CEMEF, MINES ParisTech |
| GOHY Jean-François | jean-francois.gohy@uclouvain.be | IMCN, UCL |
| GRAZON Chloé | chloe.grazon@ppsm.ens-cachan.fr | ENS Cachan, PPSM |
| GUEHENEC Matthieu | mathieuguehenec@yahoo.fr | IPREM équipe EPCP, PAU |
| Guimont Aline | aline.guimont@gmail.com | IMP, Lyon1 |
| HO The Hien | Thehien.Ho.Etu@univ-lemans.fr | Université du Maine |
| Hourdet Dominique | Dominique.Hourdet@espci.fr | ESPCI |
| LACRAMPE Marie-France | marie-france.lacrampe@mines-douai.fr | DTPCIM, Ecole des Mines de Douai |
| LAFARGE Jérôme | jerome.lafarge@insa-rouen.fr | Laboratoire PBS, St Etienne du Rouvray |
| LAQUIEVRE Aurélie | aurelie.laquievre@orange.fr | UMET, Université de Lille 1 |
| LE Dao | ledao125@gmail.com | Unité de chimie moléculaire et macromoléculaire UCOM2, UMR 60 |
| LEFEBVRE Jean-Marc | jean-marc.lefebvre@univ-lille1.fr | UMET, Université de Lille1 |
| LE STRAT David | lestrat@icmpe.cnrs.fr | Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est- ICMPE UMR 71 |
| LEJARS Marlène | marlene.lejars@univ-tln.fr | Laboratoire MAPIEM |
| LHOMME Julien | julien.lhomme@insa-lyon.fr | INSA-Lyon |
| LIU Na | nliu@enscbp.fr | Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques |
| LORTHIOIR Cédric | lorthioir@icmpe.cnrs.fr | Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est- ICMPE UMR 71 |
| MAJDOUB Rim | majdoub@icmpe.cnrs.fr | ICMPE-CNRS UMR 7182 |
| MALLEK Hichem | mallekhichem@yahoo.fr | Ingénierie des Matériaux Polymères-Site Université Jean |
| MARGUET Maïté | maite.marguet@enscbp.fr | Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques |
| MARTEL Bernard | bernard.martel@univ-lille1.fr | UMET, Université de Lille 1 |
| MATMOUR Rachid | rachid.matmour@fr.michelin.com | Michelin, Clermont-Ferrand |
| MEUCHE Walid | meouche@univ-tln.fr | Laboratoire MAPIEM |
| MIRI Valérie | valerie.miri@univ-lille1.fr | UMET, Université de Lille 1 |
| MORCELLET Joelle | joelle.morcellet@polytech-lille.fr | |
| MORCELLET Michel | michel.morcellet@univ-lille1.fr | |
| NGUYEN Thi Hoa | thi-hoa.nguyen@univ-orleans.fr | Centre de Recherche sur la Matière Divisée - UMR 6619 |

| | | |
|--|--|---|
| NI Yiping | yiping.ni@univ-st-etienne.fr | Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR CNRS 5223 |
| OKHAY Nidhal | nidhal.okhay@univ-st-etienne.fr | Ingénierie des matériaux polymères - Université Jean Mon |
| PIROELLE Aurelien | aurelien.piroelle@mines-douai.fr | Ecole des Mines de Douai DTPCIM |
| RAMIER Julien | ramier@icmpe.cnrs.fr | Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est- ICMPE UMR 71 |
| ROLLAND Julien | julien.rolland@uclouvain.be | Université catholique de Louvain |
| ROUCOULES Vincent | vincent.roucoules@uha.fr | ISCI, Mulhouse |
| ROUX Rémi | r.rouxx@gmail.com | IMP, LYON1 |
| SAINT-LOUP René | rene.saint-loup@roquette.com | Société Roquette Frères- Lestrem |
| SALAUN Fabien | fabien.salaun@ensait.fr | GEMTEX, ENSAIT, Roubaix |
| SAMBE Léna | lena.sambe@ed.univ-lille1.fr | UMET, Université de Lille 1 |
| SANCEY Bertrand | bertrand.sancey@univ-fcomte.fr | Université de Franche Comté |
| SARRAF Lena | Lena.Sarraf@univ-lille1.fr | UMET, Université de Lille 1 |
| SECK Serigne | serign_seck@yahoo.fr | UMR 5223 Institut des matériaux polymère |
| SMITH Meryll | meryllsmith@hotmail.fr | Laboratoire MAPIEM |
| SOARES Emilie-Marie | emsrs@hotmail.com | Laboratoire UCBL |
| SOUHARCE Gregoire | gregoire.souharce@insa-lyon.fr | IMP, INSA Lyon |
| STEMMELEN Mylène | mylene.stemmelen@univ-montp2.fr | ICGM, Montpellier |
| STOCLET Grégory | gregory.stoclet@univ-lille1.fr | UMET, Université de Lille 1 |
| VILLA HERNANDEZ Alejandro Magno | alejandro-magno.villa-hernandez@enscm.fr | Institut Charles Gerhardt-IAM |
| WANG Kui | kui.wang@tudor.lu | Centre recherche public Henri Tudor |
| WOISEL Patrice | patrice.woisel@ensc-lille.fr | UMET, Université de Lille 1 |
| ZINCK Philippe | philippe.zink@univ-lille1.fr | UCCS, Université de Lille 1 |

PROGRAMME

Lundi 17 Octobre

- 8h15-8h30 DISCOURS D'OUVERTURE
- 8h30-9h15 **Rachel AUZELY** : Conception de nouveaux systèmes transporteurs de principes actifs par complexation ou association de polysaccharides.
- 9h15-9h35 **Antoine CHARBONNIER**: Electrophoretic hybrid particles synthesis by polymerization in organic media: towards electrophoretic display applications.
- 9h35-9h55 **Jing CHEN**: P4VP: a versatile polymer to design tailor-made multicomponent thin films.
- 9h55-10h15 **Sophie BOURCIER** : Elaboration à partir de microémulsions de membranes pour l'application Pile à combustible.
- 10h15-10h45 PAUSE CAFE
- 10h45-10h05 **Lucie CHAGNON** : Etude de la mobilité d'un polymère réticulé par un test de rayure.
- 11h05-11h25 **Meral AKKOYUN** : Mélange polymère-charge-solvant : influence du solvant ou du polymère sur l'adhésion d'un substrat métallique de supercondensateur.
- 11h25-11h45 **Nizar DIDANE** : Résistances thermique et au feu de structures tricotées composées de PET chargé avec des additifs retardateurs de flamme
- 11h45-12h05 **Alejandro Magno VILLA-HERNANDEZ** : Use of difunctional initiator in reverse iodine transfer polymerization (RITP)
- 12h05-13h30 PAUSE DEJEUNER
- 13h30-14h15 **Cédric LORTHIOIR** : Etude des mouvements dans les architectures macromoléculaires: Que peut-on apprendre par spectroscopie RMN ?
- 14h15-14h35 **Charles JEREMIE** : Utilisation du biopolymère chitosane pour traiter des eaux usées papetières
- 14h35-14h55 **Domenico BORZACCHIELLO** : Modélisation et simulation numérique de l'enrobage de fluides viscoélastiques
- 14h55-15h15 **Julien LHOMME** : Synthèse de polyuréthane : du nouveau pour contrôler la sélectivité de l'isocyanate envers l'alcool ou l'eau ?
- 15h15-15h45 PAUSE CAFE
- 15h45-16h05 **Bertrand SANCEY** : Polymères de cyclodextrine pour le traitement d'effluents industriels : Approches chimique et écotoxicologique
- 16h05-16h25 **Céline CHEVALLIER** : La chimie supramoléculaire ionique appliquée au recyclage de polymères styréniques
- 16h25-16h45 **Florent ABGRALL** : Rigidification d'un mélange de polyoléfines par addition de polyamide et compatibilisation
- 16h45-17h05 **Lucie BESNARD** : Mécanismes d'inversion dans des émulsions stabilisées par

des copolymères sensibles au pH et à la température

17h05-17h25 **Aurélien PIROELLE** : Impact de la mise en forme de polylactide sur l'émission de COVs

Mardi 18 Octobre

8h30-9h15 **René SAINT LOUP** : Synthèse, propriétés et applications de polymères biosourcés obtenus par polycondensation à partir de monomères issus de l'amidon.

9h15-9h35 **Salim ADJILI** : Nouvelles sondes macromoléculaires fluorescentes pour l'imagerie membranaire.

9h35-9h55 **Jérôme LAFARGE** : Greffage chimique de copolymères antibactériens sur des surfaces de PVC.

9h55-10h15 **Matthieu GUEHENEC** : Rhéologie et propriétés électriques du nanocomposite PEEK/MWCNT réalisé en voie fondue

10h15-10h45 PAUSE CAFE

10h45-11h05 **Aurélie LAQUIEVRE** : Mécanismes élémentaires de plasticité des systèmes polymères amorphes: influence de la modification de la structure macromoléculaire par click chemistry.

11h05-11h25 **Serife AKKOYUN** : Rhéologie des polymères fondus dans des géométries minces

11h25-11h45 **David LE STRAT** : Synthèse de nanocomposites modèles : contribution à l'étude des relations structures-propriétés mécaniques dans les élastomères renforcés

11h45-12h05 **Benjamin GOFFETTE** : Propriétés Optiques de Films Polymères Chargés

12h05-13h30 PAUSE DEJEUNER

13h30-14h15 **Cécile DEWAGHE** : Carbon Nanotubes – Applications and Benefits in the Automotive Industry

14h15-14h35 **Nidhal OKHAY** : Application de la réaction de Diels-Alder au Polyméthacrylate de méthyle

14h35-14h55 **Dao LE** : Synthèse de copolymères greffes amphiphiles par combinaison romp/« click chemistry » ou raft.

14h55-15h15 **Laura AUTIN** : Etude des interactions entre des huiles silicones fonctionnalisées « hydroxy » et le catalyseur organométallique Ti(OBu)₄.

15h15-15h45 PAUSE CAFE

15h45-16h05 **Marlène LEJARS** : Synthèse de polymères hybrides FRC/SPC à architecture contrôlée par le procédé RAFT pour l'élaboration de revêtements antifouling respectueux de l'environnement

16h05-16h25 **Yiping NI** : Interactions supramoléculaires dans PBMA/MAA/CaCO₃ Copolymères

16h25-16h45 **Na LIU** : Optically active poly(benzoin)s from chiral N-heterocyclic

carbene-catalyzed asymmetric step-growth polymerization

16h45-17h05 **Walid MEOUCHE** : Synthèse et caractérisation de polymères à empreinte ionique pour l'extraction du nickel (II)

17h05-17h25 **José Antonio BECERRA-MEDINA** : Films de chitosane pour applications biomédicales

Mercredi 19 Octobre

8h30-9h15 **Rachid MATMOUR** : Pneumatiques & Elastomères, vers un décalage des performances.

9h15-9h35 **Alejandro DELGADO** : Impact du procédé d'extrusion sur la résistance à la fracture et à l'usure du polyéthylène à ultra-haut poids moléculaire (PEUHPM)

9h35-9h55 **Chloé GRAZON** : Synthèse « one-pot » de nanoparticules organiques fluorescentes auto-stabilisées et biocompatibles : fonctionnalisation en capteurs pour l'imagerie biologique

9h55-10h15 **Julien ROLLAND** : Polyelectrolyte complexes based on chitosan and PAA derivatives

10h15-10h45

PAUSE CAFE

10h45-11h05 **Rim MAJDOUB** : Matériaux polymères nanoporeux fonctionnalisés à morphologie contrôlée : de la conception aux applications

11h05-11h25 **The Hien HO** : Synthèse de copolymères thermosensibles réactifs vis-à-vis des amines par combinaison RAFT/ « Click Chemistry »

11h25-11h45 **Senbin CHEN** : Facile Synthesis of Well-Defined Oligomide-11-*b*-Poly(*n*-butyl acrylate) by Combination of Melt Polycondensation and RAFT Polymerization

11h45-12h05 **Jean Michel BERTHE** : Une voie nouvelle éco-compatible pour la synthèse auto-énergétique du PVAc

12h05-12h25 **Bastien GARDELLE** : Fire Performance And Thermal Degradation Of Silicone-Based Coatings.

12h25-14h15

PAUSE DEJEUNER

14h30-18h30

VISITES DES MUSEES DU VERRE ET DU TEXTILE

Jeudi 20 Octobre

- 8h30-9h15 **Vincent ROUCOULES** : De l'élaboration de surfaces complexes vers des interfaces adaptatives
- 9h15-9h35 **Grégoire SOUHARCE** : Greffage d'organosilanes *via* une approche expérimentale simple et robuste pour contrôler l'orientation de films nanostructurés de copolymères à blocs
- 9h35-9h55 **Mickaël CHABERT** : Formation of Poly(Ethylene Terephthalate) oligomers through reactions with titanium alkoxides in melt conditions: Identification and characterization of mixing products
- 9h55-10h15 **Aline COUFFIN** : Acides phosphoriques et phosphoramidiques comme catalyseurs bifonctionnels pour la polymérisation par ouverture de cycle de l'ε-caprolactone

10h15-10h45 PAUSE CAFE

- 10h45-11h05 **Fatima EDDOUMY** : Influence de l'orientation moléculaire sur l'énergie dissipée lors des tests alternatifs de glissement sur le polyéthylène à ultra haut poids moléculaire
- 11h05-11h25 **Hichem MALLEK** : Elaboration de réseaux thermoréversibles à base de polycaprolactone
- 11h25-11h45 **Maïté MARGUET** : Polymer vesicles : Biomimetism and membrane properties
- 11h45-12h05 **Brice FIORENTINO** : Effet de différents talcs sur la cristallisation du Polypropylène isotactique sous cisaillement

12h05-13h30 PAUSE DEJEUNER

- 13h30-14h15 **Christophe DETREMBLEUR** : Cobalt Mediated Radical Polymerization (CMRP) using bis(acetylacetonato)cobalt(II) (Co(acac)₂): a tunable reactivity for the precision design of novel copolymers and nanohybrids
- 14h15-14h35 **Yang FU** :
- 14h35-14h55 **Serigne SECK** : Design of high inorganic content organic-inorganic hybrids based on a fluorinated polymer via combination of sol-gel chemistry and reactive extrusion
- 14h55-15h15 **Léna SAMBE** : «Interrupteurs» polymères multi-stimulables

15h15-15h45 PAUSE CAFE

- 15h45-16h05 **Jonas BOUCHARD** : Propriétés électriques de matériaux souples à haute résistance thermique chargés en nanotubes de carbone
- 16h05-16h25 **Aline GUIMONT** : Comportement rhéologique de nanocharges de graphite fonctionnalisés en suspension dans le PDMS
- 16h25-16h45 **Meryll SMITH** : Vieillessement d'élastomères de type butyle pour application antivibratoire en environnement spatial
- 16h45-17h05 **Emilie-Marie SOARES** : Synthèse et étude de microcapsules 100% biosourcées

17h05-17h25 **Mylène STEMMELEN** : Voie de synthèse d'un tensio-actif non ionique composé d'huile végétale et de polyoxazoline

REPAS de GALA

Vendredi 21 Octobre

9h00-9h45 **Laurent FERRY** : Ignifugation des polymères : approche additive et approche réactive

9h45-10h05 **Ammar ELQIDREA** : Molecular weight distribution of polymer/liquid crystal composites prepared by UV and EB curing

10h05-10h25 **Thi Hoa NGUYEN** : Fabrication de masques polymères poreux pour des applications en nanotechnologie

10h25-10h55 PAUSE CAFE

10h55-11h15 **Issam MTIMET** : Nouveaux composites polyuréthane – nanoparticules d'argent à surface bactéricides

11h15-11h35 **Julien RAMIER** : Structures poreuses tridimensionnelles de biopolymères pour l'ingénierie tissulaire

11h35-11h55 **Rémi ROUX** : Novel synthesis of chitosan nanogels for drugs delivery applications

11h55-13h30 PAUSE DEJEUNER

13h30-14h15 **Dominique HOURDET** : Assemblages macromoléculaires stimulables en milieu aqueux

14h15-14h35 **Emilie FAURE** : Stratégie verte et bio-inspirée dans l'optique du développement de surfaces d'acier inoxydable antibactériennes durables

14h35-14h55 **Fabrice AZEMAR** : Synthèse d'un système hybride pour les peintures anti-fouling

14h55-15h15 **Kui WANG** : Effect of recycling on the mechanical properties of polypropylene/EPR/talc composites used in automotive applications

15h15-15H20 CLOTURE du JEPO 39

15h20-16h00 PAUSE CAFE /DEPART

LUNDI

Conception de nouveaux systèmes transporteurs de principes actifs par complexation ou association de polysaccharides

La nanomédecine est porteuse de nombreux espoirs pour le développement de nouvelles thérapies plus efficaces et de nouveaux agents de diagnostic cliniques précoces. L'utilisation de vecteurs nanoparticulaires s'est imposée comme une des solutions envisageables pour augmenter l'efficacité des traitements existants, tout en réduisant leur toxicité systémique. Ces vecteurs sont généralement obtenus par émulsification ou nanopréciipitation de polymères précurseurs hydrophobes ou par auto-association de molécules lipidiques. Les polysaccharides naturels sont également des polymères de choix pour le développement de tels systèmes du fait de leur biocompatibilité et biodégradabilité mais aussi pour certains, de leurs propriétés biologiques particulières. Dans le cadre de cette thématique, nous nous sommes proposés de développer de nouveaux systèmes transporteurs de principes actifs à partir de dérivés chimiquement modifiés d'acide hyaluronique et de chitosane. Ceux-ci ont été assemblés dans des conditions physiologiques sous la forme de capsules creuses ou de nanogels pouvant avoir des applications originales dans le traitement de certaines maladies (cancer, diabète) et l'élaboration de vaccins.

Electrophoretic hybrid particles synthesis by polymerization in organic media: towards electrophoretic display applications

A. Charbonnier, C. Brochon, G. Hadziioannou

Laboratoire de Chimie des Polymères Organique, Bordeaux, France

charbonnier@enscbp.fr

The effective sharing of information is a key parameter in our actual society. Electronic paper based on the controlled motion of electrophoretic particles appears thus promising since it combines the advantages of the usual paper (flexibility, reflective display) and the capacity to refresh information on the same support like the more common LCD or OLED technologies. Electrophoretic inks are composed of coloured charged particles which migrate under an electrical field between two electrodes. Depending of the position of the particles on the front plane, the colour on the screen can be tuned. The design of electrophoretic particles based on pigment¹ or dyed polymer² and their integration in electronic devices were successfully achieved during the last decade but are still limited to a two colour-electrophoretic system. Up to date the majority of these particles were synthesized in aqueous media and the electrophoretic mobility was achieved by a ionic stabilizer or by a polyelectrolyte surfactant.³ Moreover the final electrophoretic particles incorporated in the electronic devices have to be dispersed in an organic media (paraffin oil) in order to achieve the desired stability of the display and thus leads to a large variety of problems during the phase exchange process. In this work our goals were to rationalize and improve the ink synthesis as well as to design electrophoretic inks with the full colour panel in order to realize the next generation of electrophoretic displays. We performed the particle synthesis by using an organic dispersion technique in aliphatic hydrocarbon solvents leading to chargeable electrophoretic particles with a good size control over a large range (from 75nm to 20µm) and a good stability. In order to obtain the full color panel, the encapsulation of several inorganic pigments was achieved by using the same technique and the electrophoretic behaviour of the resulting inks was characterized in a cell specially designed for electrophoretic measurements in organic media.

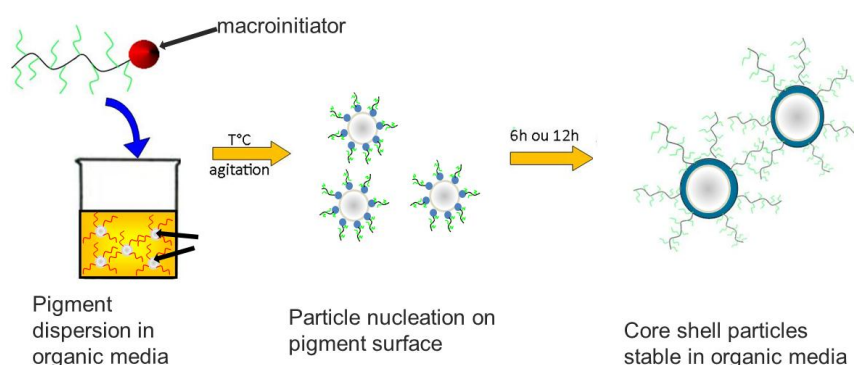


Figure 1 : pigment encapsulation in organic media

1) Tingfeng Tan, Shirong Wang, Shuguang Bian, Xianggao Li, *Synthetic Metals*, **2009**, 159, 1739–1743

2) Dong-Guk Yu, Jeong Ho An, Jin Young Bae, Dong-Jun Jung, Sanghyo Kim, Seong Deok Ahn, Seung-Youl Kang, and Kyung Soo Suh *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4693–4698

3) G. Li, Y. Q. Feng, X. G. Li, P. Gao, J. Wang, J. Y. Xie, *J. Mater. Sci.*, **2007**, 42, 4838–4844

P4VP: a versatile polymer to design tailor-made multicomponent thin films

Jing Chen^{*}, Jannick Duchet, Aurélie Charlot, Daniel Portinha

Université de Lyon, F-69003, Lyon, France; INSA Lyon, CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, F-69621, Villeurbanne, France

^{*}jing.chen@insa-lyon.fr

For many years, a steadily increasing attention has been paid to the preparation of tailor-made and adhering polymer thin films onto solid inorganic surfaces, which properties are tunable by the nature of driving interactions. Poly(4-vinyl pyridine) (P4VP) is a promising polymer to develop self-assembled films because it can form different types of supramolecular interactions. We can cite the capability of P4VP to act: - as hydrogen-bonding acceptor - as polycation when protonated or quaternized to form polyelectrolyte complexes with polyanions and - as polymeric ligand to form coordination complexes with transition metals. By the way, the surface functionalization process is known to directly impact the polymer film properties.

In this frame, our aim was to elaborate (P4VP)-based multicomponent films onto silicon surfaces through (i) the synthesis of sophisticated polymers able to develop specific interactions with P4VP and (ii) the combination of well-suited surface modifications such as surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) and layer-by-layer (LbL) self-assembly. Herein, we report the chemical modification of poly(2,3,4,5,6-pentafluorostyrene) (PPFS) with hydroxyl functional derivatives to obtain a panel of well-defined grafted copolymers capable to develop hydrogen bonding interactions with P4VP. More especially, we in-depth studied the key parameters which control the PPFS modification. Before the elaboration of the films, the formation of polymer-polymer complex was firstly characterized and optimized in solvent medium through the measurements of turbidity and analysis by FT-IR, ¹H and ¹⁹F NMR spectroscopies. It appeared that the strength of interactions as well as the kinetics of formation of the complexes are closely related to the chemical structure of the proton donating derivative, the degree of substitution of PPFS precursor and polymer concentrations which both control the molar ratio between donating and accepting hydrogen bonding units. As an example, Figure 1 depicts the turbidity resulting from a mixture of heterocomplementary polymers (functionalized PPFS/P4VP) which evidences the formation of strong interactions compared to the blend with unmodified PPFS which remains transparent. The final objective is to construct self-assembled films through LbL deposition onto silicon substrates bearing P4VP grafts. The P4VP brushes acting as templates were synthesized by SI-ATRP by using various experimental conditions in order to obtain grafts with different molecular weights. The controlled character of the polymerization was proved and the chemically modified substrates as well as the subsequent multilayered films were analyzed by ellipsometry, wettability, AFM and ATR-FTIR. We particularly focused on the role of the chemical structure of PPFS derivatives and the features of P4VP grafts on the properties of the films in terms of topology, internal organization, thickness and morphology.

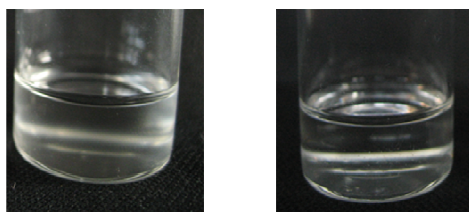


Figure 1 : Modified PPFS/P4VP complex in CH₂Cl₂ (left) and unmodified PPFS/P4VP blend in CH₂Cl₂ (right)

Elaboration à partir de Microémulsions de membranes pour l'application

Pile à combustible

S. Bourcier, C. Vancaeyzeele, F. Vidal, O. Fichet

Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Interfaces

Université de Cergy-Pontoise

5 mail Gay Lussac – 95031 Cergy-Pontoise Cedex

sophie.bourcier@u-cergy.fr

Le cœur d'une cellule de pile à combustible (ou de générateur électrochimique d'hydrogène) est composé d'une membrane polyélectrolyte séparant deux électrodes. Cette membrane a comme fonctions d'éviter la perméation de l'hydrogène et de l'oxygène (gaz réagissant indépendamment aux électrodes) et d'assurer le transfert des protons nécessaires aux réactions électrochimiques, de l'anode vers la cathode. Elle doit donc résister à des environnements chimiques et physiques très agressifs à des températures qui peuvent excéder 100°C.

Pour être efficace, cette membrane doit être macroscopiquement homogène tout en présentant, au niveau microscopique, une morphologie co-continue, sur l'ensemble du matériau, de phases conductrice de protons, d'une part, et isolante, d'autre part. En effet, cette morphologie correspond à celle du Nafion[®], membrane d'acide perfluorosulfonique commerciale de référence dans ce domaine.

Pour obtenir les propriétés exigées pour l'application visée, il est donc impératif de combiner, dans une architecture stable dans le temps, des polymères aux propriétés et donc aux polarités très différentes.

L'originalité des travaux présentés repose sur le choix de réaliser la synthèse des membranes en milieu dispersé et plus particulièrement à partir de microémulsions contenant : un tensio-actif, une phase aqueuse contenant les précurseurs de la phase conductrice et une phase organique composée de monomère neutre hydrophobe (solvant réactif).

A partir de différentes proportions de ces trois composants, un diagramme pseudo-ternaire délimitant les morphologies des microémulsions est établi, à température ambiante, à partir de mesures de conductivité en solution, de diffusion dynamique de la lumière et de viscosité en mode dynamique. Les microémulsions présentant une morphologie de phases co-continues ont été plus particulièrement étudiées. Ces dernières sont ensuite converties en matériaux conducteurs protoniques par photopolymérisation. Les différents monomères sont ainsi polymérisés/réticulés figeant définitivement, sous forme de copolymères réticulés, la morphologie prédéfinie et contrôlée.

Les matériaux obtenus sont transparents en sortie de synthèse, c'est-à-dire homogènes à l'échelle du micromètre. Ils sont stables thermiquement jusqu'à 200°C sous air. Ils présentent une conductivité de l'ordre de 10^{-2} S/cm. Toutefois, leur taux de gonflement dans l'eau est encore trop élevé (>200%) ce qui conduit à de forte variation volumique lors du fonctionnement en pile à combustible. Afin de réduire ce taux de gonflement de nouvelles solutions sont en cours d'études.

Etude de la mobilité d'un polymère réticulé par un test de rayure

L. Chagnon^{1*}, J. Poly¹, M. Brogly¹, S. Giljean² et G. Arnold²

¹ LPIM, équipe CPCP, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex

² IUT, équipe MPPF, 61 rue Albert Camus, 68093 Mulhouse Cedex

* lucie.chagnon@uha.fr

Les résines polyuréthanes thermodurcissables sont synthétisées par réaction entre un polyisocyanate et un polymère type polyéther polyhydroxylé, de polyacrylique polyhydroxylé ou de polyester polyhydroxylé. En contrôlant la masse moléculaire, la fonctionnalité ainsi que le ratio isocyanate / hydroxyle des matières premières, il est possible de moduler les propriétés du système, de mou (type caoutchouc) à dur (vitreux). Les réseaux obtenus sont utilisés dans une large variété d'applications (mousses, caoutchoucs, colles, peintures etc.).

La présente étude concerne donc l'influence de la température sur la mobilité moléculaire d'un réseau rigide de polyuréthane. La mobilité sera évaluée par une expérience de recouvrement de rayure par relaxation.

Dans un premier temps, la formation du réseau a été étudiée dans la masse. Une étude infrarouge de la formation du réseau a été réalisée à 25 ° C et 60 ° C grâce à un module en température, et les temps caractéristiques de réticulation ont été calculés. Une décomposition spectrale des bandes de recouvrement des groupes fonctionnels adéquats (pics des hydroxyles autour de 3800-2600 cm⁻¹ et pic des isocyanates vers 2500-1900 cm⁻¹) a été réalisée et a permis de séparer les phénomènes de densification du réseau de la consommation des réactifs. Leurs différentes cinétiques ont été déterminées. Ces résultats ont été corrélés avec un suivi gravimétrique à parti du mélange de la résine avec le durcisseur jusqu'à évaporation complète du solvant.

Dans un second temps, différentes propriétés physiques du réseau obtenu ont été étudiées. La température de transition vitreuse a été mesurées en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse mécanique dynamique (DMA). Les propriétés mécaniques ont été déterminées en utilisant un dispositif de micro-indentation qui permet la mesure du module.

Enfin, la mobilité moléculaire du réseau ainsi caractérisé a été évaluée par le biais d'une expérience de relaxation de rayure. La rayure a été effectuée avec un instrument type Taber à force et vitesse contrôlées, puis a été observée sous un microscope optique classique. L'influence de la température sur le phénomène de relaxation de la rayure a été étudiée à partir de 21 ° C à 100 ° C.

Les résultats montrent que, même pour un réseau fortement réticulé, une mobilité appréciable est obtenue si la température considérée est supérieure à la température de transition vitreuse du matériau.

Mélange polymère-charge-solvant : influence du solvant ou du polymère sur l'adhésion d'un substrat métallique de supercondensateur

M. Akkoyun ^{1*}, C. Carrot ¹, B. Blottière ¹,

¹ *Université de Lyon, F-42023, Saint-Etienne, France*

CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, 42023, Saint-Etienne, France

Université de Saint-Etienne, Jean Monnet, F-42023, Saint-Etienne, France

* meral.akkoyun@univ-st-etienne.fr

Le travail présenté se positionne dans la thématique du programme "Transports propres et économes" de l'ADEME en coopération avec la société Batscap.

Il s'agit d'envisager les modifications de formulations ou de process dans la technologie de geltrusion développée par Batscap pour augmenter la fiabilité des supercondensateurs. La technologie actuelle de geltrusion d'électrode repose sur l'extrusion simultanée d'un polymère fluoré assurant la tenue mécanique, d'un solvant et d'une charge conductrice électronique percolante. Le mélange est réalisé en extrusion et laminé sur le collecteur en aluminium. Le laminage est effectué entre deux rouleaux présentant un fort gradient de température. Le solvant/plastifiant est éliminé par évaporation. Le film ainsi préparé subit un second cycle d'enduction pour la seconde face selon un protocole identique.

Le travail de recherche vise à comprendre les influences des composants et des phases du process sur l'adhérence :

1. en caractérisant la structure du complexe, la morphologie de l'électrode et l'état du contact avec le substrat aluminium aux différentes phases du process;
2. en évaluant les interactions entre les composants;
3. en modélisant analytiquement les phases où la thermique ou la mécanique sont fortement impliquées, en particulier pour le laminage du gel sur collecteur ou de l'électrode après évaporation du solvant, ceci avec des lois de comportement viscoélastiques adaptées en solide ou liquide.

Des résultats préliminaires sur les irrégularités de répartition seront présentés. Les interactions entre les différents composants du mélange ont été évaluées analytiquement et mettent en évidence les domaines des séparations de phase des composants de la formulation. En particulier des diagrammes de phase ternaires polymères-solvant et des résultats d'absorption du solvant sur la charge permettent de cerner les pistes d'évolution de la formulation et du procédé.

Mots clés : supercapacité, électrode, charge conductrice, polymères, extrusion, aluminium.

Résistances thermique et au feu de structures tricotées composées de PET chargé avec des additifs retardateurs de flamme

N. Didane^{1,2*}, S. Giraud^{1,2}, E. Devaux^{1,2}, F. Samyn^{1,3}, M. Casetta^{1,3}, S. Bourbigot^{1,3} et G. Capon⁴

¹ Univ Lille Nord de France, F-59000 Lille, France

² ENSAIT, GEMTEX, F-59100 Roubaix, France

³ ENSCL, UMET F-59650 Villeneuve d'Ascq, France

⁴ CREPIM, F-62700 Bruay-la-Buissière, France

* nizar.didane@ensait.fr

Le PET est un polymère thermoplastique largement commercialisé et utilisé sous différentes formes (fibres, films ou mousse) pour des applications diverses dans des secteurs tels que le bâtiment et le transport. Le PET a un comportement au feu relativement faible comme l'effet de dégouttement, ceci empêche le polymère de passer certaines normes feu. De ce fait, il y a une réelle nécessité à améliorer la résistance au feu du PET.

L'incorporation d'additifs par extrusion est une méthode efficace et à bas coût qui permet de conférer aux polymères de bonnes propriétés retardatrices au feu ; plusieurs travaux ont montré que les charges phosphorés sont de bons agents retardateurs de flamme. Des effets synergiques par intumescence ont été mis en évidence en mélangeant les produits phosphorés OP950 et silicatés OMPOSS.

L'intérêt de notre étude est d'examiner la réaction au feu de structures textiles tricotées composées de PET, OP950 et OMPOSS. Des granulés de PET ont été mélangés par extrusion avec l'Exolit OP950 et/ou l'OMPOSS pour préparer deux formulations : PET/OP950 80/20 % en masse et PET/OP950/OMPOSS 80/18/2 % en masse. Pour le filage en voie fondue, les granulés chargés ont été dilués avec du PET vierge pour obtenir des multifilaments de PET/OP950 90/10 % en masse et de PET/OP950/OMPOSS 90/9/1 % en masse. Des structures tricotées ont été mises en œuvre à partir des multifilaments produits. Les multifilaments ont été caractérisés en ATG et les structures tricotées au cône calorimètre sous un flux de chaleur de 25 kW/m² (Figure 1). Les résultats montrent une meilleure réaction au feu du PET/OP950 90/10 % que le PET/OP950/OMPOSS 90/9/1 % ce qui pourrait être dû à une mauvaise dispersion de l'OMPOSS dans la matrice PET. Les autres résultats seront commentés dans la présentation.

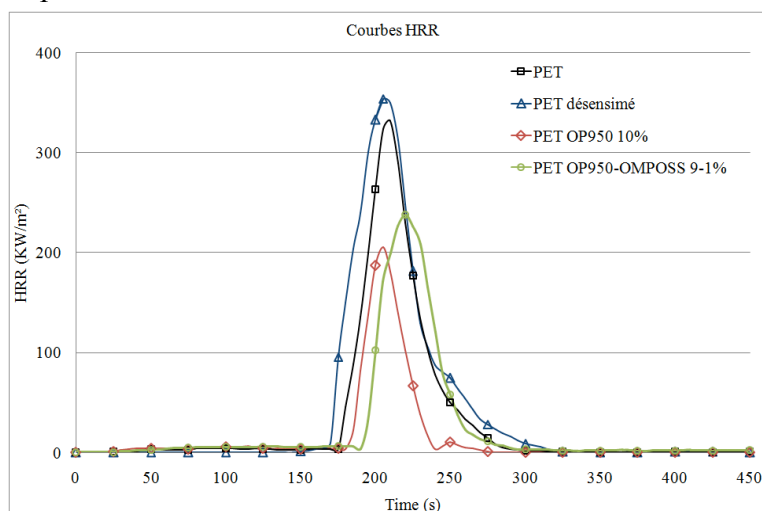


Figure 1 : Courbes de débits calorifiques des structures tricotées

USE OF DIFUNCTIONAL INITIATOR IN REVERSE IODINE TRANSFER POLYMERIZATION (RITP)

Alejandro M. Villa-Hernandez^{1*}, Francisco J. Enríquez-Medrano², Ramiro Guerrero-Santos², Patrick Lacroix-Desmazes¹

¹*Institut Charles Gerhardt – UMR 5253 CNRS/UM2/ENSCM/UMI - Ingénierie et Architectures Macromoléculaires, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier, France.*

²*Centro de Investigación en Química Aplicada, Departamento de Síntesis de Polímeros, Blvd. Enrique Reyna No. 140, 25140 Saltillo, México.*

* alejandro-magno.villa-hernandez@enscm.fr

A new controlled living radical polymerization process called Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP) was developed by Lacroix-Desmazes. This technique relies on the use of molecular iodine I₂ (or precursors of I₂ such as NaI) as generator of reversible transfer agents *in situ* in the reaction medium. The polymerization of a wide range of vinyl monomers has been successfully performed in both homogenous and heterogeneous media. Recently, the synthesis of block copolymers through RITP has been reported for the preparation of triblock copolymers: 2,5-di-(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox141) was used as a difunctional initiator in the synthesis of triblock copolymers.

In the case of the use of a difunctional initiator such as T141 by RITP mechanism, at least two different kinds of radicals are formed from the initiator: two monoradical fragments and one diradical fragment (Figure 1).

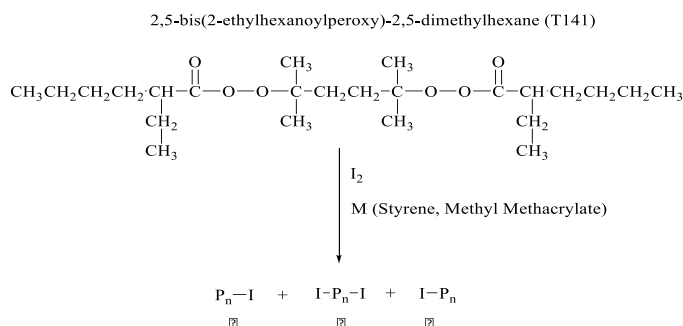


Figure 1. Mechanism of RITP with a difunctional initiator.

The reactivity of these two different kinds of radicals impacts the overall apparent efficiency of these fragments in the RITP process and the molecular weight of the polymer. Thus, it is possible to introduce the apparent efficiency coefficients α and β in equation 1.

$$M_{n,\text{Theoretical}} = (m_{\text{monomer},0} \times \rho) / (((2\alpha + \beta)/2) \times n_{I_2,0}) \quad (1)$$

In which $m_{\text{monomer},0}$ is the initial mass of monomer, ρ the fractional monomer conversion, α and β are the apparent efficiency coefficients, and $n_{I_2,0}$ the initial number of moles of iodine (I₂). The aim of this work is to determine the apparent efficiency coefficients α and β of the fragments P_n-I (α) and I-P_n-I (β) from Trigonox141 decomposition in the polymerization of styrene and methyl methacrylate by RITP.

Etude des mouvements dans les architectures macromoléculaires: Que peut-on apprendre par spectroscopie RMN ?

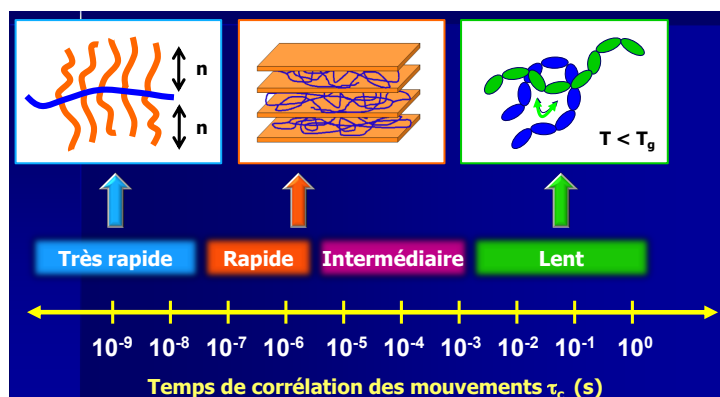
Cédric Lorthioir

Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, Equipe "Systèmes Polymères Complexes"
(UMR 7182 CNRS / Université Paris-Est Créteil)
2-8 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France
Tél.: +33.(0)1.49.78.13.08, E-mail: lorthioir@icmpe.cnrs.fr

Du fait du nombre généralement important d'unités de répétition les constituant, les chaînes d'homopolymères linéaires présentent des mouvements associés à des échelles de temps et de longueur extrêmement variées. Ces mouvements vont des sauts conformationnels et librations, processus rapides et relativement localisés, aux mouvements de diffusion impliquant la totalité de la chaîne et prenant place sur des échelles de temps bien plus longues, en passant par les mouvements de réorientation de chaînes associés à la transition vitreuse. La distribution des fréquences de mouvements est plus large encore et plus complexe dans le cas d'architectures macromoléculaires telles que les copolymères, les structures ramifiées ou encore les mélanges de polymères miscibles. La description de ces divers types de mouvements moléculaires et la compréhension des processus dynamiques dans ces systèmes sont importantes pour appréhender les propriétés macroscopiques de ces matériaux, leur comportement mécanique / rhéologique en particulier. Les caractéristiques de ces mouvements de chaînes polymères étant en partie déterminées par la structure chimique de leur(s) unité(s) de répétition et l'arrangement de celles-ci entre elles, l'étude des propriétés dynamiques des polymères s'inscrit donc dans un objectif de meilleure compréhension des relations entre structure chimique et comportement mécanique / rhéologique.

Au plan expérimental, différentes techniques complémentaires peuvent être utilisées pour étudier la mobilité moléculaire au sein de matériaux polymères. Parmi elles, la spectroscopie RMN permet l'étude détaillée des fréquences et des géométries de mouvements, la fenêtre dynamique allant, selon les expériences, de la nanoseconde à la seconde. L'un des principaux avantages de cette technique est sa sélectivité, puisqu'elle permet un suivi des mouvements de chaînes polymères avec une résolution atomique.

Au cours de cette présentation, ce propos sera illustré au travers de trois exemples. Le premier portera sur l'étude des sauts conformationnels et librations au sein de copolymères greffés. Le deuxième exemple concernera les mouvements responsables de la transition vitreuse: il s'agira d'étudier, de façon sélective, la dynamique segmentaire des chaînes aux interfaces avec les charges inorganiques au sein de structures nanocomposites. Enfin, l'étude de dynamiques lentes (temps caractéristiques: 1 ms – 1 s) sera illustrée par l'élucidation des mouvements locaux responsables de relaxations secondaires observés dans un mélange de polymères miscibles, à l'état vitreux.



Utilisation du biopolymère chitosane pour traiter des eaux usées papetières

Jérémy Charles¹, Grégorio Crini¹

¹UMR 2649 Chrono-environnement, Université de Franche-Comté, 25000 Besançon

jeremie.charles@univ-fcomte.fr ; gregorio.crimi@univ-fcomte.fr

L'industrie papetière utilise, en général, la biodégradation pour traiter ses eaux usées, principalement constituées d'une forte pollution organique caractérisée par des valeurs élevées en DCO (demande chimique en oxygène) et DBO (demande biologique en oxygène). Le système de traitement souvent utilisé est le lagunage aéré couplé à une étape de floculation à base de sels métalliques. Ce procédé physico-chimique qui utilise principalement des produits à base de sels d'aluminium est, certes, simple, facile à mettre en œuvre et peu coûteux, mais pose un problème environnemental important. En effet, les formulations commerciales à base d'aluminium sont potentiellement toxiques et il y a un risque de retrouver des quantités importantes d'aluminium dans le milieu aquatique. Or, la législation devient de plus en plus stricte. La filière doit donc s'intéresser à de nouvelles méthodes de traitement ayant peu ou pas d'impact sur l'environnement. Parmi les nombreux procédés de substitution proposés, l'un d'entre eux est prometteur : la biofloculation par un biopolymère, le chitosane (1,2).

L'objectif de cette communication est de montrer que le polyélectrolyte chitosane est efficace pour abattre les pollutions particulaires, colloïdales et dissoutes présentes dans les effluents biologiques industriels. Les essais pilotes réalisés *in situ* ont montré que ce biopolymère permet d'abattre davantage de turbidité et de DCO que les sels d'aluminium. Contrairement à ces sels, les résultats sont indépendants de la température. Le chitosane abat également les métaux et permet la décoloration des eaux. Afin de montrer l'intérêt du procédé, une étude d'impact environnemental a été menée en utilisant *Gammarus pulex* un crustacé d'eau douce. Les études écotoxicologiques ont montré que les eaux traitées par le biopolymère étaient moins toxiques que celles traitées par le procédé conventionnel. Il est possible de conclure que la biofloculation par le biopolymère chitosane est un procédé chimiquement efficace et environnementalement intéressant.

Mots-clés : chitosane, biopolymère, biofloculation, effluent papetier, tests écotoxicologiques

Références :

- (1) Chitine et chitosane – Du biopolymère à l'application. G. Crini, P.M. Badot et E. Guibal, eds. Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon 2009.
- (2) F. Renault, B. Sancey, J. Charles, N. Morin-Crini, P.M. Badot, P. Winterton, G. Crini. Chitosan flocculation of cardboard-mill secondary biological wastewater. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 155, p. 775-783 (2009).

Modélisation et simulation numérique de l'enrobage de fluides viscoélastiques

Domenico BORZACCHIELLO¹, Emmanuel LERICHE², Benoît BLOTTIÈRE¹, Jacques GUILLET¹

¹ Université de Lyon, F-42023, Saint-Étienne, France ; CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, F-42023, Saint-Étienne, France ; Université de Saint-Étienne, Jean Monnet, F-42023

² Université de Lyon, LMFA@UJM St-Étienne, France Faculté des Sciences et Techniques, Université Jean-Monnet, Rue du Docteur Paul Michelon 23, F-42023 Saint-Étienne Cedex 2, France

* domenico.borzacchiello@univ-st-etienne.fr

Dans le cadre des procédés industriels des matériaux polymères la co-extrusion représente un moyen permettant de combiner les propriétés particulières de certains matériaux dans un produit unique en réduisant ainsi les coûts et les poids. Pourtant la qualité de ce type de produits dépend fortement de la régularité de l'interface entre chaque composant. De cette considération dérive l'importance d'étudier numériquement les phénomènes de déformation de la surface libre de séparation entre les deux phases fluides non miscibles caractérisant les écoulements stratifiés de fluides viscoélastiques.

La méthode adoptée est celle des volumes finis appliquée au système constitué par les équations de Navier-Stokes et celle du Champ de Phase pour la modélisation des écoulements incompressibles diphasiques. La loi constitutive choisie est représentée par le modèle de Giesekus.

Les simulations numériques, en accord avec les études expérimentales, ont montré l'enrobage du fluide plus visqueux par le fluide moins visqueux comme conséquence directe de la tendance naturelle de l'écoulement à atteindre un état de dissipation visqueuse minimale. En fait, le fluide moins visqueux en migrant vers la paroi solide joue un rôle de lubrifiant.

Le but de cette activité de recherche est d'étudier le rôle des grandeurs physiques régissant l'écoulement, notamment l'élasticité et la première différence de contraintes normales, dans la détermination du taux d'enrobage en co-extrusion et de quantifier les instabilités interfaciales.

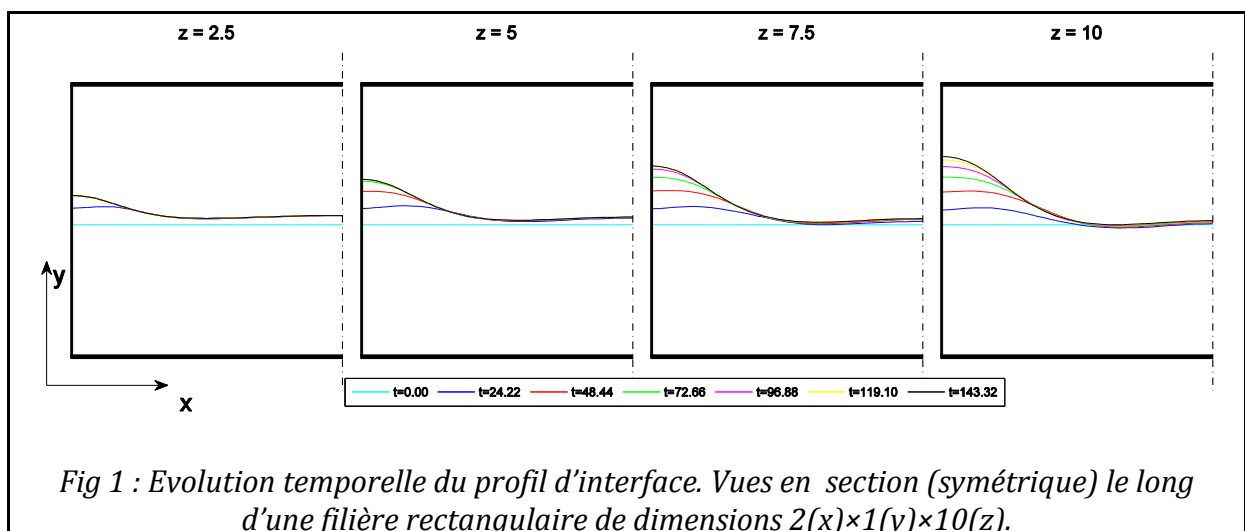


Fig 1 : Evolution temporelle du profil d'interface. Vues en section (symétrique) le long d'une filière rectangulaire de dimensions $2(x) \times 1(y) \times 10(z)$.

Synthèse de polyuréthane : du nouveau pour contrôler la sélectivité de l'isocyanate envers l'alcool ou l'eau ?

LHOMME Julien ^{1*}, FLEURY Etienne ¹ et MECHIN Françoise ¹

¹ Université de Lyon, CNRS, UMR 5223, INSA-Lyon, IMP@INSA, F-69621, Villeurbanne, France

* julien.lhomme@insa-lyon.fr

Résumé :

Aujourd'hui, les polyuréthanes font partie de notre quotidien. Ils se présentent sous forme d'élastomères mais aussi de mousses souples ou rigides et couvrent de larges domaines d'application : literie, transport, bâtiment, équipement sportif et de loisir, décoration, etc.

Différents facteurs, comme la nature des réactifs ou leur concentration, influencent les propriétés des polyuréthanes. La présence d'eau dans la formulation réactive est aussi un paramètre à contrôler. En effet, si une fonction isocyanate réagit avec une fonction hydroxyle pour former une liaison uréthane (figure 1a), elle peut également réagir avec une molécule d'eau et conduire à un acide carbamique instable qui se décompose pour donner une fonction amine et du dioxyde de carbone (figure 1b). Cette réaction peut être problématique car elle occasionne un déséquilibre stœchiométrique, la formation de motifs urée non conformes (figure 1c) et l'apparition de bulles. Elle peut néanmoins être mise à profit pour favoriser la formation de mousse et cela sans ajout d'agent physique d'expansion.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'impact de catalyseurs ou d'activateurs organiques, inorganiques ou organométalliques sur le contrôle des réactions isocyanate / alcool et isocyanate / eau. Des formulations réactives modèles à base de 2,4-toluène diisocyanate (TDI) ou d'isophorone diisocyanate (IPDI) et de polypropylène glycol (M = 2000g.mol⁻¹) ou d'eau ont été mises en place. Le suivi des réactions a été réalisé par dosage chimique des fonctions isocyanate (NF T 52-132), par FTIR, RMN et par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Enfin, les interactions entre catalyseurs et activateurs ont fait l'objet d'investigations par RMN.

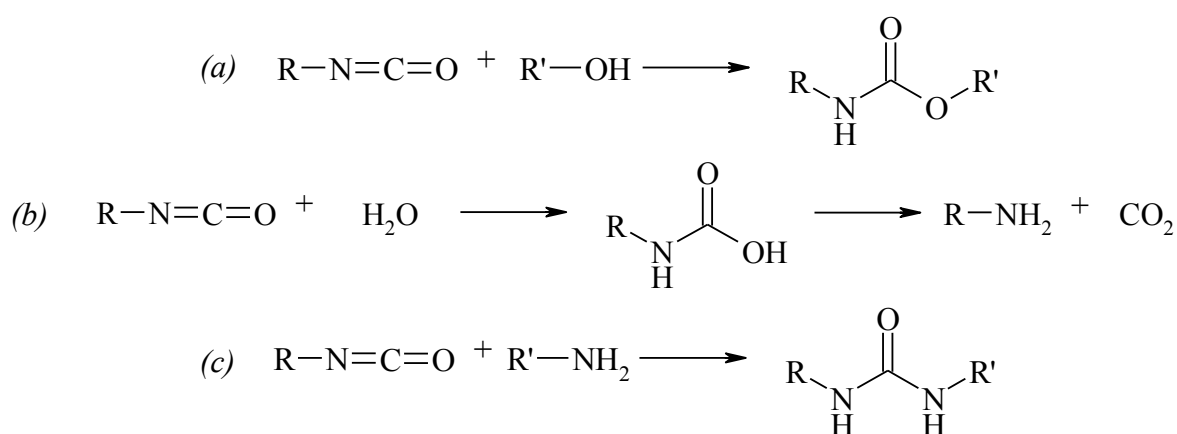


Figure 1 : (a) réaction isocyanate / alcool, (b) réaction isocyanate / eau, (c) réaction isocyanate / amine

Polymères de cyclodextrine pour le traitement d'effluents industriels : Approches chimique et écotoxicologique

Bertrand Sancey¹, Grégorio Crini¹

¹UMR 2649 Chrono-environnement, Université de Franche-Comté, 25000 Besançon
(bertrand.sancey@univ-fcomte.fr ; gregorio.crimi@univ-fcomte.fr)

Il n'existe pas de matériaux adsorbants capables d'éliminer à la fois la charge organique et la pollution métallique présentes dans un effluent industriel. En général, on utilise un système mixte en deux étapes : d'abord une filtration de la charge organique sur charbon actif et ensuite une adsorption des métaux sur résines chélatantes sélectives. Il est connu que ce système de décontamination ne permet pas d'abattre la totalité de la charge polluante. En outre, il présente plusieurs inconvénients tels que la saturation rapide des réacteurs, des problèmes de régénération pour les charbons ou encore l'encrassement des matériaux par les sels présents dans les rejets. Or, les règlements en matière de rejets tendent à être de plus en plus stricts (DCE, Campagne RSDE, etc.) et obligent les industriels à s'intéresser à de nouvelles méthodes d'épuration qui doivent être plus efficaces pour tendre vers le rejet zéro pollution tout en ayant peu ou pas d'impact sur l'environnement et sans être plus onéreuses. L'utilisation de substances naturelles comme les cyclodextrines semble être une voie prometteuse.

Depuis plusieurs années, notre laboratoire développe de nouvelles méthodes de bio-adsorption sur des matériaux naturels macromoléculaires innovants visant à abattre la charge polluante présente dans des effluents industriels (1,2). L'un des matériaux utilisé est constitué d'un réseau macromoléculaire de motifs de cyclodextrine réticulée capable de complexer divers polluants dont les phénols, les colorants et les métaux (3). L'objectif de cette présentation est de démontrer que l'utilisation d'un système complexant à base de polymère de cyclodextrine est efficace chimiquement pour éliminer à la fois les pollutions métalliques et organiques présentes dans des effluents de la filière de traitement de surface et environnementalement intéressante comme technique de finition. Pour les tests d'abattement chimique, nous avons utilisé la méthode classique dite en mode cuvé ou en batch. Nous avons comparé l'efficacité du polymère de cyclodextrine par rapport aux systèmes utilisés actuellement chez l'industriel. Afin d'évaluer l'intérêt du procédé, nous avons utilisé des tests normalisés de toxicité de germination et de croissance de végétaux.

Ces recherches sont financées par l'Agence de l'Eau dans le cadre du programme de recherche METALDEX (2009-2012) et également soutenues par la Région et l'université de Franche-Comté dans le cadre d'un partenariat italo-franco-roumain (*Research Center for Environmental Protection and Waste Management* de l'université de Bucarest, *G. Ronzoni Institute for Chemical and Biochemical Research* de Milan).

Mots-clés : cyclodextrine, réseau macromoléculaire, polluants, effluents industriels

Références :

- (1) G. Crini in *Bioresource Technology* 97 (2006) 1061-1085.
- (2) B. Sancey, J. Charles, G. Trunfio, P.M. Badot, M. Jacquot, X. Hutinet, S. Gavaille, G. Crini in *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2011) 1749-1756.
- (3) B. Sancey, G. Trunfio, J.F. Minary, S. Gavaille, P.M. Badot, G. Crini in *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 765-772.

La chimie supramoléculaire ionique appliquée au recyclage de polymères styréniques

Céline CHEVALLIER ^{1*}, Yiping NI ¹, Frédéric BECQUART ¹ et Mohamed TAHA ¹

¹ Université de Lyon, Université J. Monnet, F-42043 Saint-Etienne, France ; CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères

* celine.chevallier@univ-st-etienne.fr

Le but de cette étude est d'améliorer les propriétés d'un mélange de polystyrène (PS) et de poly (acrylonitrile-butadiène-styrène) (ABS) à 50wt% en poids. Pour cela, un réseau ionique peut être créé au sein de ce mélange et en renforcer les propriétés. Des poly (styrène-co-acide méthacrylique) chargés avec du carbonate de calcium sont donc synthétisés à différents taux de charge et taux d'acide méthacrylique. Après que la bonne dispersion des charges est établie (à l'aide de clichés TEM (Transmission Electron Microscopy)), la création de réseaux ioniques est prouvée par analyses rhéologiques en solide qui révèlent un pic caractéristique de la formation de clusters ioniques dans la matrice. La réversibilité du réseau ionique est également observée au point de croisement entre les modules G' et G'' sur les analyses de rhéologie en fondu.

La deuxième étape est de mélanger un de ces copolymères ioniques (poly (styrène-co-acide méthacrylique) chargés avec du carbonate de calcium) avec le mélange initial de PS et ABS à 50wt% en poids. Deux taux de ce compatibilisant sont introduits : 5 et 10wt%. Les mêmes analyses rhéologiques sont alors effectuées sur ces mélanges afin de s'assurer du maintien du réseau ionique dans la matrice. Des essais mécaniques sont effectués, montrant une amélioration du module d'Young de ces matériaux avec le taux de compatibilisant introduit, et cela, sans perte d'allongement à la rupture.

Enfin, des essais de compatibilisation *in-situ* sont réalisés en introduisant directement au mélange PS+ABS (50/50wt%) un amorceur, de l'acide méthacrylique et des charges carbonate de calcium. Les propriétés rhéologiques et mécaniques de ces mélanges sont examinées afin de mettre en évidence les éventuelles modifications chimiques qui ont eu lieu.

Rigidification d'un mélange de polyoléfines par addition de polyamide et compatibilisation

Florent ABGRALL^{1,2*}, Françoise FENOUILLOT^{1,2}, Jean-François GERARD^{1,2}, Frédéric VIOT³, Sébastien GUYON³, Jean-Jacques FLAT⁴

¹ Univ-Lyon, F-69003, Lyon, France

² INSA-Lyon, Ingénierie des Matériaux Polymères IMP, UMR5223, F-69621, Villeurbanne, France

³ Plastic Omnium, Σ -Sigmatech, F-01150, Sainte-Julie, France

⁴ Arkema, CERDATO, F-27470, Serquigny, France

* florent.abgrall@insa-lyon.fr

Dans ce travail, on s'intéressera à des mélanges polypropylène isotactique-polyéthylène haute densité (phase majoritaire PP). Ces mélanges compatibilisés par des polyoléfines de différentes architectures et pouvant posséder des groupements polaires greffés sont renforcés par des polyamides, polymère de plus haut module d'Young à température ambiante et de plus grande tenue thermomécanique. Compte tenu de l'incompatibilité du polyamide avec les polyoléfines, ces mélanges PA/(PP-PE) sont compatibilisés par ajout de polyoléfines greffées polyamide qui permettent d'abaisser la tension interfaciale conduisant ainsi à une morphologie plus fine et une adhésion à l'interface polyoléfine/PA améliorée. Ce copolymère peut être introduit directement au sein de la formulation avant le mélange ou formé *in-situ* en utilisant des polyoléfines avec des greffons réactifs vis-à-vis des fins de chaînes amine du polyamide. L'influence de la nature de la polyoléfine, de la masse molaire et du taux de greffage est étudiée dans ce travail. On s'intéressera également au rapport massique PA/polyoléfines, à la nature du PA introduit ainsi qu'aux paramètres de procédé d'extrusion bivis. La morphologie des mélanges observée par microscopie électronique à balayage est mise en relation avec les propriétés thermo-mécaniques des mélanges dans le domaine élastique (module d'Young) et à grande vitesse (choc multiaxial) et également avec la température de déformation sous contrainte. Il est montré que le PA forme des particules micrométriques dispersées au sein de la matrice PP sans perturber l'état de dispersion de la phase HDPE dans cette dernière (figure ci-dessous). En accord avec cette morphologie, une rigidité plus importante du mélange PA-polyoléfines est observée.

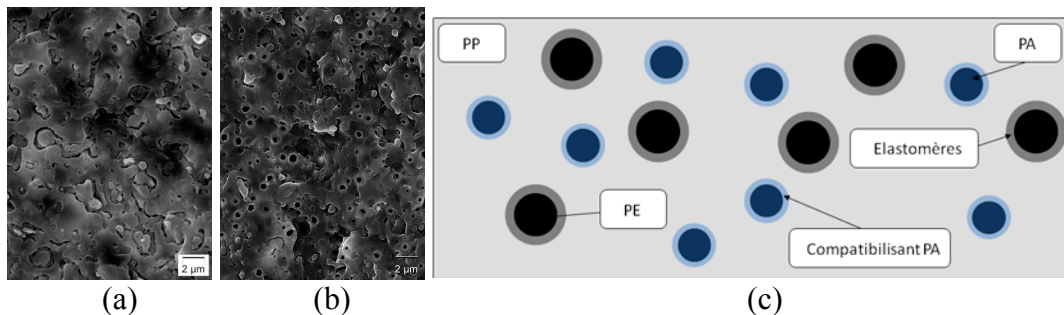


Figure 1 : Micrographies MEB de la surface fracturée d'un mélange PP-HDPE/PA (PP/(éthylène-propylène)-copolymère/PEHD/PA6/PP-greffé anhydride maléique) : après extraction par l'heptane du copolymère polyoléfine (a) et par l'HFIP du polyamide (b) (c) Schématisation de la morphologie des mélanges polyoléfines/PA

Mécanismes d'inversion dans des émulsions stabilisées par des copolymères sensibles au pH et à la température

L.Besnard^{1,2}, J.Daillant¹, P.Guenoun¹, N.Pantoustier², P.Perrin²

¹ DSM, IRAMIS, UMR 3299 CEA/CNRS SIS2M, Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire (LIONS), CEA Saclay F-91191 Gif-sur-Yvette cedex, France

² Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Milieux Dispersés, Université Pierre et Marie Curie, ESPCI, CNRS UMR 7615, 10 rue Vauquelin, F-75005 Paris, France

* lucie.besnard@espci.fr

Savoir passer d'un type d'émulsion à l'autre, ou détruire une émulsion par l'action d'un stimulus extérieur aisé à mettre en œuvre comme la force ionique, le pH ou la température est devenu de plus en plus recherché dans de nombreux domaines (fabrication de nanoémulsions, transport de brut pétrolier...).

Des travaux récentsⁱ réalisés au LIONS en collaboration avec le PPMD ont montré qu'il était possible de contrôler réversiblement la nature d'émulsions eau/toluène stabilisées par des copolymères amphiphiles constitués d'un bloc hydrophobe de polystyrène (PS) et d'un bloc hydrophile de poly(méthacrylate de diméthyle aminoéthyle) (PDMAEMA). Ces polymères, obtenus à façon au laboratoire par polymérisation radicalaire contrôlée, sont sensibles à la fois au pH et à la température. La méthode de synthèse par transfert d'atome (ATRP) permet de modifier la longueur et la composition des polymères aisément.

Le système ternaire eau/toluène/copolymère PS-*b*-(PS-*st*-PDMAEMA) offre des morphologies d'émulsions variées. A bas pH et basses températures, nous obtenons des émulsions directes (huile dans eau) alors qu'à pH basique et hautes températures, ce sont des émulsions inverses (eau dans huile) qui sont formées. Aussi, nous avons pu observer par microscopie confocale à balayage laser, la présence d'émulsions multiples stables sur des domaines de pH dépendant de la composition du polymère. Par des mesures de tensiométrie, nous avons pu corréler l'existence de ces émulsions multiples à des valeurs de tension interfaciale basses entre l'eau et le toluène.

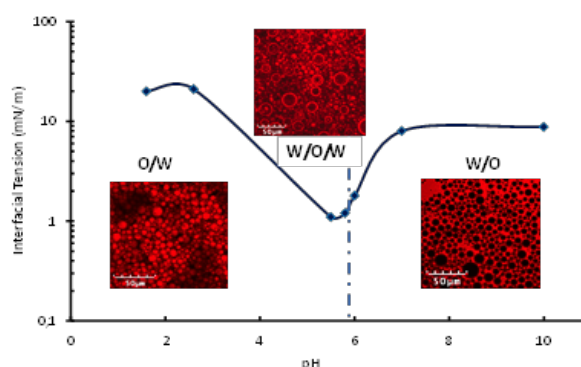


Figure : Tension interfaciale eau-toluène en fonction du pH pour le copolymère PS₄₈-*b*-(PS₃₁-*st*-PDMAEMA₆₀) à 25°C avec des images de microscopie confocal des émulsions correspondantes.

Notre mélange ternaire apparaît alors comme un excellent système non seulement pour former facilement des émulsions multiples mais aussi pour analyser la façon dont l'inversion de phase se produit.

ⁱ Marchal, F. ; Roudot, A. ; Pantoustier, N. ; Perrin, P. ; Daillant, J. ; Guenoun, P. *J.Phys.Chem.B* 2007

Impact de la mise en forme de polylactide sur l'émission de COVs

A. Piroëlle¹, D. Rusu¹, M.F. Lacrampe¹, P. Krawczak¹, C. Henneuse², V. Ducruet³

¹ Ecole des Mines de Douai, Département Technologie des Polymères et Composites & Ingénierie Mécanique, 941 rue Charles Bourseul, 59508 Douai, France

² CERTECH (CEntre de Ressources Technologiques en Chimie, ZI C, Rue Jules Bordet; B-7180 Senefte, Belgium

³INRA, UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments, F-91300 Massy, France

* aurelien.piroelle@mines-douai.fr

Introduction

Du fait de son origine végétale et de son coût abordable, de ses propriétés physiques et mécaniques, de sa facilité de mise en forme [1,2] et de son aptitude au compostage [3], le polylactide (PLA) suscite un intérêt soutenu, notamment dans le domaine de l'emballage alimentaire pour lequel il a été approuvé. Néanmoins, l'impact de la mise en forme sur la génération de composés organiques volatiles (COV) pouvant migrer du PLA vers les aliments et/ou générer des défauts sensoriels reste en grande partie à identifier [4,5]. Aussi, la présente étude traite de l'impact de l'extrusion de PLA sur l'émission de COVs.

Matériaux et moyens expérimentaux

L'étude utilise un grade de PLA (NatureWorks LLC, PLA 4032D) adapté à l'extrusion de films. Avant extrusion, le PLA est séché sous vide pendant 20h à 80 °C. L'extrusion est réalisée de 200 à 240 °C sur une ligne pilote COLLIN 180/400, équipée d'une calandre (régulée à 45°C). Les films réalisés ont une épaisseur de 200 µm.

L'extraction des COVs est réalisée, avant et après extrusion, par micro-extraction en phase solide (SPME) [6,7]. Un chromatographe en phase gazeuse Agilent 6890 couplé à un spectromètre de masse Agilent 5975 et à un échantillonneur automatique MPS2 GERSTEL est utilisé pour l'analyse et l'identification des COVs.

Résultats

L'analyse, à 30°C, des émissions de COV des granulés avant extrusion montre la présence de traces de résidus de polymérisation, principalement composés d'éthanol et de quelques cétones et aldéhydes. Après extrusion, l'analyse des COVs montre clairement une dégradation thermo-hydrolytique et thermique [8,9] avec la formation principalement d'acétaldéhyde et de lactides, d'acides carboxyliques et d'aldéhydes aliphatiques. Par ailleurs, entre 200 et 240°C, la composition des COV ne dépend pas de la température d'extrusion.

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet SENSOPLAST, cofinancé par l'Union Européenne et le Programme INTERREG IV France-Wallonie-Vlaanderen.

References

- [1] Averous L; "Polylactic acid synthesis, properties and applications" in N. Belgacem and A. Gandidi Eds, Monomers, Polymers and Composites, Elsevier Ltd Publication, 433-450 (2008)
- [2] <http://www.natureworksllc.com/the-ingo-journey/end-of-life-options/compsting>. (2011)
- [3] D.J. Ahmed, S.K. Varshmeey, Int. J. Food Prop., **14**, 37-58 (2011)
- [4] D.V. Plackett, V.K. Holm, P. Johansen, S. Ndoni, P.V. Nielsen, T. Sipilainen-Malm, A. Södergård, S. Verstichel, Pack. Tech. Sci., **19**, 1-24 (2006)
- [5] M. Hakkarainen, Adv. Polym. Sci., **211**, 23-50 (2008)
- [6] F. Khabbaz, A.C. Albertsson, S. Karisson, Polym. Deg. & Stab., **63**, 127-138 (1999)
- [7] O. Ezquerro, B. Pons, M.T. Tena, J. Chromatogr. A, **963**, 381-92 (2002)
- [8] F. Kopinke, Polym. Deg. & Stab., **53**, 329-432 (1996)
- [9] A. Sodergard, M. Stold, Prog. Mater. Sci., **27**, 1123-1163 (2002).

MARDI

Synthèse, propriétés et applications de polymères biosourcés obtenus par polycondensation à partir de monomères issus de l'amidon.

Auteurs : N. Jacquél², S. Jeol³, C. Besset, A. Rousseau¹, F. Fenouillot¹, J. Bernard¹, E. Drockenmuller², E. Fleury¹, P. Fuertes², R. Saint-Loup², JP Pascault¹.

- (1) LMM/IMP, UMR 5223, INSA LYON
- (2) ROQUETTE FRERES, Lestrem
- (3) RHODIA, Saint-Fons
- (4) LMPB/IMP, UMR 5223, Université de Lyon 1.

Résumé :

La chimie verte et le développement de nouveaux produits biosourcés fait partie des axes de développement de la société Roquette Frères (plus de 6000 collaborateurs, un CA de plus de 2,5 Mds d'euros, 18 usines dans le monde entier, 4^{ème} amidonnier mondial et 2^{ème} européen). Parmi ces produits biosourcés issus de l'amidon, plusieurs monomères pour la polycondensation ont été développés comme l'isosorbide ou l'acide succinique.

L'isosorbide présente des propriétés intéressantes comme monomère puisqu'il permet en général de rigidifier les phases amorphes de polymères^a, ce qui se traduit par une augmentation de la température de transition vitreuse. Il a ainsi été employé pour améliorer les propriétés du PET pour des applications bouteille. La synthèse et les propriétés des poly (éthylène-co-isosorbide téréphtalate) seront présentées, ainsi que les résultats obtenus en application injection-soufflage de corps creux.

L'isosorbide a également été modifié chimiquement avec des fonctions alcynes et azotures pour permettre son utilisation comme monomères de base pour obtention de polymères thermoplastiques ou de réseaux par click chemistry. Les applications potentielles de ces polymères ainsi que leurs limites seront décrites succinctement.

Outre l'isosorbide, un des monomères biosourcés produits par Roquette via une Joint Venture avec DSM, est l'acide succinique. L'utilisation de l'acide succinique dans la synthèse de poly (butylène succinate) sera décrite. Ce polymère biodégradable et potentiellement 100% biosourcé présente des propriétés intéressantes pour des applications en film et en filage. La mise au point de la synthèse de PBS, l'impact des conditions réactionnelles ainsi que de la nature et de la quantité de catalyseur sur les propriétés du PBS seront présentées. Quelques aspects concernant la mise en forme du PBS en extrusion gonflage seront abordés.

a) F. Fenouillot, A. Rousseau, G. Colomines, R. Saint-Loup, J.-P. Pascault, *Progress in Polymer Science*, **35** (2010) 578–622 : "Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): A review"

Nouvelles sondes macromoléculaires fluorescentes pour l'imagerie membranaire.

S. Adjili ^{a,b*} ; A. Favier ^{a,b} ; J. Massin ^c ; Y. Bretonnière ^c ; E. Hamard ^d ; G. Fargier ^d ; D. Muriaux ^d ; C. Andraud ^c ; M.T. Charreyre ^{a,b}.

- a) Laboratoire IMP (Ingénierie des Matériaux Polymères) – INSA de Lyon
- b) Laboratoire transdisciplinaire Joliot Curie, ENS Lyon
- c) Laboratoire de Chimie, ENS Lyon
- d) Laboratoire de Virologie Humaine, ENS Lyon

*salim.adjili@ens-lyon.fr

L'imagerie de fluorescence présente une grande importance en biologie pour visualiser et caractériser différents phénomènes, par exemple des événements se produisant au niveau des membranes cellulaires tel que le bourgeonnement viral, mais également pour suivre les dynamiques membranaires. Généralement, des phospholipides fluorescents sont utilisés, modifiés de telle sorte qu'un chromophore moléculaire soit couplé au niveau d'une chaîne grasse ou au niveau de la tête polaire du phospholipide. Cela pose certains problèmes concernant leur insertion membranaire ou l'intensité de fluorescence émise.

Nous proposons de synthétiser de nouvelles sondes fluorescentes macromoléculaires, composées d'une chaîne polymère hydrophile et multifonctionnelle portant plusieurs chromophores en position latérale, permettant une augmentation de la brillance de l'objet, et une entité phospholipidique en extrémité alpha de la chaîne, permettant l'insertion du nouveau conjugué Lipide-Polymère-Chromophores au sein des membranes cellulaires (Figure 1). Ces nouvelles sondes fluorescentes possèdent l'avantage d'être modulables, puisqu'en effet, la taille de la chaîne polymère, la nature du phospholipide ainsi que la nature et le nombre de chromophores couplés par chaîne polymère peuvent être modifiés.

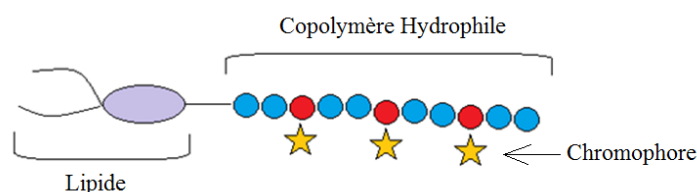


Figure 1. Représentation schématique d'un conjugué fluorescent Lipide-Polymère.

Les conjugués sont obtenus via le procédé de polymérisation RAFT, en présence d'un Agent de Transfert de Chaîne lipidique¹ utilisé pour la synthèse de copolymères poly(*N*-acryloylmorpholine-*co*-*N*-acryloxysuccinimide).

Après synthèse, les caractéristiques intrinsèques des copolymères sont déterminés (masses molaires, indices de polydispersité...), puis le couplage des chromophores est réalisé. Les propriétés optiques des différents conjugués fluorescents obtenus sont quantifiées. Enfin, la cytotoxicité et l'intégration de ces conjugués Lipide-Polymère sont évalués par microscopie de fluorescence au sein de cellules vivantes (Hela, Lymphocytes T).

1. Bathfield et al. *Macromolecules* 2008, 41, 8346-8353

GREFFAGE CHIMIQUE DE COPOLYMERES ANTIBACTERIENS SUR DES SURFACES DE PVC

Jérôme LAFARGE, Nasreddine KEBIR, Fabrice BUREL

Laboratoire PBS, équipe L2M, UMR 6270 FR 3038 CNRS
Avenue de l'Université
76801 Saint-Etienne-du-Rouvray Cedex

jerome.lafarge@insa-rouen.fr

Les polymères représentent une classe de matériaux très utilisée dans le domaine biomédical. Cependant, leurs applications sont limitées par le phénomène d'infection bactérienne qui constitue une sérieuse problématique. En effet, les enquêtes nationales de prévalence ont estimé le taux d'infection nosocomiale à 5,38 % sur le territoire français ^[1] en 2006. Parmi ces infections hospitalières environ 65% sont liées aux implants ainsi qu'au matériel biomédical et sont responsables d'un coût économique et d'une mortalité non négligeables ^[2,3].

En vue de limiter les phénomènes d'infection, deux stratégies sont actuellement étudiées en vue de conférer des propriétés antibactériennes aux surfaces de biomatériaux usuelles. La première est l'imprégnation du biomatériau par des antibiotiques avec tous les inconvénients que cela implique, à savoir l'épuisement rapide de l'antibiotique et une apparition éventuelle de phénomènes de résistance. En revanche, le greffage chimique de polymères bioactifs en surface de biomatériaux constitue une stratégie très récente et présente des solutions réellement prometteuses ^[3].

Dans le cadre de notre travail de recherche, l'objectif principal est de greffer chimiquement une large gamme de polymères antibactériens sur des surfaces de PVC en utilisant des méthodes de couplage simples telle que la « click addition ». La synthèse et le greffage de deux familles de polymères antibactériens sont envisagés, à savoir des copolymères bactéricides et bactériophobes (antiadhésifs).

Les nouveaux biomatériaux ainsi obtenus sont caractérisés par diverses techniques spectroscopiques (IRTF, UV), thermiques (DSC et TGA) et mécaniques (DMA, traction uniaxiale). Les propriétés de surface (mouillabilité, AFM, ellipsométrie) et les propriétés antibactériennes (tests Live and Dead et numération bactérienne) des différentes surfaces préparées sont évaluées.

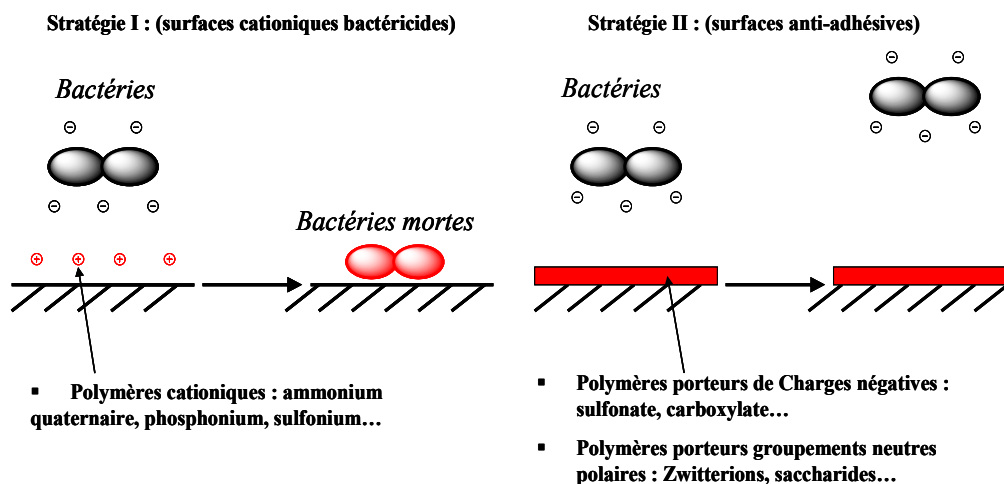


Figure 1 : Stratégies de greffage chimique de copolymères antibactériens sur des films de PVC

[1] Institut de veille sanitaire *Enquête nationale de prévalence des infections nosocomiales, France, juin 2006*,

[2] a) Costerton JW, Stewart PS, Greenberg EP, *Science* 1999 ; 284, 1318-1322. b) Chicurel M, *Nature* 2000; 408, 284-286.

[3] Pavon-Djavid G, Hély G, Migonney V, *ITBM-RBM* 2005; 26:183-191.

Rhéologie et propriétés électriques du nano-composite PEEK/MWCNT réalisé en voie fondu

M.Guehenec¹, F. Léonardi¹, S.Dagreou¹, C. Derail¹, F.Boyer², P. Olivier², P. Van Durmen³, P. Demont³, F. Pons⁴

1: Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux(IPREM) Equipe de Physique et Chimie des Polymères (EPCP), Université de Pau et de Pays de l'Adour

2 : Université de Toulouse Groupe Matériaux et Structures Composites (MSC), Institut Clément Ader, I.U.T. Université Paul Sabatier- Dépt. GMP-

3 : Université de Toulouse - Institut Carnot Cirimat- Université Paul Sabatier

4 : Airbus Operations, ESWCT, 316

Email : matthieu.guehenec@univ-pau.fr, frederic.leonardi@univ-pau.fr, sylvie.dagreou@univ-pau.fr, christophe.derail@univ-pau.fr, fboyer@insa-toulouse.fr, philippe.olivier@iut-tlse3.fr, pvandurm@cict.fr, demont@cict.fr, francois.pons@airbus.com,

Cette étude est une partie du projet INnovative MATerials (INMAT) encadré par AIRBUS. L'objectif du projet est de concevoir une nouvelle génération de composites renforcés par des fibres de carbones dans une matrice thermoplastique haute performance conductrice électriquement. Ces nouveaux composites devront avoir de très bonnes propriétés mécaniques comme on trouve généralement dans l'industrie aéronautique mais aussi avoir de bonnes propriétés di-électrique.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux propriétés rhéologiques et électriques du nano-composite poly (ether ether cetone) (PEEK) chargé avec des nanotubes de carbones multi-parois (MWCNT). Nous avons travaillé sur un PEEK de grade 1000 sous forme de poudre fourni par Evonik Degussa GmbH. Les nanotubes de carbone sont des graphistrength fourni par ARKEMA. Le PEEK à été mélangé avec respectivement 0,5, 1, 2, 3, et 5% en masse de NTC avec une extrudeuse bi-vis de rapport L/D=40 et de diamètre de vis de 16mm. Une fois granulés, les mélanges maîtres ont été injectés de manière à obtenir des barreaux de traction pour la caractérisation mécanique, thermique, électrique et rhéologique.

Les images par microscopie électronique en transmission ont montrées la manière dont les NTC étaient dispersés dans la matrice PEEK. Les mesures de viscosité élastique linéaire ont été réalisées à partir d'un ARES. Nous avons travaillé avec de géométries plan/plan de 25mm de diamètre. Ces mesures ont montrées un seuil de percolation rhéologique (le matériau passe d'un comportement de liquide visco-élastique à un comportement de solide visco-élastique aux basses fréquences) aux environ de 2% en masse de MWCNT. Cet effet de percolation est attribué à la formation d'un réseau des nanotubes de carbone qui réduit de manière considérable la mobilité des chaînes du PEEK. De la même manière, les mélanges montrent un seuil de percolation électrique au alentour de 2% en masse de nanotubes de carbone. En effet, on constate une augmentation rapide et importante avec l'addition de 2% en masse de nano charge. Le spectre di-électrique montre une indépendance à la fréquence une fois ce seuil de percolation électrique atteint. Ce phénomène est dut à la formation d'un réseau dit infini dans la matrice. Les caractérisations mécaniques et thermiques ont montré respectivement une augmentation des modules élastiques et une dégradation plus tardive avec l'augmentation du taux de charge que ce soit sous air ou sous azote.

Mécanismes élémentaires de plasticité des systèmes polymères amorphes: influence de la modification de la structure macromoléculaire par click chemistry

Aurélié Laquière, David Fournier, Sophie Barrau, Jean-Marc Lefebvre, Patrice Woisel

Université Lille1, Unité des Matériaux Et Transformations (UMET, UMR 8207), équipe « Ingénierie des Systèmes Polymères » (ISP), Bât. C6, 59650 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

aurelie.laquievre@ed.univ-lille1.fr

L'objectif de mon travail porte sur l'élaboration de matériaux polymères réticulés auto-réparants (« self-healing materials »)¹ à propriétés mécaniques contrôlées et s'orientent vers la compréhension des phénomènes physiques résultants.

Traditionnellement, les matériaux polymères sont réticulés de manière irréversible afin de leur garantir des propriétés durables entraînant parfois des manipulations délicates. Cependant, depuis quelques années, des procédés issus de la chimie organique sont transposés au domaine des polymères afin de développer de nouveaux matériaux dont les matériaux auto-réparants.

Notre choix s'est naturellement porté sur la réaction de cycloaddition [4+2] de Diels-Alder permettant la réticulation, à basse température, des matériaux polymères fonctionnalisés en chaîne latérale par des groupements complémentaires. Cette réaction de « Click Chemistry »² présente la particularité d'être réversible à haute température (réaction de rétro Diels-Alder) (Schéma 1).

Pour l'élaboration de ces matériaux, des copolymères fonctionnalisés par des fonctions furanes ou des fonctions azlactones sont synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée afin de contrôler les grandeurs macromoléculaires et leurs propriétés. Ensuite, notre stratégie de réticulation par la réaction de Diels-Alder est appliquée à ces copolymères fonctionnels et permet d'envisager la thermoréversibilité du processus.

Une étude mécanique en traction sous microscopie à force atomique sera réalisée afin de caractériser *in situ* les mécanismes élémentaires de plasticité en fonction du taux de réticulation des polymères et des conditions de sollicitation. L'objectif de cette étape étant de déterminer les paramètres macromoléculaires contrôlant le comportement plastique de ces polymères.

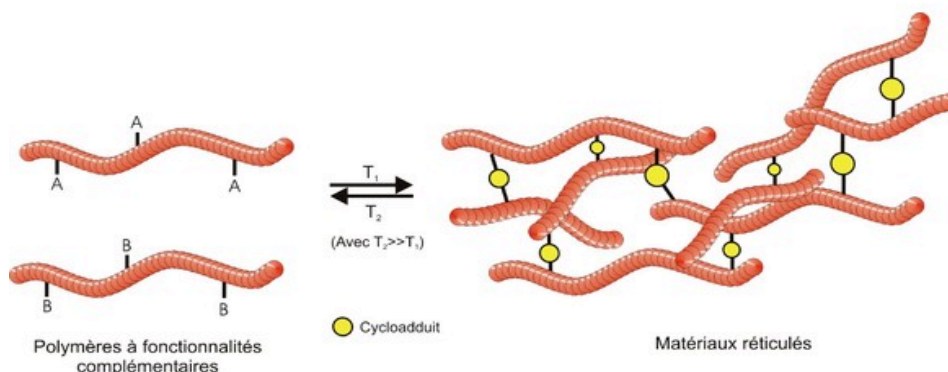


Schéma 1 : réticulation de polymères linéaires par cycloaddition de Diels-Alder et réversibilité du processus par rétro Diels-Alder

¹ R. van Benthem, W. Ming, G. de With, in *Self Healing Materials*, Vol. 100, Springer Netherlands, 2007, 139.

² H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40, 2004

Rhéologie des polymères fondus dans des géométries minces

Serife AKKOYUN^{1*}, Claire BARRES¹, Yves BERAUX², Benoît BLOTTIERE³
et Jean-Yves CHARMEAU¹

¹ Université de Lyon, INSA-Lyon, CNRS – IMP, UMR5223, F-69621 VILLEURBANNE

² Université de Lyon, INSA-Lyon, CNRS – LaMCoS, UMR5259, F-69621 VILLEURBANNE

³ Université de Saint Etienne, CNRS – IMP, UMR5223, F-42000 SAINT ETIENNE

* serife.akkoyun@insa-lyon.fr

Depuis quelques années, la microplasturgie est un secteur en plein développement. Cependant, le comportement rhéologique des matériaux polymères dans des géométries très minces (dimension inférieure à 100 μm) n'est pas bien caractérisé. En effet, dans ces géométries où la proximité des parois induit des effets surfaciques importants par rapport aux termes volumiques, le comportement semble différent de celui observé dans les écoulements de rhéométrie classiques, d'entrefers de dimension millimétrique. Peu de travaux ont été entrepris à ce sujet, en particulier en ce qui concerne les écoulements de Poiseuille qui sont pourtant les plus représentatifs des conditions de mise en œuvre usuelles.

Ainsi, ce travail a pour but la mise au point d'une méthode expérimentale permettant d'obtenir des données pertinentes afin de modéliser le comportement des matériaux polymères en écoulement de Poiseuille dans des géométries minces, en se référant à la dynamique moléculaire.

Pour ce faire, dans la partie expérimentale, une filière à fente plate instrumentée avec des capteurs de pression et température, d'entrefers variant entre 50 et 200 μm , a été conçue afin d'effectuer des mesures à l'aide d'un rhéomètre capillaire (figure 1). Par la suite, cette filière sera adaptée sur une presse à injecter, afin de se rapprocher des taux de cisaillement représentatifs des conditions réelles d'injection-moulage.

La simulation numérique de l'écoulement est réalisée en utilisant des lois constitutives de type moléculaire basées sur le modèle du tube de Doi-Edwards ainsi que sur le concept de « Molecular Stress Function » introduit par Wagner [1,2] pour rendre compte des effets d'orientation des molécules (variation du diamètre du tube) dans le champ de contraintes. Les données expérimentales seront comparées avec ces calculs.

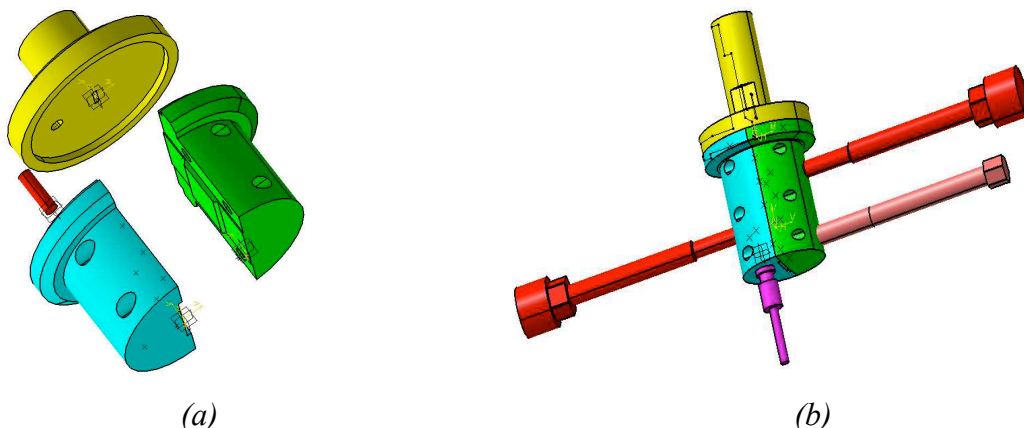


Figure 1 : Plan de la filière à fente plate d'entrefers « micronique ». (a) Filière éclatée (b) Filière instrumentée.

[1] Wagner M.H., Schaeffer J., *Journal of Rheology* (36) p.1-26, 1992.

[2] Wagner M.H., Rubio P., Bastian H., *Journal of Rheology* (45) p.1387-1413, 2001.

Synthèse de nanocomposites modèles : contribution à l'étude des relations structures-propriétés mécaniques dans les élastomères renforcés

D. LE STRAT ^{*}, F. Dalmas, V. Wintgens, S. Randriamahefa

*ICMPE (Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Es)
Equipe Systèmes Polymères Complexes
2-8 rue Henri Dunant, 94320 Thiais France*

lestrat@icmpe.cnrs.fr

Les nanocomposites à matrice polymère et plus particulièrement les élastomères chargés intéressent depuis de nombreuses années la communauté scientifique du fait notamment de leurs bonnes propriétés mécaniques. Cependant, de nombreuses questions se posent toujours sur les relations qui existent entre leur microstructure, la nature des interactions mises en jeu entre les charges et la matrice et leurs propriétés mécaniques macroscopiques. Il est établi que l'amélioration des propriétés mécaniques observées dans les élastomères renforcés par des charges nanoscopiques est principalement due à des effets de structure (dispersion des charges) et à des effets d'interface (interactions charges/matrice). Au-delà de cet effet de renforcement (augmentation du module d'Young), ces matériaux peuvent aussi présenter un comportement particulier lors d'essais mécaniques dans le domaine non-linéaire. Afin d'alimenter la discussion sur l'origine du renforcement dans les élastomères renforcés, cette étude s'intéresse à la synthèse et à la caractérisation de nanocomposites modèles pour lesquels les interactions charges/matrice et la microstructure sont maîtrisées. Les nanocomposites étudiés sont composés d'une matrice de polydiméthylsiloxane (PDMS) renforcée par des charges de silice. Le greffage de groupements sur les charges de silice permet de piloter les interactions charges/matrice. Dans une première série de nanocomposites, des nanoparticules sans greffage sont utilisées comme renfort ; de fortes interactions (type Van Der Waals) entre la matrice polymère et les charges sont attendues. La deuxième série de matériaux utilise des nanoparticules recouvertes de groupements hydrophobes comme renfort ; ce greffage annihile toutes les interactions entre les charges et la matrice. Enfin la dernière série est composée de nanoparticules de silice recouvertes avec des groupements fonctionnalisés acide carboxylique. Dans ce cas, l'agent réticulant peut aussi bien réagir avec l'extrémité réactive des chaînes PDMS et les nanoparticules créant ainsi des liaisons covalentes entre les charges et la matrice. La figure 1 résume les différentes structures synthétisées dans cette étude avec des interactions charges/matrice de forces différentes. Les propriétés mécaniques dans le domaine linéaire aux faibles déformations sont analysées par DMA (Analyse Mécanique Dynamique). Les propriétés mécaniques aux grandes déformations sont analysées par des tests de traction. Enfin, la microstructure des matériaux est étudiée par MET (Microscopie Electronique à Transmission).

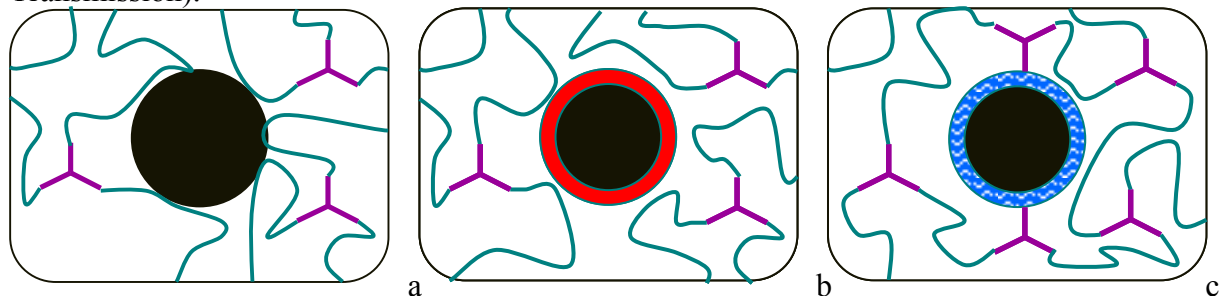


Figure 1 : Schéma représentant la variation des interactions charges/-matrice dans les nanocomposites : a) silice non greffée b) silice greffée avec des groupements hydrophobes c) silice greffée avec des groupements fonctionnalisés acide carboxylique

Propriétés Optiques de Films Polymères Chargés

Benjamin Goffette ^{1*}, Evelyne Darque-Ceretti ¹, Bernard Monasse ¹

¹ MINES-ParisTech, CEMEF-Centre de Mise en Forme des Matériaux, CNRS UMR 7635, BP207, 1 rue Claude Daunesse, 06904 Sophia Antipolis cedex, France

* benjamin.goffette@mines-paristech.fr

Comprendre l'aspect d'un revêtement de surface dans un environnement lumineux est nécessaire à sa conception-design. S'appuyant sur deux méthodes quantitatives d'analyse de couleur de revêtements monocouches transparents, la présentation a pour objectif d'analyser puis de hiérarchiser l'importance de différents paramètres intervenant dans l'interaction entre un film polymère chargé et une source de lumière présentant différentes températures de couleur.

Des particules minérales de calcite, kaolin, alumine et oxyde de fer noir, ayant différentes tailles, morphologies et indices de réfraction, sont incorporées, à concentrations variables, dans des matrices de PVC et de Polyéthylène mises en forme par calandrage. Le procédé induit différentes topographies de surface. Il s'agira donc de séparer les contributions de surface et de volume dans les analyses colorimétriques.

La colorimétrie en lumière diffuse révèle la dépendance de la couleur avec le polymère utilisé (à même composition), la nature de la charge et sa concentration (Fig. 1a), et une faible influence de la diffusion de surface.

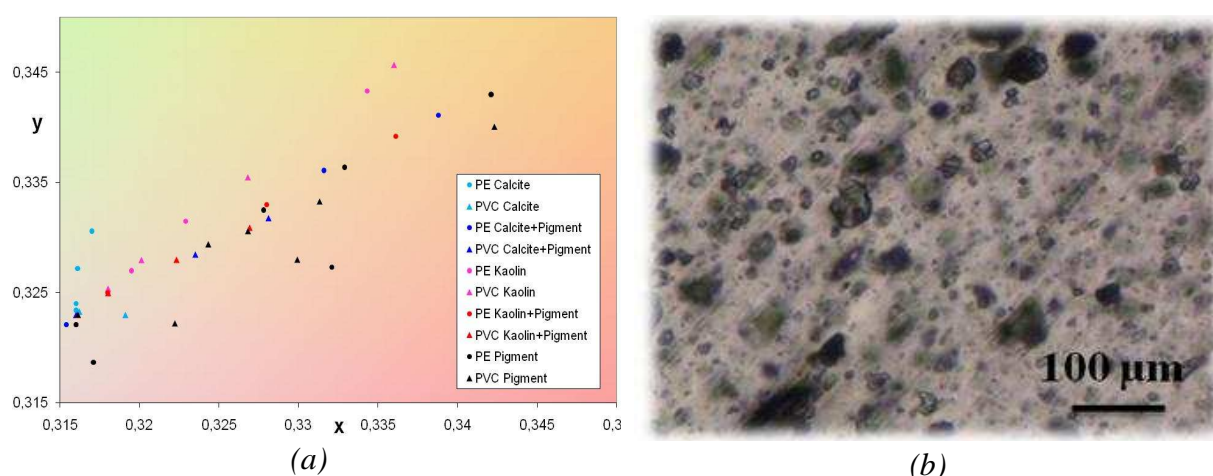


Figure 1 : (a) Représentation colorimétrique détaillée (diagramme Yxy CIE 1931)
(b) PVC à 2% vol. de calcite (Microscopie optique en transmission à 3200 K)

L'analyse locale par microscopie optique en transmission (Fig. 1b) sous différents illuminants permet, par le traitement d'images trichromiques RVB, d'obtenir plus d'informations liées au volume. La réfraction de la lumière entre particules et matrice intervient comme phénomène de premier ordre expliquant les différences de couleur. L'augmentation de concentration des charges renforce les effets liés à la réfraction, à faible concentration ; au-delà apparaissent des phénomènes plus complexes de diffusion multiple qu'il d'agit de caractériser et de modéliser. L'effet de taille des particules sera discuté.

Tous les effets liés à la réfraction et à la diffusion sont finalement modulés par le changement d'illuminant, qui intervient en priorité dans le changement d'aspect de la surface.

Carbon Nanotubes – Applications and Benefits in the Automotive Industry

C. Dewaghe, D. Nienhaus, M. Claes

NANOCYL SA

Rue de l'essor, 4

5060 Sambreville - Belgium

Contact: mclaes@nanocyl.com

Carbon Nanotubes (CNTs), an allotropic form of carbon made of multiple concentric graphitic tubes, present various outstanding properties which mainly cover electrical and thermal conductivity (respectively 10^5 to 10^6 S/m and 3000 W/K.m). If their strength to impart electrostatic dissipation to polymers is the most commercially used on a large scale, other benefits such as mechanical, chemical and heat resistance have been rising up for the past few years. This makes carbon nanotubes the ideal global solution to develop Electro-Static Discharge (ESD) parts for the automotive industry.

Thanks to their multi-functionality, carbon nanotubes/polymer composites have allowed the development of an innovative fuel pump made of PolyOxyMethylene (POM). This plastic pump presents electrical dissipation properties combined with exceptional dimensional stability and creep resistance as well as abrasion resistance. This cost competitive system meets SAE J1645 standards and allows weight reduction as well as innovative design. Today it replaces traditional solutions made of metal or containing carbon black.

These unique nanofillers can also be used to manufacture quick connectors (QC), as it combines electrical conductivity with a high level of chemical resistance. Indeed, aging tests (2,000 hours in various types of standard commercial fuels) applied on quick connectors (Polyamide 12/CNTs nanocomposite) highlighted that the electrical conductivity is not impacted by the fuel, at all.

In addition, PA12 containing CNTs can be easily injection molded to produce QC as mentioned above, but it can also be extruded for tubing applications (single or multi layers) or blow molded on standard equipments. As CNTs do not badly influence warpage and have no negative impact on shrinkage, neither molds nor dies need to be adapted to obtain the required dimensions. The benefits of electrical conductivity/chemical/mechanical resistance can also be used in fuel lines, filler necks, canisters and drums, without modifying existing equipments.

Today, in automobiles, carbon nanotubes are increasingly used in plastics parts in direct contact with fuel, but their fuel resistance is not their only benefit. Some applications containing CNTs for heated plastic parts are currently under development. In such plastics parts, the low resistivity of polymer/CNTs composites could make it possible to heat plastics thanks to an electrical current. This could potentially lead to many new innovations and would allow more metal replacement and weight reduction.

Well known for improving electrostatic painting of plastics, CNTs allow coloring of plastic surfaces, i.e. deep drawn covers which keep electric properties even at high draw rates.

Some developments have been recently initiated to use CNTs in MID (Molded Interconnect Devices), offering design possibilities far beyond expectations thanks to injection molding or sheet extrusion.

Recent results from applications development also revealed a high potential for creating conductive elastomers with improved wear resistance under harsh conditions. In timing belts, for example, preliminary tests showed a substantial lifetime increase (from 65,000 to 95,000 miles).

Besides ESD applications, when the loading of CNTs is too low to impart electrical conductivity, the polymer composite shows heat dissipation properties. This could be an advantage in applications that must resist to radiant sources of heat, such as under-the-hood parts.

Since the first observation of CNTs in the early 90's, huge progresses have been made in the understanding of this cutting-edge material. For a long time carbon nanotubes were only categorized and used as "highly conductive fillers", but nowadays this nanotechnology is starting to exhibit its true potential and proves that it can improve or even impart new properties into polymers (mechanical, chemical or thermal properties). At the end, the composite will not only offer electrical conductivity but will also present better chemical or heat resistance under operation, which will allow researchers and engineers to develop, create and design breakthrough materials and unprecedented technologies.

Application de la réaction de Diels-Alder au Polyméthacrylate de méthyle

Nidhal Okhay^{1,2,3*}, Mohamed Taha^{1,2,3}, Nathalie Mignard^{1,2,3} et Corinne Jégat^{1,2,3}

¹ Université de Lyon F-42023, Saint-Etienne, France

² CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, F-42023, Saint-Etienne, France

³ Université de Saint-Etienne, Jean Monnet, F-42023, Saint-Etienne, France

* nidhal.okhay@univ-st-etienne.fr

Depuis quelques années, la conception de matériaux polymères réparables et recyclables se développe et devient de plus en plus élaborée. Un des concepts concerne la mise au point de réseaux réticulés thermoréversibles¹. Sous l'effet de la température, ce réseau peut se scinder en monomères, en oligomères ou en polymères non réticulés. Dans ce dernier cas, le polymère aux propriétés non conventionnelles est thermodurcissable à basse température et peut être recyclé à de plus hautes températures tel un polymère thermoplastique.

Dans le but de mettre au point ce type de composé, nous nous sommes intéressés à la réaction de Diels-Alder qui est une cycloaddition entre deux réactifs, un diène et un diénophile. Cette réaction conduit à un composé thermosensible qui peut se dissocier et régénérer par la réaction de rétro-Diels-Alder (rDA) les réactifs initiaux.

En introduisant des fonctions diène sur un polymère et par réaction de DA entre ces fonctions et un composé multidiénophile, il est possible d'obtenir un réseau réticulé thermoréversible. Il en est de même lors de la réaction entre un polymère comprenant des fonctions diénophile et un composé multidène :

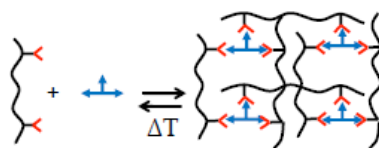


Figure 1 : formation d'un réseau réversible entre un polymère fonctionnalisé diène (ou diénophile) et un multidiénophile (ou multidène)

Le polymère utilisé dans cette étude est un polyméthacrylate (PMMA) de masse molaire de l'ordre de $130\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le couple diène/diénophile mis en jeu est le furane/maléimide.

Dans une première étape, le PMMA est fonctionnalisé par réaction d'échange de type trans-estérification avec l'alcool furfurylique d'une part pour synthétiser le polymère fonctionnalisé diène (PMMA-F), et avec le 4-hydroxyméthyl maléimide d'autre part pour synthétiser le polymère fonctionnalisé diénophile (PMMA-M). Ces réactions se font par extrusion réactive.

Dans un deuxième temps, ces polymères sont réticulés soit par addition d'une trimaléimide, soit par un multifurane. Plusieurs conditions sont testées, avec et sans solvant, afin d'optimiser la réticulation. Chaque réseau obtenu est caractérisé par des tests de solubilité et par une méthode plus originale pour ce type de réseau, la rhéologie à l'état fondu.

¹ A. GANDINI, A.J.D. SILVESTRE, D. COELHO ; J. Polym. Sci. P A: Polym. Chem. 2010, 48(9), 2053-2056

SYNTHESE DE COPOLYMERES GREFFES AMPHIPHILES PAR COMBINAISON ROMP/« CLICK CHEMISTRY » OU RAFT

Dao LE, Véronique MONTEBAULT, Sagrario PASCUAL, Valérie HEROGUEZ*,
Jean-Claude SOUTIF, Laurent FONTAINE

Unité de Chimie Organique Moléculaire et Macromoléculaire UCO2M-UMR 6011
Université du Maine, Avenue Olivier Messiaen – 72089 Le Mans cedex
*Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques LCPO-UMR 5629
Université Bordeaux 116, Avenue Pey-Berland 33607 Pessac Cedex
E-mail : ledao125@gmail.com

Les procédés de polymérisation contrôlée/vivante permettent la synthèse d'architectures de structure parfaitement définie. Parmi ces architectures, les copolymères greffés constituent une classe de polymères particulièrement intéressante dont les propriétés peuvent être modulées en fonction de la nature du squelette, de la composition et de la densité des greffons^[1]. Ils peuvent présenter des applications en tant que tensioactifs, vecteurs de principes actifs...^[2]. La stratégie de synthèse la plus adaptée pour la synthèse de copolymères greffés est la stratégie « grafting through » qui consiste à polymériser des macromonomères et permet d'obtenir des copolymères greffés de tailles de squelette et de greffons parfaitement définies^[3]. Le travail présenté concerne la synthèse de copolymères greffés amphiphiles par combinaison de polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP)/«click chemistry » ou polymérisation par transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT). Les macromonomères sont constitués d'une extrémité oxanorbornène ou cyclobutène, polymérisables en ROMP, et de polymères amphiphiles en vue de les utiliser comme macromonomère et tensioactif en polymérisation en milieu aqueux dispersé, plus efficace que la polymérisation en solution^[4]. La synthèse de macromonomères est effectuée selon deux stratégies :

- Synthèse de macromonomères de poly(oxyde d'éthylène) (POE) à partir de POE commerciaux à extrémité oxanorbornène et cyclobutène par réaction de « click chemistry » qui permet d'atteindre des conversions quantitatives^[5].
- Polymérisation RAFT de précurseurs de cyclobutène qui contiennent un ou deux agents de transfert RAFT. Cette stratégie permet de synthétiser des macromonomères à partir d'une large gamme de monomères^[6].

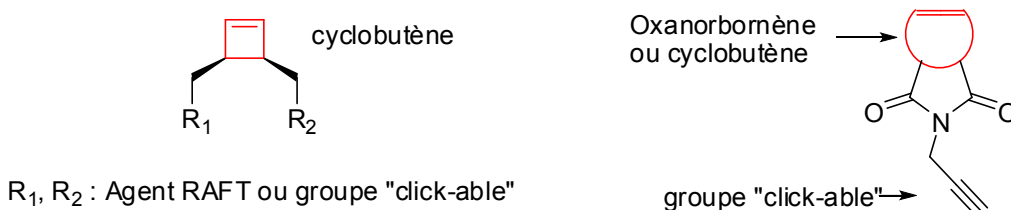


Figure 1. Structure des précurseurs de macromonomères polymérisables en ROMP

Une série de macromonomères originaux a été obtenue dont l'aptitude à la ROMP en solution a été testée en présence de l'amorceur de Grubbs III^[7]. La ROMP en milieu dispersé des macromonomères a également été testée en présence des amorceurs de Grubbs I et III.

[1] Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Pitsikalis, M.; Iatrou, H.; Lohse, D. J. *Graft copolymer, Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd Ed., Jond Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New-York, **2004**.

[2] Xu, P.; Tang, H.; Li, S.; Rew, J.; Van Kirlé, E.; Murdoch, W. J.; Radosj, M.; Shen, Y. *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1736

[3] Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Mays, J. *Progr. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 1068.

[4] Ding, J.; Chuy, C.; Holdcroft, S. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1348

[5] Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.

[6] Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.

[7] Le, D.; Montembault, V.; Soutif, J.-C.; Rutnakornpituk, M.; Fontaine, L. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5611.

Etude des interactions entre des huiles silicones fonctionnalisées « hydroxy » et le catalyseur organométallique Ti(OBu)₄.

L.Autin^{1,2*}, P.Cassagnau¹
A.Seggio^{2,3}, V.Monteil³

¹*Ingénierie des Matériaux Polymères, Laboratoire des Matériaux Polymères et des Biomateriaux, UMR CNRS 5223, 15 Boulevard Latarjet 69622 Villeurbanne Cedex*

²*Bluestar Silicones, Rue des frères Perret 69192 Saint Fons*

³*Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymère et Procédés, équipe LCPP, UMR 5665, 45 Boulevard du 11 Novembre 1918*

[*laura.autin@hotmail.fr](mailto:laura.autin@hotmail.fr)

Le tétrabutoxyde de titane est impliqué en tant que catalyseur dans de nombreuses réactions de polymérisation. Plus particulièrement, l'industrie du silicone utilise ce composé pour catalyser la réticulation de systèmes EVF1 (élastomères vulcanisables à froid monocomposants ou RTV1). Contrairement au système précédent, il a été observé que, dans le cas des EVF2 (élastomères vulcanisables à froid bicomposants ou RTV2), un tel catalyseur n'est pas exploitable. L'intérêt de l'étude suivante est de comprendre les interactions existant entre une huile silicone fonctionnalisée « hydroxy » (utilisée en EVF2 pour la polymérisation par polycondensation) et un catalyseur organométallique type tétrabutoxyde de titane.

La rhéologie est un outil particulièrement adapté et simple d'utilisation pour l'étude d'un tel cas. Les résultats montrent que l'ajout de Ti(OBu)₄ ne conduit jamais à un gel tridimensionnel quelque soit le rapport [OH]/[Ti]. Le comportement viscoélastique (variation du module complexe de cisaillement en fonction de la fréquence) montre une augmentation de la masse molaire de l'huile ainsi que la formation de quelques branchements. On suppose alors que la fonctionnalité de Ti(OBu)₄ n'est pas de 4 comme attendu mais de 2 voire 1. Toutefois le mécanisme de cet allongement de chaîne et de sa stabilité au cours du temps n'est pas encore parfaitement expliqué. Nous nous attacherons donc à préciser ces mécanismes à partir de mesures rhéologiques combinées avec des mesures de masses molaires.

Synthèse de polymères hybrides FRC/SPC à architecture contrôlée par le procédé RAFT pour l'élaboration de revêtements antifouling respectueux de l'environnement.

Marlène Lejars ^{1*}, André Margaillan ¹ et Christine Bressy ¹

¹ Laboratoire MATériaux Polymères Interfaces Environnement Marin (MAPIEM), ISITV, Avenue Georges Pompidou, BP-56, 83162 La Valette-du-Var Cedex

* marlene.lejars@univ-tln.fr

Toute surface immergée dans l'eau de mer est rapidement colonisée par des salissures marines (fouling). Cette colonisation a de sérieux impacts sur la navigation des bateaux : augmentation de la rugosité de surface, surconsommation de carburant ainsi que le transfert d'espèces invasives d'un écosystème à un autre. Pour lutter contre les salissures marines, il existe deux types de peintures anti-salissures marines (ou antifouling) à appliquer sur les coques des bateaux :

- les Self-Polishing Coatings (SPC)[1]: revêtements auto-polissants qui libèrent des biocides toxiques dans l'eau de mer par érosion contrôlée, c'est-à-dire par une perte d'épaisseur constante au cours du temps;
- les Fouling Release Coatings (FRC)[2]: revêtements hydrophobes à base de polysiloxanes ou de polymères fluorés qui limitent la force d'adhésion des salissures marines et facilitent leur décollement lorsque le bateau navigue à une vitesse supérieure à 10 nœuds.

L'objectif de ces travaux est de développer un revêtement hybride FRC/SPC, sans biocides, plus respectueux de l'environnement, qui allie les propriétés hydrophobes des polysiloxanes à une érosion contrôlée du revêtement. L'objectif est double : augmenter l'efficacité anti-salissure des FRC en mode statique et pour de faibles vitesses de navigation, et diminuer l'impact des biocides sur l'environnement marin.

Les monomères de type méthacrylate de tri-alkylsilyle peuvent être utilisés dans la synthèse de liants pour des revêtements SPC. En effet, ils ont la capacité de s'hydrolyser dans l'eau de mer, ce qui influence le caractère hydrophile du polymère synthétisé et son érosion au cours du temps. Des liants polymères hybrides FRC/SPC, à base de méthacrylate de tri-alkylsilyle (type SPC) et d'un co-monomère hydrophobe (type FRC) ont été synthétisés par le procédé RAFT (Radical Addition-Fragmentation Transfer). Ce procédé de polymérisation radicalaire contrôlée permet la synthèse de polymères avec une masse molaire et une architecture contrôlées (greffés, à blocs) (cf. Figure 1). Leur dualité FRC/SPC a été étudiée concernant notamment (i) leur propriété d'érosion (type SPC) par suivi cinétique de leur hydrolyse en RMN-¹H, et (ii) leur caractère hydrophobe (type FRC) par mesure d'angle de contact.

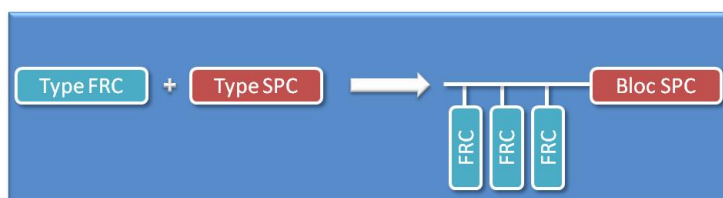


Figure 1 : Synthèse de copolymères hybrides FRC/SPC à architecture contrôlée.

[1] Bressy *et al.* "Tin-free self-polishing marine antifouling coatings" in *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*; Woodhead Publishing: Cambridge, UK, 2009.

[2] Lejars *et al.* "Fouling Release Coatings: a non-toxic alternative to biocidal antifouling coatings". *Chemical Reviews* (en cours de soumission)

Interactions supramoléculaires dans PBMA/MAA/CaCO₃ Copolymères

Yiping NI ^{1*}, Frédéric BECQUART ¹ Jianding CHEN ² et Mohamed TAHA ¹

¹ UMR5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, Université Jean Monnet, St-Etienne, France

², Laboratory of Advanced Materials Processing, East China University of Science and Technology, 200237 Shanghai, China

* yiping.ni@univ-st-etienne.fr

Une série de poly (acide méthacrylate-co-butyle méthacrylique) chargé avec du carbonate calcium (PBMA/MAA/CaCO₃) ont été synthétisés dans des compositions différentes. ULTRA TURRAX a été utilisé pour augmenter la dispersion des charges de carbonate calcium dans la matrice. La distribution des particules de carbonate calcium dans le copolymère a été observée par microscopie électronique en transmission (TEM). Des essais de solubilité dans le tétrahydrofur indiquent un comportement différent du réseau selon les ratios MAA/BMA ([mol]/[mol]) et CaCO₃/MAA ([mol]/[mol]). Ceci témoigne que les taux de MAA et de CaCO₃ dans le polymère sont cruciaux pour déterminer et constituer un réseau basé sur des interactions ioniques. Des analyses rhéologie dynamique (ARES) ont prouvé la formation de réseaux et la présence de deux températures de transition coïncidentes avec travaux existants. Une analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie infrarouge (IR-ATG) a été effectuée pour analyser la dégradation thermique et le taux de CaCO₃ dans les copolymères a effet sur l'augmentation des modules G' et G'' due à une libération de Ca²⁺.

Optically active poly(benzoin)s from chiral *N*-heterocyclic carbene-catalyzed asymmetric step-growth polymerization

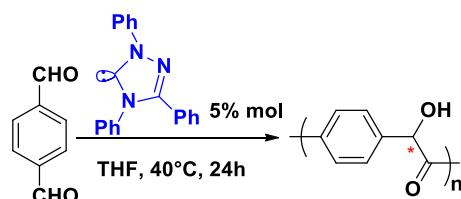
Na Liu,¹ Joan Vignolle,¹ Daniel Taton,¹ Henri Cramail¹

¹Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO), Université Bordeaux I – ENSCBP – CNRS, 16 Avenue Pey Berland, 33607 PESSAC cedex, France.

E-mail: nliu@enscbp.fr

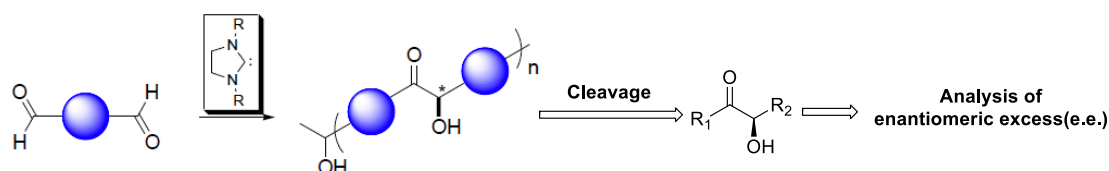
Many naturally occurring polymers including proteins or cellulose are chiral in essence, their chirality being a key-component of their function of recognition, binding and catalytic activities. Synthetic chiral polymers have been conceived to mimic some properties of natural polymers, motivating a strong interest in the synthesis of optically active polymeric materials¹. A common route to synthesize such chiral polymers consists in the asymmetric chain-growth polymerization of so-called prochiral monomers, which generally employs metal-based catalysts.

In this project, we were more specifically interested in developing a metal-free step-growth polymerization approach utilizing chiral organic catalysts. Previously, we have shown that terephthalaldehyde could be polymerized by achiral *N*-heterocyclic carbene (NHC) catalysts, leading to racemic poly(benzoin)s (scheme 1)².



Scheme 1: Polymerization of terephthalaldehyde by NHC.

In this work, we focused on the polymerization of various bisaldehyde monomers catalyzed by chiral enantiopur NHCs. The bisaldehyde monomers have been designed so that corresponding poly(benzoin)s can be subsequently cleaved, leading to the formation of the monomer and allowing for an analysis of the enantiomeric excess (e.e.) (scheme 2). The synthesis of bisaldehyde monomers, their polymerizations and the cleavage of the as synthesized poly(benzoin)s will be presented.



Scheme 2: Polymerization of bisaldehydes catalyzed by chiral NHC and analysis of the e.e. of cleaved polymers.

- (1) (a) *Comprehensive asymmetric catalysis, vol. III.*; Yamamoto, H., Ed.; Springer, **1999**; Vol. Chap. 36 P.1329 (b) Itsuno, S. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2005**, 30, 540.
- (2) Pinaud, J.; Vijayakrishna, K.; Taton, D.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2009**, 42, 4932.

Synthèse et caractérisation de polymères à empreinte ionique pour l'extraction du nickel (II)

Meouche W.*, Branger C. et Margaillan A.

Laboratoire MAPIEM-EA 4323-Université du Sud Toulon-Var-ISITV, Avenue George Pompidou-BP 56-83162, La Valette du Var, France.

* meouche@univ-tln.fr

L'analyse de traces de micropolluants dans des mélanges complexes est effectuée au moyen de méthodes analytiques sensibles et spécifiques dont les performances peuvent être améliorées par une étape préalable de préconcentration par extraction solide-liquide (SPE). Cette technique nécessite l'élaboration de supports poreux sélectifs. C'est dans ce contexte que se sont largement développés les polymères à empreinte moléculaire (MIP) pour l'extraction de micropolluants organiques [1,2]. Ces matériaux présentent un haut pouvoir de reconnaissance moléculaire, leur activité mimant celle des anticorps.

Ce concept a été élargi à l'empreinte d'espèces ioniques [3]. Les polymères à empreinte ionique (IIP) sont généralement obtenus en trois étapes. Dans un premier temps, un monomère fonctionnalisé par un groupement chélatant interagit avec l'ion métallique cible par des liaisons de coordination pour former un complexe. Ensuite, celui-ci est copolymérisé avec un agent réticulant dans un solvant porogène de façon à générer l'empreinte du métal. L'élimination de ce dernier permet finalement d'obtenir le polymère à empreinte.

Le choix du groupement complexant s'est porté sur l'IDA (acide iminodiacétique) dont les propriétés chélatantes sont bien établies [4]. L'IDA a été introduit sur un monomère styrénique et copolymérisé en suspension avec de l'EDMA (éthylène glycol diméthacrylate) en présence de nickel(II) pour obtenir des IIPs et en l'absence de métal pour obtenir des polymères de contrôle (NIPs) (Figure). Différents ratios entre les monomères ont été utilisés de façon à étudier l'impact de ce facteur sur les propriétés des copolymères obtenus. L'ensemble des résines ont été caractérisées par spectroscopie IRTF, ATG et MEB. Les propriétés de rétention ont été étudiées afin d'évaluer l'efficacité des IIPs comparée à celle des NIPs correspondants.

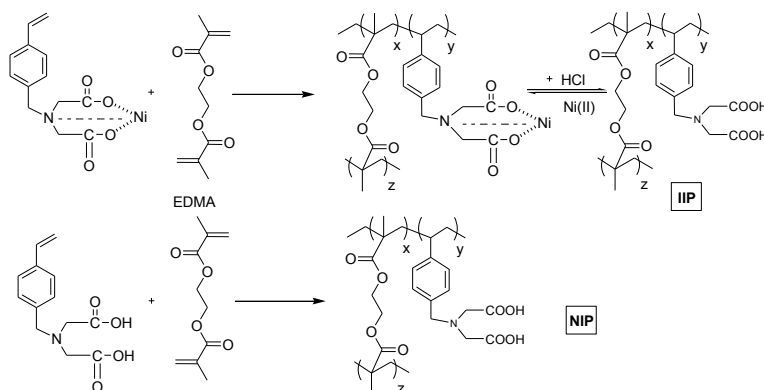


Figure. Schéma de synthèse des copolymères IIPs et NIPs.

Références:

- [1] V. Pichon, F. Chapuis, M.C. Hennion, *L'Actualité Chimique* 2077(2004)15
- [2] K. Haupt, K. Mosbauch, *Chem. Rev.* 100(2000)2495
- [3] T.P. Rao, S. Daniel, J.M. Gladis, *Trends Anal. Chem.* 23(2004)28
- [4]. Patel D, Choquesillo-Lazarte D, González-Pérez J, et al., *Polyhedron*. 29(2010)683

Films de chitosane pour applications biomédicales

José BECERRA, Thierry DELAIR, Isabelle ROYAUD et Laurent DAVID.

Laboratoire IMP/Site UCB Lyon 1 – UMR CNRS 5223 IMP, Université de Lyon, Université Lyon 1, Bâtiment ISTIL, 15 Boulevard André Latarjet, F-69622 Villeurbanne Cedex, France

joseabm@gmail.com

Le chitosane est un polysaccharide issu de la désacétylation de la chitine. Il s'agit d'un biopolymère biodégradable et biocompatible, particulièrement bien toléré par les tissus mammifères, et donc à fort potentiel pour des applications biomédicales et pharmaceutiques. Le but de ce travail est la mise au point de films de chitosane pour le relargage de principes actifs vers la peau saine, une plaie cutanée ou encore une muqueuse saine ou lésée.

Dans cet objectif, nous avons étudié différentes voies d'élaboration de films de chitosane à architecture contrôlée, à partir du séchage d'une solution aqueuse ou du séchage d'un hydrogel physique de chitosane. Ces différents procédés influencent fortement la microstructure semicristalline des films, en particulier la nature et la quantité de la phase cristalline. D'autre part, l'établissement des relations entre la microstructure semicristalline et les propriétés physiques des films (propriétés viscoélastiques, diélectriques, mouillabilité, gonflement) nécessitent la prise en compte de nombreux paramètres physicochimiques comme le degré d'acétylation (DA) du chitosane, l'état de neutralisation du film et la nature du contre-ion.

Cette complexité explique probablement pourquoi les résultats de la littérature sont si disparates malgré la grande quantité de travaux publiés sur la formation de films de chitosane.

Nous montrerons comment contrôler la nature de la phase cristalline par la maîtrise des conditions physicochimiques lors de la filmification. Cependant, la nature et la quantité de phase cristalline ne sont pas les seuls paramètres qui régissent le gonflement en milieu aqueux, l'adsorption et le relargage de protéines. Les interactions inter-chaines sont aussi influencées par le degré de neutralisation et la nature du contre ion qui pourrait jouer le rôle d'agent pontant. L'influence du DA sur les interactions spécifiques chitosane-protéine sont également à prendre en compte.

MERCREDI

PNEUMATIQUES & ELASTOMERES, VERS UN DECALAGE DES PERFORMANCES

Rachid Matmour^{1*}

¹ CTE/GRM/ESN, Centre de Technologie MICHELIN,
Bât. C1 - Site de CATAROUX, 23 place des Carmes-Déchaux,
63040 Clermont-Ferrand

* rachid.matmour@fr.michelin.com

Parmi les différents composants d'un pneumatique (Figure 1), l'élastomère joue un rôle crucial sur les propriétés finales du produit, tant du point de vue de l'adhérence, de l'usure ou de la résistance au roulement. Ces propriétés ont donc un lien direct en termes de sécurité et d'impact environnemental. Ainsi, la conception de nouveaux élastomères synthétiques est au cœur de la recherche Michelin.



Figure 1 : Description d'un pneumatique Gamme Tourisme

En vue de décaler les compromis de propriétés existants, une solution consiste à fonctionnaliser les élastomères en bout, en milieu ou le long de la chaîne polymère via différentes chimies.¹ Michelin s'est consacré depuis plus de 20 ans à étudier l'impact de la fonctionnalisation sur l'amélioration de la liaison élastomère / charge renforçante pour diminuer l'hystérèse et donc améliorer les propriétés de résistance au roulement.

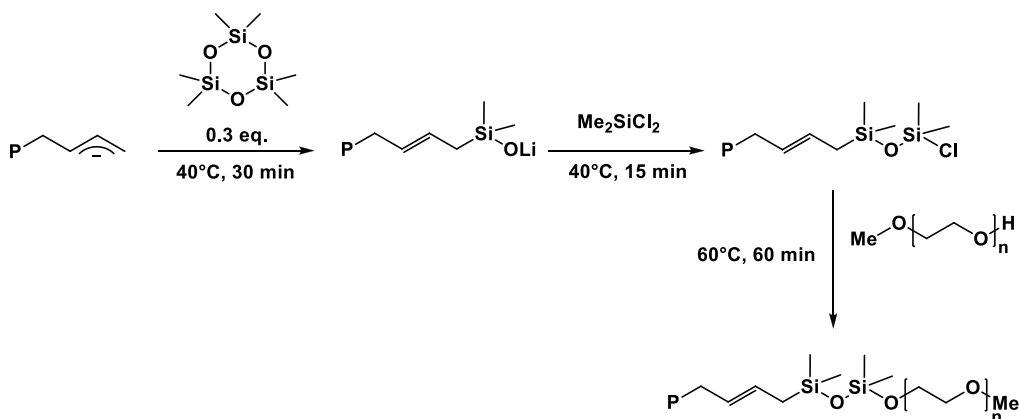


Figure 2 : Fonctionnalisation par un bloc PEG

¹ EP1127909 B1 ; EP0778311 B1 ; FR 2722503 ; FR 2722505.

Impact du procédé d'extrusion sur la résistance à la fracture et à l'usure du polyéthylène à ultra-haut poids moléculaire (PEUHPM)

A. Delgado ^{1*}, F. Addiego ¹, V. Toniazzi ¹, D. Ruch ¹, S. Patlazhan ² et S. Ahzi ³

¹ *Département AMS, Centre de Recherche Public Henri Tudor,
66 rue de Luxembourg, L-4002 Esch-sur-Alzette, Luxembourg*

² *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Kosigyn Street 4, 119991 Moscow, Russia*

³ *Institut de Mécanique des Fluides et des Solides, Université de Strasbourg,
2 rue Boussingault, F-67000 Strasbourg, France*

* alejandro.delgado-rangel@tudor.lu

Le polyéthylène à ultra-haut poids moléculaire (PEUHPM) est un polymère ayant une inertie chimique élevée, une grande résistance à l'usure et une importante résistance à la fracture. De ce fait, ce matériau est largement employé dans les prothèses articulaires telles que les prothèses du genou ou de la hanche, en tant qu'insert de frottement. Récemment, un nouveau procédé a été développé afin d'augmenter sa résistance à l'usure : la réticulation par irradiation sous rayonnement gamma ou électronique. Cependant, il a été démontré que ce traitement réduit significativement la résistance à la fracture, ce qui n'est pas désirable pour de telles applications où le composant en PEUHPM est soumis à d'importantes contraintes mécaniques. Dans ce travail, nous proposons une nouvelle méthode d'élaboration du PEUHPM couplant extrusion, compression à chaud et réticulation. L'association de l'extrusion et de la compression à chaud est supposée créer une orientation moléculaire, ce qui pourrait permettre d'accroître la résistance à la fracture du matériau avant réticulation. L'objectif de ce travail est dans un premier temps d'étudier l'impact de l'orientation moléculaire sur la résistance à la fracture et à l'usure avant réticulation et d'identifier les mécanismes qui en résultent par une analyse microstructurale. Par comparaison au matériau de référence qui est le PEUHPM élaboré par compression à chaud, le matériau produit suivant notre nouveau procédé a une résistance à la fracture par flexion plus importante, une résistance à l'impact supérieure, tandis que le comportement à l'usure reste inchangé. Notre nouveau procédé d'élaboration mène donc à des propriétés mécaniques souhaitées avant réticulation. Une analyse par diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) a montré que l'association de l'extrusion et de la compression à chaud conduit à une orientation moléculaire marquée dans les extrudâtes. Comme ces derniers ont été découpés et introduits de manière aléatoire dans le moule de compression à chaud, notre nouveau procédé d'élaboration a mené à une structure composée de méso-domaines texturés, orientés de manière aléatoire dans la plaque finale. Suivant la direction de sollicitation, une telle microstructure aurait la capacité de faciliter les transferts de contraintes des méso-domaines ayant une orientation moléculaire non favorable vers les méso-domaines ayant une orientation moléculaire favorable. Nous étudions actuellement l'influence de la réticulation sur les propriétés mécaniques de cette nouvelle microstructure.

Synthèse « one-pot » de nanoparticules organiques fluorescentes auto-stabilisées et biocompatibles : fonctionnalisation en capteurs pour l'imagerie biologique

C. Grazon ^{*1}, J. Rieger ², R. Méallet-Renault ¹, G. Clavier ¹, B. Charleux ³

¹ Laboratoire de Photophysique et de Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires, ENS Cachan, CNRS UMR 8531, UniverSud, 61 av President Wilson, F-94230 Cachan (FR)

² Laboratoire de Chimie des Polymères, UPMC, UMR 7610, 3 rue Galilée, 94200 Ivry (FR)

³ Université de Lyon, Univ. Lyon 1, CPE Lyon, CNRS UMR 5265, C2P2, Equipe LCPP Bat 308F, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69616 Villeurbanne (FR)

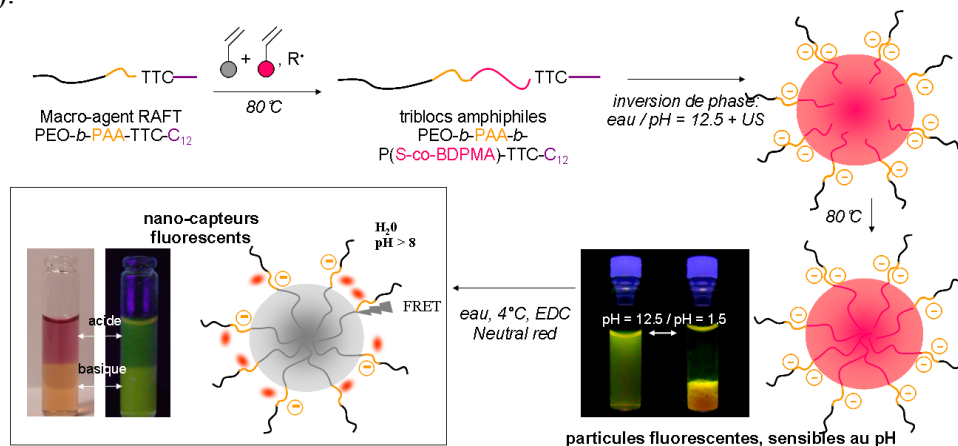
* chloe.grazon@ppsm.ens-cachan.fr

Les molécules fluorescentes et les nano-objets sont particulièrement utiles pour sonder et imager les milieux biologiques. L'élaboration de nanoparticules luminescentes par encapsulation ou copolymérisation d'un fluorophore dans le cœur hydrophobe d'une particule par une polymérisation en miniémulsion présente une approche nouvelle. Des travaux récents dans le domaine de la polymérisation radicalaire contrôlée ont montré que l'utilisation de macro-agents de transfert amphiphiles de polymérisation RAFT (« Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer ») en miniémulsion permet la stabilisation des nano-objets en croissance ainsi que le contrôle de la polymérisation.

C'est ainsi que nous avons développé un nouveau procédé de polymérisation en miniémulsion basé sur une inversion de phase, sans utilisation de surfactants et d'agents ultra-hydrophobes. Afin d'obtenir des nanoparticules biocompatibles, post-fonctionnalisables et auto-stabilisées, nous avons choisi un macro-agent RAFT hydrophile à base de poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(acide acrylique) (PEO₄₅-*b*-PAA₁₀-TTC-C₁₂). Ce dernier permet également le contrôle d'une copolymérisation en miniémulsion de styrène avec un monomère fluorescent à base BODIPY (méthacrylate de BODIPY, BDPMA) qui a été choisi car il présente des propriétés photophysiques intéressantes et modulables.

Plus précisément, la synthèse des nanoparticules fluorescentes est réalisée en deux étapes « one-pot » : une polymérisation en masse, suivie par une inversion de phase afin de procéder à une polymérisation en miniémulsion (voir schéma).

Ces nanoparticules peuvent être transformées en nanocapteurs en réalisant un couplage peptidique dans l'eau par activation avec l'EDC des acides carboxyliques présents à la surface de la particule. Par exemple, le greffage d'une sonde colorimétrique moléculaire de pH, le Neutral Red permet de moduler la fluorescence des BODIPY du cœur en fonction de l'acidité par transfert d'énergie résonant de type Förster (FRET). De plus, les particules étant couvertes de PEO (2000 g.mol⁻¹), elles sont biocompatibles. En modulant le couple fluorophore (cœur) / sonde (couronne), il est alors possible de sonder efficacement de nombreux milieux biologiques. Enfin, des études sont actuellement en cours pour greffer des protéines ou des aptamères et ainsi imager des zones spécifiques du milieu intra- ou extra-cellulaire (bactéries, biofilms).



Polyelectrolyte complexes based on chitosan and PAA derivatives

Julien Rolland*, Pierre Guillet, Jean-Marc Schumers, Jean-François Gohy

*Institute of Condensed Matter and Nanosciences (IMCN), Université catholique de Louvain,
Place L. Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium*

julien.rolland@uclouvain.be

With an increasing demand of the utilization of biopolymers, chitosan has drawn attention for its amazing properties such as biodegradability, biocompatibility, and muco-adhesion [1]. These properties are particularly interesting in the pharmaceutical field for the design of new drug delivery systems. In this context, two strategies have been developed [2]. The first approach consists in the grafting of hydrophobic functions on chitosan to create hydrophobic domains. An interesting alternative is to use the polycationic character of chitosan in acidic media to form polyelectrolyte complexes, resulting from electrostatic interactions between chitosan and a polyanion.

In this work, we have studied the formation and the stability of polyelectrolyte complexes between chitosan and poly(acrylic acid) (PAA) in aqueous media (Figure 1) [3]. The complexation process occurs in acidic condition (pH 5) because of the protonation of amine groups of chitosan and the partial deprotonation of carboxylate groups of PAA. The complexes are composed of an insoluble PAA/chitosan core, stabilized by a charged corona depending on the molar ratio of the two polymers. Moreover, we are also interested in the complexation process between chitosan and the PAA corona of polystyrene-*block*-poly(acrylic acid) (PS-*b*-PAA) micelles. The stability of these complexes was investigated in function of several parameters such as the charge ratio, pH and ionic strength. Finally, the presence of hydrophobic domains in these complexes was evidenced.

In this presentation, we first show the dynamic light scattering studies about the influence of charge ratio on the stability of the PAA/chitosan and PS-*b*-PAA/chitosan complexes. Then, microscopy results obtained on these complexes are discussed.

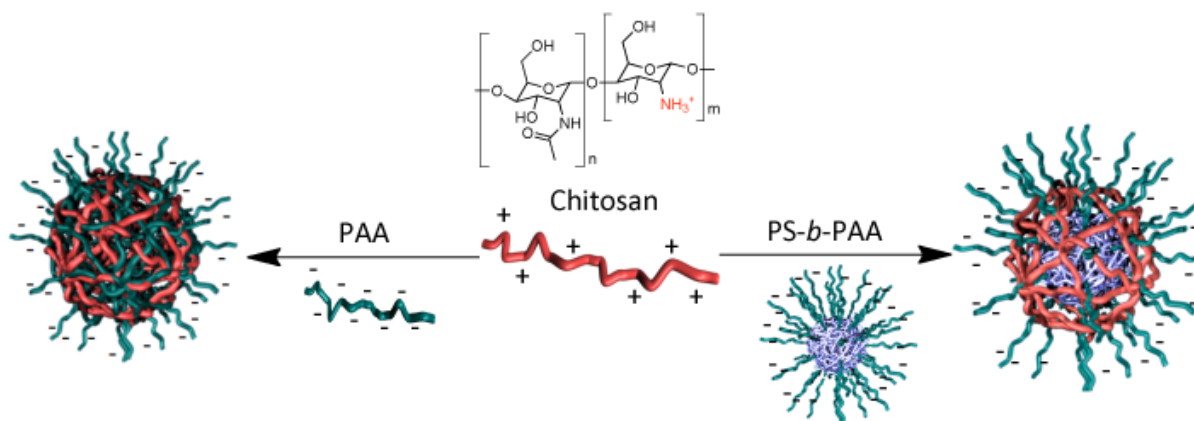


Figure 1: Polyelectrolyte complexes between chitosan and PAA derivatives.

- [1] Kim I.Y.; Seo S.J.; Moon H.S.; Yoo M.K.; Park I.Y.; Kim B.C.; Cho C.S. *Biotechnol. Adv.* **2008**, 26, 1-21.
[2] Liu, Z. H. ; Jiao, Y. P. ; Wang, Y. F. ; Zhou, C. R. ; Zhang, Z. Y. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2008**, 60, 1650-1662.
[3] Chen, Q. ; Hu, Y. ; Chen, Y. ; Jiang, X. Q. ; Yang, Y. H. *Macromol. Biosci.* **2005**, 5, 993-1000.

Matériaux polymères nanoporeux fonctionnalisés à morphologie contrôlée : de la conception aux applications

Rim Majdoub ^{1*}, Mourad Benzina ² et Daniel Grande ¹

¹Equipe « Systèmes Polymères Complexes », Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Université Paris-Est-Val-de-Marne, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

²Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, Université de Sfax, Sfax, Tunisie.

* majdoub@icmpe.cnrs.fr

Les matériaux polymères nanoporeux possédant à la fois une fonctionnalité et une porosité contrôlées, avec des propriétés chimiques et mécaniques stables, suscitent un vif engouement et font actuellement l'objet d'intenses recherches.^{1,2} Il est intéressant d'obtenir de tels systèmes poreux *via* des approches simples, reproductibles et compatibles avec la production de matériaux à l'échelle industrielle.

Cette communication présente deux voies originales d'obtention de systèmes mésoporeux tout en assurant un contrôle simultané de la fonctionnalité et de la porosité. Deux stratégies complémentaires sont envisagées pour la synthèse des précurseurs nanostructurés des membranes mésoporeuses. La première approche repose sur la synthèse de copolymères diblocs polystyrène-*bloc*-poly(D,L-lactide) (PS-*b*-PLA) présentant une jonction SO₃(H) entre les deux blocs. Grâce au choix approprié d'un amorceur difonctionnel ainsi que du contrôle idoine des processus de polymérisation et de la composition, des copolymères à morphologie cylindrique (cylindres de PLA dans une matrice de PS) peuvent être obtenus.³⁻⁵ En tirant profit de la dégradabilité hydrolytique connue des polyesters aliphatiques, le bloc de PLA peut être par la suite éliminé sous hydrolyse basique donnant naissance à des membranes de polystyrène poreuses et fonctionnalisées à la surface des pores. La deuxième stratégie est fondée sur la préparation de réseaux (semi-)interpénétrés de polymères ((semi-)IPNs) dont l'un des sous-réseaux est stable et fonctionnalisé (PS) et l'autre est sélectivement hydrolysable (PLA).^{6,7}

La communication examinera donc les possibilités ainsi que les limites des deux voies complémentaires pour l'obtention de matériaux polymères à porosité et fonctionnalité définies. Elle se concentre surtout sur la relation entre l'organisation à l'échelle nanoscopique des précurseurs et la morphologie des structures poreuses résultantes caractérisées par différentes techniques physico-chimiques, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la diffraction des rayons X aux petits angles (2-D SAXS). La surface spécifique et la distribution des diamètres de pores ont été déterminées par adsorption d'azote.

Les matériaux poreux fonctionnalisés obtenus présentent un intérêt certain dans le domaine de la catalyse hétérogène et le transport sélectif de fluides (nanofiltration).

Références :

¹ Hillmyer, M. A. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *190*, 137-181.

² Balaji, R.; Boileau, S.; Guérin, Ph.; Grande, D. *Polymer News* **2004**, *29*, 205-212.

³ Gorzolnik, B.; Penelle, J.; Grande, D. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2007**, *97*, 223-224.

⁴ Antoun, T.; Gorzolnik, B.; Davidson, P.; Beurroies, I.; Denoyel, R.; Grande, D. *J. Nanostructured Polym. Nanocomposites* **2009**, *5*, 44-51.

⁵ Grande, D.; Penelle, J.; Davidson, P.; Beurroies, I.; Denoyel, R. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2011**, *140*, 34-39.

⁶ Grande, D.; Mamache, S.; Lacoudre, N.; Denoyel, R. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2007**, *97*, 430-431.

⁷ Grande, D.; Beurroies, I.; Denoyel, R. *Macromol. Symp.* **2010**, *291*, 168-176.

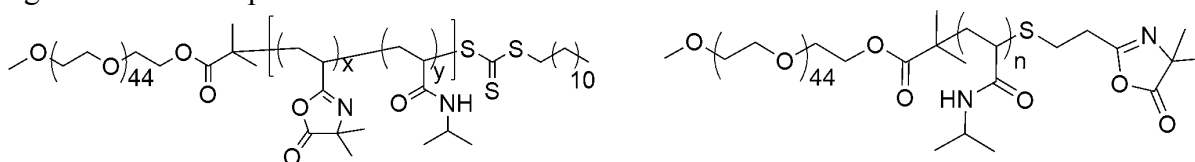
Synthèse de copolymères thermosensibles réactifs vis-à-vis des amines par combinaison RAFT/ « Click Chemistry »

Hien The Ho*, Véronique Montembault, Sagrario Pascual, Laurent Fontaine

Unité de Chimie Organique Moléculaire et Macromoléculaire, UCO2M UMR CNRS 6011,
Université du Maine, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9 France

*Thehien.Ho.Etu@univ-lemans.fr

Les polymères sensibles à des *stimuli* extérieurs (température, pH...) et réactifs vis-à-vis des amines suscitent un intérêt croissant dans le domaine des biotechnologies en raison de l'étendue de leurs applications potentielles telles que l'immobilisation de biomolécules (ADN, peptides, protéines) en vue de l'obtention de conjugués polymères/biomolécules. L'élaboration de tels systèmes est le plus souvent effectuée par couplage covalent entre le polymère et la biomolécule. A ce jour, la fonctionnalité *N*-hydroxysuccinimide est la plus utilisée pour permettre ce couplage.^[1,2] Cependant, l'hydrolyse de cette fonction en milieu physiologique constitue une limitation quant à son utilisation.^[1] C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux copolymères thermosensibles à fonctionnalité oxazoline-5-one, réactive vis-à-vis des amines, par polymérisation radicalaire contrôlée par addition/fragmentation réversible (RAFT)^[3] et par « Click Chemistry ». ^[4,5] De tels polymères constitueraient un progrès dans la mesure où cette fonction est très réactive vis-à-vis des amines (biomolécules) et résiste à l'hydrolyse.^[6] La fonctionnalité oxazolin-5-one est incorporée grâce au monomère 2-vinyl-4,4-diméthyl-2-oxazolin-5-one (VDM). Le polymère thermosensible choisi pour cette étude est le poly(acrylamide de *N*-isopropyle) (PNIPAM) car il présente une température critique de démixtion appelée LCST (*Lower Critical Solution Temperature*) dans l'eau de 32°C, température modulable pour atteindre la température du corps humain permettant son utilisation dans le domaine médical.^[7] Le polymère hydrophile choisi pour cette étude est le poly(oxyde d'éthylène) car il est biocompatible et biodégradable.^[8,9] Deux voies différentes sont étudiées pour la synthèse de tels copolymères : la première voie consiste à incorporer la fonctionnalité oxazolin-5-one le long du copolymère thermosensible (**1**) et la seconde voie consiste à introduire cette fonctionnalité en extrémité du copolymère (**2**) par combinaison RAFT/« Click Chemistry » (*Schéma 1*). Les résultats les plus significatifs seront présentés.



(1) POE₄₄-b-P(VDM-*stat*-NIPAM)

(2) POE₄₄-b-PNIPAM-VDM

Schéma 1 : (Co)polymères thermosensibles à fonctionnalité oxazolin-5-one.

[1] Li, Y.; Akiba, I.; Harrison, S.; Wooley, K. L. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 551-559.

[2] Li, Y.; Lokitz, B. S.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 81-89.

[3] Barner-Kowollik, C. *Handbook of RAFT Polymerization*; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.

[4] Lahann, J. *Click Chemistry for Biotechnology and Materials Science*; John Wiley and Sons, 2009.

[5] Ho, T. H.; Levere, M.; Soutif, J. C.; Montembault, V.; Pascual, S.; Fontaine, L. *Polym. Chem.* **2011**, in press.

[6] Messman, M. J.; Lokitz, S. B.; Pickel, M. J.; Kilbey, S. M. II. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3933-3941.

[7] Schild, H. G. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 163-249.

[8] Duncan, R. *Nature Rev. Drug. Discov.* **2003**, *2*, 347-360.

[9] Thordarson, P.; Le Droumaquet, B.; Velonia, K. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2006**, *73*, 243-254.

Facile Synthesis of Well-Defined Oligoamide-11-*b*-Poly(*n*-butyl acrylate) by Combination of Melt Polycondensation and RAFT Polymerization

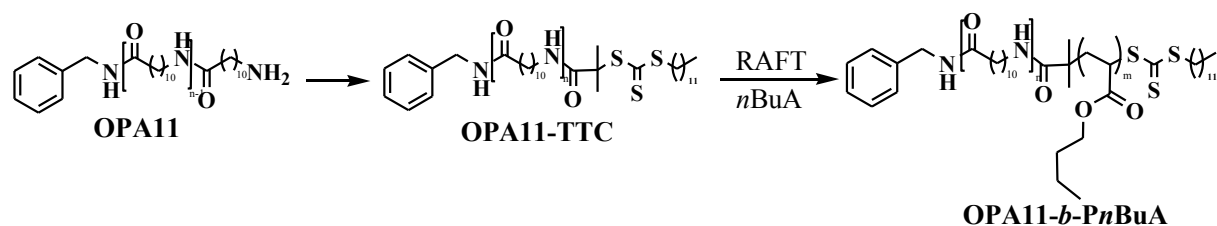
Senbin Chen^{*}, Pierre-Marie Doitrand, Pauline Grondin, Alain Rousseau, Jean-François Gérard, Frédéric Lortie and Julien Bernard

Université de Lyon, Lyon, F-69003, France ; INSA de Lyon, CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, Villeurbanne, F-69621, France

* senbin.chen@insa-lyon.fr

In the past few years, increasing attention has been paid to supramolecular block copolymers. Several big steps forwards have been made and a large variety of well-defined supramolecular block copolymers have been reported. However, nearly all examples published up to now require long and tedious synthetic routes in order to obtain strong intermolecular interactions.

In this context, oligoamides 11 (OPA11), that possess numerous H-bonding units and can easily be obtained via melt polycondensation in one step, constitute an interesting family of materials. Ligation of a relevant trithiocarbonate group on the oligomers afforded oligomeric RAFT agents that allow for the preparation of OPA11-*b*-poly (*n*-butyl acrylate) block copolymers (OPA11-*b*-P*n*BuA). (See Scheme 1).



Scheme 1: Schematic representation of the overall synthetic strategy

Herein we describe the synthesis of this new class of block copolymers and carefully evaluate the influence of the oligoamide segments on the physico-chemical properties of the resulting materials.

Polymérisation de l'acétate de vinyle : approche catalytique de la génération d'amorceurs radicalaires

Jean Michel Berthé*, Fanny Bonnet, André Mortreux et Marc Visseaux

Unité de catalyse et de chimie du solide, UMR 8181, USTL, Université Lille Nord de France

* jm_berthe@hotmail.fr

La fabrication du polyacétate de vinyle (PVAc) à l'échelle industrielle procède principalement par polymérisation radicalaire en suspension de l'acétate de vinyle. Une façon d'optimiser le process est de pouvoir générer en temps réel des radicaux amorceurs à partir d'un pré-amorceur, dans des conditions de température compatibles avec la bonne qualité du matériau final. Dans ce contexte, notre laboratoire s'est tourné vers une approche catalytique, visant à rechercher un couple pré-amorceur/catalyseur (kicker) conduisant au meilleur compromis d'efficacité.

Dans cette présentation, nous présenterons la méthodologie mise en œuvre (suivis cinétiques,...) et les premiers résultats concernant la polymérisation de l'acétate de vinyle en suspension par voie radicalaire en présence de catalyseurs inorganiques, organo-métalliques, organiques, de génération d'amorceurs radicalaires.

FIRE PERFORMANCE AND THERMAL DEGRADATION OF SILICONE-BASED COATINGS

BASTIEN GARDELLE^{1*}, SOPHIE DUQUESNE¹, SERGE BOURBIGOT¹ AND VINCENT RERAT²

¹ISP/UMET – UMR/CNRS 8207, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL), Avenue Dimitri Mendeleïev – Bât. C7a, BP 90108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

²DowCorning S.A., Parc Industriel Zoning C, 7180 Senneffe, Belgium

*bastien.gardelle@hotmail.fr

Abstract : Silicones encompass a wide range of materials and find applications in every major industry sector such as civil engineering and construction building. Silicones present interesting properties such as a very low thermal conductivity, a good water and heat resistant and they evolve few toxic gases during their degradation. In this talk, different silicone-based coatings will be examined in terms of resistance to fire for steel protection.

The silicone material used in this study is a combination between the resin silicone 217 flake (a phenyl silicone resin containing 6% of hydroxyl groups) and the resin modifier 7081 supplied by Dow Corning (Senneffe, Belgium). A solution of 11g/mL is obtained dissolving the resin in ethanol so as to obtain a viscous solution. Coatings were then formulated and applied at a thickness of 400 +/- 50 µm on steel plates (XC38, 3 mm thick). The coatings were dried at 90°C for 4 hours. Industrially, metallic structures can be protected with waterborne intumescent paint. Nullifire S707-60 (Carboline, England) is used as reference in our study.

Fire performance of the coatings was evaluated using a homemade fire testing method based on Torch Test method (American Bureau of Mines Fire Endurance Test, 1966). The coating is exposed to an open flame (temperature of the flame around 1100°C, reached in 3 s) which provides convective heating. The temperature at the back side of the plate is measured as a function of the time using a pyrometer. The temperature achieved in the steady state for the virgin plate is around 380°C whereas those obtained for pure silicone and for silicone/modifier 7081 coated steel plate are respectively around 350°C and 230°C demonstrating the heat barrier properties of the coatings (Figure 1).

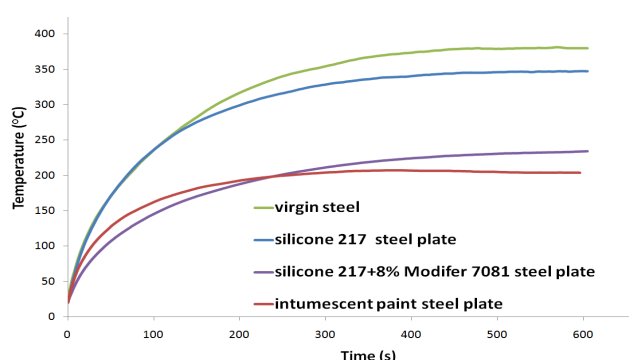


Figure 1: Temperature profiles of silicone based coatings

The mechanism of degradation of the silicone was also elucidated analyzing the gas and condensed phases during its degradation using FTIR and ²⁹Si solid state NMR. It was shown that the degradation occurs in three steps leading to the formation of a tri-dimensional network composed in Q₃ and Q₄ structures at high temperature.

JEUDI

De l'élaboration de surfaces complexes vers des interfaces adaptatives

Vincent Roucoules

Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) – LRC 7228 – CNRS-UHA
15 rue Jean Starcky – 68057 Mulhouse
Vincent.Roucoules@uha.fr

Le succès des nouveaux matériaux techniques et modernes qui nous entourent est dû, en partie, aux propriétés et aux performances des surfaces fonctionnelles des revêtements polymères qui les constituent. Certaines de ces surfaces présentent des propriétés lubrifiantes, adhésives ou de protection qui doivent être stables quel que soit leur environnement. Mais un autre type de surfaces, possédant des propriétés ajustables lorsqu'elles sont soumises à un stimulus externe et plus communément appelées « surfaces intelligentes », connaît un essor considérable depuis quelques années. Grâce à des propriétés qui peuvent être modifiées et ajustées de manière précise et prédictive sous l'action d'un facteur modulable ou d'une contrainte externe, ce nouveau type de surfaces trouvent des applications dans différents domaines de science et technologie en partant de la protection de l'environnement jusqu'au stockage de données.

Les avancées récentes, à la fois dans le domaine des surfaces et dans les technologies des polymères, permettent aujourd'hui d'élaborer des surfaces capables de répondre à des stimuli thermiques, optiques, électriques, voire chimique ou biologique (concentration de sels, pH...). Ces architectures intelligentes sont conçues à partir de monocouches auto-assemblées ou de films polymères minces mais ces derniers peuvent également être utilisés comme plate-forme pour fixer le matériau sensible au stimulus externe [1].

Parmi les techniques d'élaboration de films polymères minces, les procédés de déposition assistés par plasma attirent l'attention, d'une part, à cause de leur versatilité et de leur flexibilité et, d'autre part, au regard des avantages économiques et écologiques qu'ils procurent [2]. Lorsqu'un champ électrique est appliqué au travers d'une enceinte saturée de gaz ou de vapeurs contenant un composé polymérisable, l'ionisation d'une fraction des molécules donne lieu à la formation d'électrons, d'ions, de radicaux, de photons et de molécules, neutres ou excitées qui constitue ainsi la phase plasma. La croissance du film polymère se réalise dans cet environnement. Traditionnellement, la polymérisation plasma conduit à des structures polymères très réticulées qui ne ressemblent que de très loin à la structure du précurseur utilisé. Pour contre-balancer ces résultats, les recherches les plus récentes se sont dirigées vers la polymérisation plasma pulsée. Cette variante constitue une technologie économique et efficace qui est utilisée pour induire des variations à l'échelle nanométrique des compositions chimiques et des propriétés physiques des surfaces des matériaux [3].

Au delà de la simple fonctionnalisation de surface, les polymères plasma ont été récemment utilisés pour la conception de nouveaux types de surfaces versatiles et adaptatives. La présentation orale mettra l'accent sur i) la versatilité chimique de la polymérisation plasma en insistant sur le choix de la nature du monomère utilisé, ii) les développements récents de nouveaux types de matériaux aux propriétés de surface réversibles sous l'effet d'un stimulus thermique qui ouvrent des perspectives très intéressantes sur la conception d'assemblages démontables et/ou recyclables [4-6], ii) de nouveaux types de matériaux dont les propriétés physico-chimiques ou biologiques sont modulées sous l'action d'une sollicitation mécanique

(un étirement dans notre cas). Ces films peuvent présenter une réponse irréversible ou réversible à la sollicitation [7-10].

Références

- [1] P.M. Mendes Chem. Soc. Rev., 2008, 37, 2512-2529.
- [2] H. Yasuda, « Plasma Polymerisation » Academic Press : London (1985).
- [3] R. Förch, Z. Zhang, W. Knoll Plasma Process. Polym. 2005, 2, 351-372.
- [4] N.A. Bullet, R. A. Talib, R. D. Short, S.L. McArthur, A.G. Shard, Surf. Interface Anal. 2006, 38, 1109-1116.
- [5] Li.Q. Chu, X.N. Zou, W. Knoll, R. Förch, Surf. Coat. Technol. 2008, 202, 2047-2051.
- [6] F. Siffer, Université de Haute Alsace, Thèse (2006).
- [7] V. Roucoules, A. Ponche, A. Geissler, F. Siffer, L. Vidal, S. Ollivier, M.F. Vallat, P. Marie, J.C. Voegel, P. Schaaf, J.Hemmerlé Langmuir 2007, 23, 13136-13145.
- [8] A.Geissler, M.F. Vallat, L. Vidal, J.C. Voegel, J. Hemmerlé, P. Schaaf, V. Roucoules Langmuir 2008, 24, 4874-4880.
- [9] A. Geissler, M. F. Vallat, P. Fioux,, J.S. Thomann, B. Frisch, J.C. Voegel, J. Hemmerle , P. Schaaf, V. Roucoules, Plasma Processes and Polymers 2010, 7, 64-77
- [10] A. Airoudj, E. Kulaga, V. Roucoules, L.Ploux Advanced Engineering Materials 2011 DOI: 10.1002/adem.201080075

Greffage d'organosilanes *via* une approche expérimentale simple et robuste pour contrôler l'orientation de films nanostructurés de copolymères à blocs

Grégoire Souharce*, Aurélia Charlot, Daniel Portinha, Jannick Duchet-Rumeau

Université de Lyon, F-69003, Lyon, France ; INSA Lyon, CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, F-69621, Villeurbanne, France

*gregoire.souharce@insa-lyon.fr

L'intérêt croissant porté aux nanotechnologies, comme l'optoélectronique, les capteurs chimiques et biochimiques, les biomatériaux... a conduit au développement de nanostructures issues de l'auto-assemblage d'entités chimiques dans l'objectif d'obtenir des surfaces présentant des motifs / morphologies nanométriques bien définis.

Dans ce contexte, l'utilisation de copolymères séquencés pour générer et positionner des nanostructures en films minces sur une surface apparaît comme une approche très attractive de par sa simplicité de mise en œuvre et son coût. En deux dimensions, l'organisation et l'orientation des séquences de copolymère au sein d'un film mince déposé sur une surface sont influencées par l'interdépendance entre la périodicité de la structure et l'épaisseur du film ainsi que par les interactions surface/film. Dans ce contexte, nous nous sommes donc proposés de générer des surfaces de mouillabilité variable (surface homogène hydrophobe ou à gradients c'est-à-dire présentant un passage d'un état hydrophobe à hydrophile) par une nouvelle méthode expérimentale d'alkyl silanes (octadécyldiméthylchlorosilane C18) en voie vapeur. Ces substrats modifiés ont servi de gabarits sur lesquels sont déposés des films de PS-*b*-PMMA ($f_{\text{PMMA}} = 0,28$) qui s'auto-assemblent sous la forme de cylindres de PMMA dans une matrice de PS. L'objectif est de contrôler finement les interactions à l'interface solide/liquide pour contrôler l'auto-assemblage du copolymère en milieu confiné. Plus particulièrement, cette communication concernera (i) le développement d'une nouvelle méthode de greffage en voie vapeur et la caractérisation des surfaces résultantes : homogènes ou à gradients de mouillabilité, (ii) l'influence de paramètres tels que l'épaisseur du film et l'énergie de surface du substrat sur l'orientation des films de PS-*b*-PMMA et pour finir, (iii) les gradients de motifs nanométriques générés sur le même échantillon lors du dépôt de PS-*b*-PMMA sur une surface présentant un gradient moléculaire de C18. Nous montrerons en particulier que les caractéristiques de ces motifs (orientation, régularité et positionnement sur le substrat) sont intimement liées à celles du gradient précurseur.

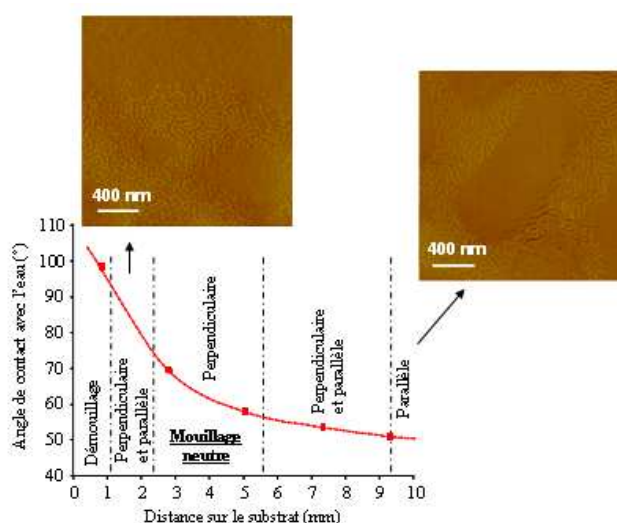


Figure 1 : Morphologies obtenues à partir d'un film PS-*b*-PMMA ($f = 0,28$) déposé sur un gradient C18 (θ_{eau} de 100 à 55°)

Plus particulièrement, cette communication concernera (i) le développement d'une nouvelle méthode de greffage en voie vapeur et la caractérisation des surfaces résultantes : homogènes ou à gradients de mouillabilité, (ii) l'influence de paramètres tels que l'épaisseur du film et l'énergie de surface du substrat sur l'orientation des films de PS-*b*-PMMA et pour finir, (iii) les gradients de motifs nanométriques générés sur le même échantillon lors du dépôt de PS-*b*-PMMA sur une surface présentant un gradient moléculaire de C18. Nous montrerons en particulier que les caractéristiques de ces motifs (orientation, régularité et positionnement sur le substrat) sont intimement liées à celles du gradient précurseur.

Formation of Poly(Ethylene Terephthalate) oligomers through reactions with titanium alkoxides in melt conditions: Identification and characterization of mixing products

M. CHABERT⁽¹⁾, V. BOUNOR-LEGARE⁽¹⁾, P. CASSAGNAU⁽¹⁾, N. MIGNARD⁽²⁾, A. MARZE⁽³⁾ and L. GAMBUT-GAREL⁽³⁾

⁽¹⁾ *Ingénierie des Matériaux Polymères, IMP@UCBL1, UMR CNRS 5223, 15 Boulevard Latarjet 69622 Villeurbanne Cedex, France*

⁽²⁾ *Ingénierie des Matériaux Polymères, IMP@UJM, UMR CNRS 5223, 23 rue du Dr Paul Michelon 42023 Saint Etienne Cedex, France*

⁽³⁾ *TORAY Films Europe, Place Arménie 01700 Saint-Maurice de Beynost, France*

* mickael.chabert@gmail.com

Poly(ethylene terephthalate) (PET) in an industrial food multi-layer film with poly(vinylidene chloride) (PVdC) was transformed into its oligomeric forms through exchange reaction with titanium alkoxide. The exchange reaction was carried out in an internal mixer at high temperature in the PET melt conditions.

The composition of the reactional medium according to the initial PET/Ti(OR)₄ ratio and the time of reaction at 250°C was identified by liquid ¹H NMR, ESI-MS and MALDI-MS. The main end-groups are butyl, isopropyl and hydroxyl.

The influence of the evolution of the reactional medium on physical properties was investigated through DSC and TGA. The decrease of the melting point is clear with an endothermic pic observed at around 160°C compare with the melting temperature of PET at 256°C. However, the contribution of the oligomers formation on the thermal stability leads to a decrease of the initial temperature of degradation.

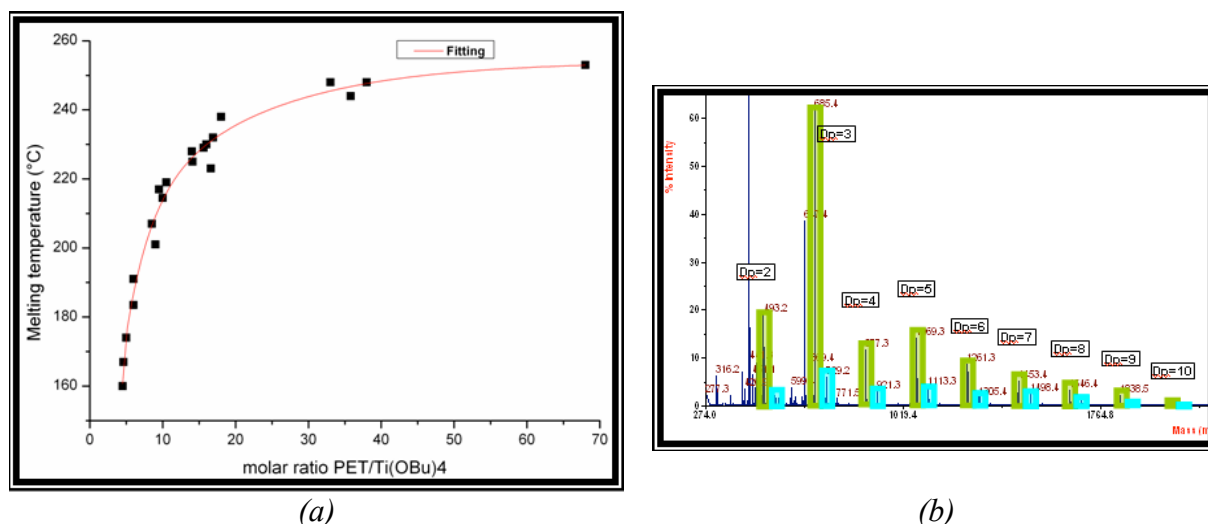


Figure 1 : (a) Température de fusion des mélanges PET + Ti(OBu)₄ en fonction de la concentration en alkoxyde de titane (b) MS-MALDI-ToF du mélange 50g PET + 11.5ml Ti(OBu)₄ en mélangeur interne.

Acides phosphoriques et phosphoramidiques comme catalyseurs bifonctionnels pour la polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone.

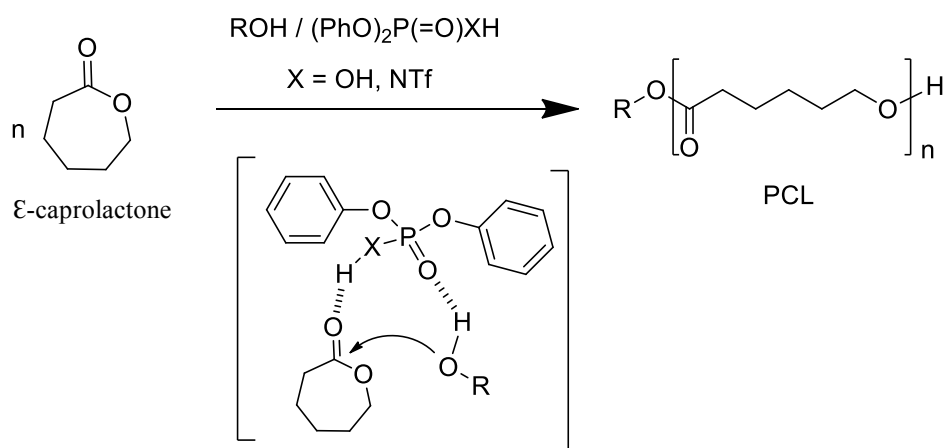
Aline Couffin^{1*}, Damien Delcroix¹, Christophe Navarro², Blanca Martín-Vaca¹,
Didier Bourissou¹

¹ Université Paul Sabatier, LHFA, 118, route de Narbonne ; 31062 Toulouse (France)

² Arkema, Centre de Recherche de Lacq, BP 34, 64170 Lacq, France

* couffin@chimie.ups-tlse.fr

L'organocatalyse a connu un énorme succès au cours de ces dernières années. En particulier, les acides phosphoriques chiraux ainsi que leurs dérivés ont conduit à des résultats remarquables dans une large gamme de transformations énantiosélectives.¹ De nombreux travaux appuyés par des études théoriques suggèrent un mécanisme d'action bifonctionnel des acides phosphoriques impliquant le proton acide (PXH) et la base de Lewis (P = O). L'activation bifonctionnelle via des liaisons hydrogène a récemment été mise en évidence dans le cadre de la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) d'esters cycliques catalysée par les acides sulfoniques.² Par conséquent, la similarité structurale entre les acides sulfoniques et phosphoriques nous a incité à étudier l'activité des acides phosphoriques en ROP.³



La présentation portera sur l'évaluation de l'activité catalytique des acides phosphoriques et phosphoramidiques en ROP de l' ϵ -caprolactone. Sur la base des résultats expérimentaux et théoriques, le caractère contrôlé de la polymérisation sera discuté et un mode d'action sera proposé pour ces catalyseurs.

¹ M. Terada, *Chem Commun.*, 2008, 4097-4112 ; *Synthesis*, 2010, 1929.

² S. Gazeau-Bureau, D. Delcroix, B. Martín-Vaca, D. Bourissou, C. Navarro, S. Magnet, *Macromolecules* 2008, 41, 3782-3784. N. Susperregui, D. Delcroix, B. Martín-Vaca, D. Bourissou, L. Maron, *J. Org. Chem.*, 2010, 75, 6581-6587.

³ C. Navarro, D. Bourissou, B. Martín-Vaca, D. Delcroix, *Fr. Pat. PCT/0958742*, 2009, 12, 09.

Influence de l'orientation moléculaire sur l'énergie dissipée lors des tests alternatifs de glissement sur le polyéthylène à ultra haut poids moléculaire

F. Eddoumy^{1,2,3*}, F. Addiego¹, R. Muller², J.-P. Célis³, V. Toniazzo¹, D. Ruch¹

¹Centre de Recherche Public Henri Tudor, Department of Advanced Materials and Structures, Rue de Luxembourg 66, L-4221 Esch-sur-Alzette, Luxembourg.

²University Louis Pasteur – Strasbourg Institute of Fluid and Solid Mechanics (IMFS-UMR7507), Rue Boussingault 2, F-67000 Strasbourg, France

³Katholieke Universiteit Leuven (KU Leuven), Department of Metallurgy and Materials Engineering (MTM), Kasteelpark Arenberg 44, B-3001 Leuven, Belgium

* fatima.eddoumy@tudor.lu

Le polyéthylène à ultra haut poids moléculaire (PE-UHPM) est largement utilisé comme contrepartie en contact avec des alliages métalliques dans les prothèses de la hanche. Toutefois, lors des mouvements de l'articulation, des mécanismes d'usure sont actifs et donnent lieu à la libération de débris dans la zone de contact. Ce phénomène peut causer une ostéolyse, ce qui réduit significativement la durée de vie de l'implant. Dans cette étude, nous étudions l'influence de l'orientation moléculaire du PE-UHPM (obtenue par essais de traction uniaxiale) sur le comportement à l'usure du matériau. À cette fin, des tests va-et-vient de glissement sont réalisées sur des matériaux non texturés et texturés et ce, parallèlement et perpendiculairement à la direction d'orientation des chaînes. Les principaux résultats montrent que l'énergie dissipée, considérée proportionnelle au volume d'usure, est sensiblement plus faible dans le cas du PE-UHPM texturé par rapport au matériau non texturé, quelle que soit la direction de glissement (figure 1). Les mécanismes d'usure ont été identifiés à partir de mesures topographiques par interféromètre à lumière blanche, et d'observations au microscope électronique à balayage. L'usure dépend de l'état de rugosité initiale et d'une compétition entre mécanismes de déformation plastique et mécanismes d'endommagement, eux-mêmes dépendant de l'état d'orientation moléculaire initial.

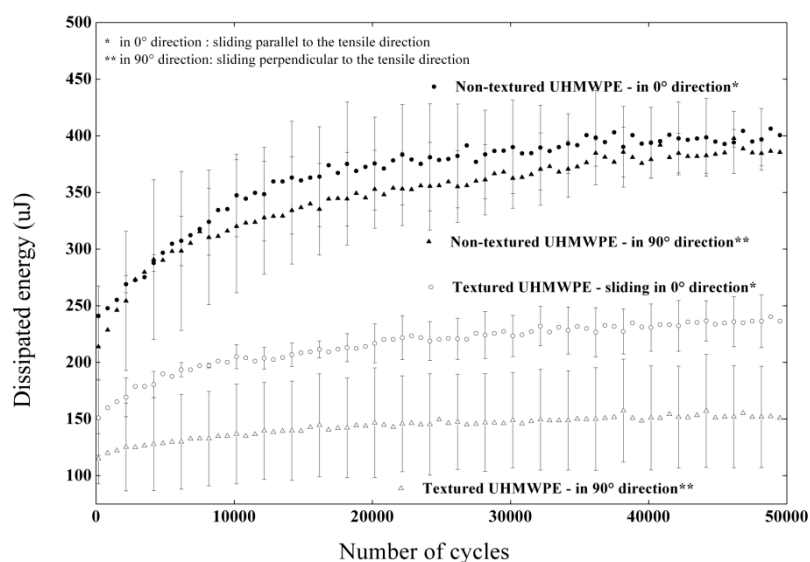


Figure 1 : Energie dissipée enregistré en fonction du nombre de cycles de frottement pour le PE-UHPM non texturés et texturés. Mesure effectuées parallèlement et perpendiculairement aux chaînes moléculaires

ELABORATION DE RESEAUX THERMOREVERSIBLES A BASE DE POLYCAPROLACTONE

Hichem MALLEK^{1,2,3,4}, Corinne JEGAT^{1,2,3}, Nathalie MIGNARD^{1,2,3}, Mohamed TAHA^{1,2,3},
Majdi ABID⁴, Souhir ABID⁴

¹Université de Lyon, F-42023, Saint-Etienne, France

²CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, F-42023, Saint-Etienne, France

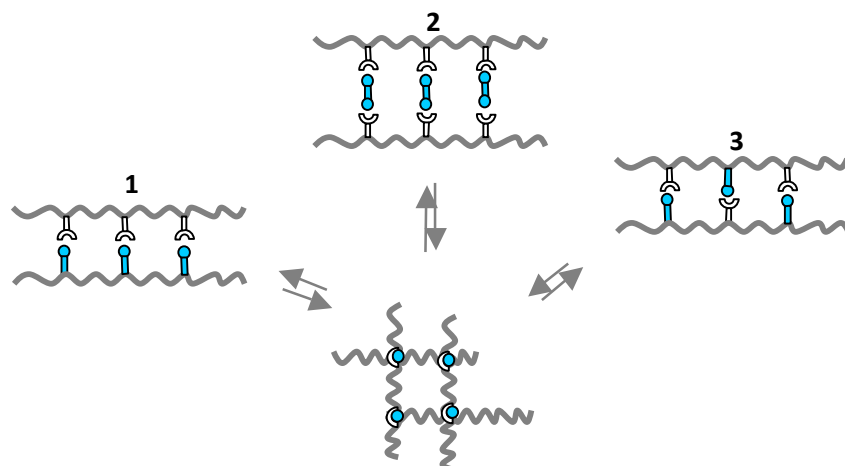
³Université de Saint-Etienne, Jean Monnet, F-42023, Saint-Etienne, France

⁴Laboratoire de Chimie Appliquée HC GP, Sfax, Tunisie

hichem.mallek@univ-st-etienne.fr

Au cours des vingt dernières années, la réaction de Diels-Alder (DA) et de rétro Diels-Alder (rDA) a montré un grand intérêt dans le domaine des polymères et plus récemment à l'état fondu^[1] dans le domaine des polymères biodégradables^[2]. Dans cette étude, la réticulation-déréticulation thermoréversible de la polycaprolactone (PCL) a été réalisée à partir de la réaction de Diels-Alder et en suivant trois stratégies de synthèse (Schéma).

Dans la première stratégie, la PCL a été synthétisée par copolymérisation par ouverture de cycle de la ϵ -caprolactone avec un réactif diène ou diénophile. La structure du copolymère et sa fonctionnalité en diène ou en diénophile ont été déterminées en fonction des conditions réactionnelles (température, nature de l'initiateur, nature du catalyseur, concentration des réactifs de DA, de l'initiateur et du catalyseur). Les conditions de réticulation par DA entre les copolymères PCL modifiés diène et diénophile ont également été étudiées afin d'obtenir un réseau. Dans la seconde stratégie, les copolycaprolactone-diène de fonctionnalité croissante ont été réticulés en masse en utilisant des agents de couplage multifonctionnels diénophile. La thermoréversibilité des réseaux obtenus a été montrée par analyses rhéologiques. Des essais correspondants à la troisième stratégie sont actuellement en cours de réalisation. Dans ces essais, les adduits sont préalablement synthétisés à partir d'un mélange d'agents de couplage diène et diénophile puis sont copolymérisés avec la ϵ -caprolactone afin d'obtenir un matériau réticulé.



Références :

[1] S. Magana, A. Zerroukhi, C. Jegat, N. Mignard, Thermally reversible crosslinked polyethylene using Diels-Alder reaction in molten state, *Reactive & Functional Polymers*, 2010. **70**, pp. 442-448

[2] K. Ishida, V. Weibel, N. Yoshie, Substituent Effect on Structure and Physical Properties of Semicrystalline Diels-Alder Network Polymers, *Polymer xxx* (2011) 1-6, Sous presse

Polymer vesicles : Biomimetism and membrane properties

Maïté Marguet ^{1*}, Lise Edembe ¹, Olivier Sandre ¹ et Sébastien Lecommandoux ¹

¹ *Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Biologie et Physique-Institut Polytechnique de Bordeaux, 16, avenue Pey-Berland, 33607 Pessac Cedex*

* maite.marguet@enscbp.fr

In our research team, we focus on the synthesis and the characterization of block copolymers self-assemblies. We are specifically interested in amphiphilic copolymers vesicles, named “polymersomes” in aqueous medium. These polymer vesicles are particularly interesting as improved drug delivery systems because they have both a hydrophobic membrane and a hydrophilic interior reservoir available. Furthermore, the membrane thickness of these vesicles is at least two times larger than that of liposomes (their structural analogues), which allows a good colloidal stability upon drug loading and processing^[1, 2].

Their hydrodynamic diameters can be controlled to cover the nanometric (minimal value about 100 nm) to micrometric^[3] (maximal value about 200 µm) range. Their assembly can be confirmed with Dynamic Light Scattering, Static Light Scattering, TEM, Small Angle Neutron Scattering methods and microscopies^[1, 2].

My PhD project aims at complexifying these polymersome structures by forming compartmentalized polymersomes or polymer vesosomes (a “vesosome” is a compartmentalized structure of vesicles in vesicles first introduced by Joseph Zasadzinski with liposomes in 1997^[4]) in order to roughly mimick the compartmentalized structure of a cell, the most complex and evolved entity in nature. This would be a first little step towards the creation of an artificial cell. Moreover, the delivery of multiple functional components (like anticancer drug cocktails) or incompatible actives^[5] in one single larger carrier would become thus possible. In another perspective, multiple polymer barriers should enable a better control of release properties and offer a better protection to the encapsulated actives^[6]. This tuning of membrane properties would also open a path to future oral absorption deliveries.

So far, we have been able to encapsulate nanometric poly(trimethylene carbonate)-*b*-poly(L-glutamic acid) PTMC-*b*-PGA polymersomes formed by nanoprecipitation in giant poly(butadiene)-*b*-poly(ethylene oxide) PB-*b*-POE polymersomes thanks to the emulsion-centrifugation method^[7]. This structure was assessed by laser confocal microscopy with multiple fluorescent labelling. Going further, the multiple barrier effect has been demonstrated by encapsulating the anticancer molecule doxorubicin in the nanovesicles of the vesosomes and comparing the in vitro release of doxorubicin in nanovesicles or polymer vesosomes.

1. Sanson, C., et al., *Langmuir*, 2009.
2. Kumar Upadhyay, K., et al., *Biomacromolecules*, 2009. **10**(10): p. 2802-2808.
3. Hayward, R.C., et al., *Langmuir*, 2006. **22**(10): p. 4457-4461.
4. Walker, S.A., M.T. Kennedy, and J.A. Zasadzinski, *Nature*, 1997. **387**(6628): p. 61-64.
5. Shum, H.C., et al., *Angewandte Chemie - International Edition*, 2011. **50**(7): p. 1648-1651.
6. Wong, B., et al., *Advanced Materials*, 2011: p. n/a-n/a.
7. Mabrouk, E., et al., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009. **106**(18): p. 7294-7298.

Effet de Différents Talcs sur la Cristallisation du Polypropylène Isotactique sous Cisaillement

Brice Fiorentino ^{1*}, René Fulchiron ¹ et Jannick Duchet Rumeau ²

¹ *IMP@Lyon 1 Bâtiment ISTIL, 15, boulevard Latarjet 69622 Villeurbanne*

² *IMP@INSA Bâtiment Jules Verne, 17, avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne*

* brice.fiorentino@gmail.com

Lors de la mise en œuvre des polymères, ceux-ci subissent des écoulements importants juste avant ou pendant le refroidissement. Lorsqu'ils sont semi-cristallins, les écoulements vont largement influencer la cristallisation, que ce soit la cinétique ou l'orientation cristalline qui en résulte. De plus, en présence d'une charge nucléante, a fortiori avec un facteur de forme élevé, les phénomènes de cristallisation sous cisaillement peuvent être perturbés.

Dans cette étude, des nanocomposites PP/talcs ont été élaborés en voie fondu à l'aide d'une micro-extrudeuse. La dispersion et l'orientation des feuillets de talcs ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage et par microscopie électronique à transmission.

La cristallisation après cisaillement a été étudiée grâce à une platine de Linkam couplée à un microscope optique à lumière polarisée, ce qui a permis de révéler l'influence de la charge, et de la vitesse de cisaillement sur la cinétique de cristallisation.

Plusieurs échantillons de PP/talcs à différents taux de cisaillement ont été préparés grâce au rhéomètre. Ces nanocomposites ont été caractérisés par WAXS afin de révéler l'orientation que peuvent prendre de telles charges et les conséquences sur l'orientation cristalline. Ainsi, il a été mis en évidence que, selon la formulation du polymère (avec ou sans talc), cette orientation cristalline sera modifiée.

**Cobalt Mediated Radical Polymerization (CMRP) using bis(acetylacetonato)cobalt(II) (Co(acac)₂):
a tunable reactivity for the precision design of novel copolymers and nanohybrids**

Christophe Detrembleur

**Center for Education and Research on Macromolecules (CERM), University of Liège, Sart-Tilman B6a, 4000
Liège, Belgium
christophe.detrembleur@ulg.ac.be**

Organometallic-Mediated Radical Polymerization (OMRP)¹ techniques belong to an emerging class of controlled radical polymerization (CRP) process that become more and more important in the polymer field, especially for the design of unprecedented macromolecular architectures. OMRP is based on the temporary deactivation of the growing radical species by a transition metal complex with the reversible formation of a carbon-metal covalent bond. Various metals have been used such as titanium, chromium, molybdenum, iron, osmium, vanadium and cobalt. So far, OMRP involving cobalt complexes, also referred as cobalt-mediated radical polymerization (CMRP),² is the most investigated and prolific OMRP system. CMRP using bis(acetylacetonato)cobalt(II) (Co(acac)₂) is the most efficient technique for controlling the radical polymerization of vinyl acetate until high molar masses and low polydispersity.²⁻⁵ In this process the cobalt complex (Co(acac)₂) reversibly forms a Co-C bond at the chain-end of the polymer. The reversibility of the deactivation is ensured by homolytic cleavage of the Co-C bond by thermal treatment or radical exchange. By carefully adjusting the polymerization conditions, this CMRP process allows to control efficiently both conjugated (n-butyl acrylate (nBuA)⁶, acrylonitrile (AN)⁷) and non-conjugated monomers (vinyl acetate (VAc)²⁻⁵, N-vinyl pyrrolidone (NVP)⁸) using the same cobalt complex. Block copolymerization between these two monomers families is also possible by the fine-tuning of the Co-C bond at the polymer chain-end by metal coordination, giving access to novel copolymers.¹ The importance of this system in the field of the macromolecular engineering is best illustrated by the recent development of a fast, efficient and quantitative radical polymer chain coupling reaction called Cobalt Mediated Radical Coupling (CMRC)⁹⁻¹¹. Treatment of well-defined polymers prepared by CMRP by a conjugated diene such as isoprene exclusively leads to the coupling product with high coupling efficiencies (~95%) even when the molecular weight of the precursor is high (about 25000g/mol)⁹⁻¹¹. This Cobalt-Mediated Radical Coupling (CMRC) method also proved efficiency for preparing symmetrical triblock copolymers when applied to a diblock precursor and for the efficient mid-chain functionalization of polymers.

This presentation aims at discussing the important parameters governing the CMRP process and at explaining why this system is so versatile and allows polymerizing monomers than cannot be (co)polymerized efficiently by any other CRP techniques. The high versatility and tunability of the CMRP process will then be illustrated by reporting on the precision design of novel copolymers for advanced

applications. As selected examples, we will discuss (i) how novel diblock graft copolymers can be prepared in a one-pot one-step process; (ii) how polymer ionic liquid based block copolymers can be synthesized, and (iii) how CMRP can be implemented for the preparation of well-defined nanohybrids of fullerene and carbon nanotubes for photodynamic cancer therapy and electromagnetic protection purposes, respectively.

References. ¹Hurtgen M.; Detrembleur C.; Jerome C.; Debuigne A. *Polym. Rev.* 2011, 51, 188-213. ²Debuigne, A.; Poli, R.; Jerome, C.; Jerome, R.; Detrembleur, C. *Prog. Polym. Sci* **2009**, 34, 211-239; and references therein. ³Debuigne A., Caille J.-R., Detrembleur C., Jerome R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 3439-3442. ⁴Debuigne, A.; Caille, J.-R.; Jerome, R. *Angew. Chem.* **2005**, 44, 1101-1104. ⁵Debuigne, A.; Champouret, Y.; Jerome, R.; Poli, R.; Detrembleur, C. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4046-4059. ⁶Hurtgen M., Debuigne A., Jerome C., Detrembleur C. *Macromolecules* **2010**, 43, 886-894. ⁷Debuigne, A.; Michaux, C.; Jerome, C.; Jerome, R.; Poli, R.; Detrembleur, C. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7623-7637. ⁸Debuigne A., Willet N., Jerome R., Detrembleur C. *Macromolecules* **2007**, 40, 7111-7118. ⁹Debuigne, A.; Jerome, C.; Detrembleur, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 1422-1424. ¹⁰Debuigne A., Poli, R., De Winter J., Laurent P., Gerbaux, P., Dubois P., Wathelet J.-P., Jérôme C., Detrembleur C. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 1799-1811. ¹¹Debuigne A., Poli R., De Winter J., Laurent P., Gerbaux P., Wathelet J.-P., Jerome C., Detrembleur C. *Macromolecules* **2010**, 43, 2801-2813.

Titre non fourni

Yang Fu, CEMEF, MINES ParisTech

Important notes:

Do **NOT** write outside the grey boxes. Any text or images outside the boxes **will** be deleted.

Do **NOT** alter the structure of this form. Simply enter your information into the boxes. The form will be automatically processed – if you alter its structure your submission will not be processed correctly.

Do not include keywords – you can add them when you submit the abstract online.

Title:

DESIGN OF HIGH INORGANIC CONTENT ORGANIC-INORGANIC HYBRIDS BASED ON A FLUORINATED POLYMER VIA COMBINATION OF SOL-GEL CHEMISTRY AND REACTIVE EXTRUSION

Authors & affiliations:

S. SECK, A. PREBE, F. NIEPCERON¹, V. BOUNOR-LEGARE¹, J.F. GERARD¹, P. BUVAT², H. GALLIANO² (1) UMR CNRS#5223 Université de Lyon – F-69621 Villeurbanne France
(2) CEA-DAM – LSTP - Centre Le Ripault – F-37260 Monts France

Abstract: (Your abstract must use **Normal style** and must fit in this box. Your abstract should be no longer than 300 words. The box will 'expand' over 2 pages as you add text/diagrams into it.)

Hybrid organic-inorganic materials based on a fluorinated polymer matrix have a large interest as several functionalities could be combined such as enhancement of mechanical properties, electrical and thermal conductivities, use for photovoltaics, antibacterial properties, etc. In addition, numerous papers describe the design of materials based on a polymer matrix and a phase which allows a ionic migration for purification, electrochromic devices, batteries, or fuel cells. The conventional approaches consist in the introduction of already pre-formed nanoparticles such as layered silicates, carbon nanotubes, or nanoclusters whereas the sol-gel chemistry allows to synthesize *in-situ* a nanoscale and hierarchical inorganic phase within the organic polymer medium from the hydrolysis and condensation of metal alkoxides. This paper proposes a description of the design of hybrid O/I materials based on a fluorinated polymer (polyvinylidene fluoride PVDF) and silicon alkoxides precursors including organofunctional ones (fluorinated, thiol) via an extrusion process. In fact, this approach allows to generate *in situ* in molten PVDF a silicon-rich phase at high contents of eq. SiO₂ (up to 25 wt. %) and tailored interfaces without the introduction of organic solvents which are conventionally used, i.e. enabling the direct processing of O/I films. The influence of the nature of the silicon alkoxide precursors and their degree of pre-condensation, as well as the extrusion process conditions, on the resulting morphologies of the O/I hybrids are detailed.

«Interrupteurs» polymères multi-stimulables

Léna Sambe¹, Patrice Woisel¹, Joël Lyskawa¹, David Fournier¹, François Stoffelbach²,
Bernadette Charleux³, Graeme Cooke⁴

¹ UMR-UMET (Unité Matériaux et Transformations), Equipe ISP (Ingénierie des Systèmes Polymères); Université des Sciences et Technologies de Lille, Bât; C6 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

² Laboratoire de Chimie des Polymères, Univ. Pierre et Marie Curie, UMR-CNRS 7610, 3, rue Galilée, 2^{ème} étage 94200 Ivry sur Seine, France

⁴ Glasgow Centre for Physical Organic Chemistry (GCPOC), WestCHEM, Department of Chemistry, University of Glasgow, Glasgow, G12 8QQ, UK.

Email : sambe.lena@ed.univ-lille1.fr

Les polymères multi-stimulables sont définis comme des assemblages qui subissent des changements physiques ou chimiques importants et rapides en réponse à plusieurs sollicitations faibles, appliquées séparément ou simultanément¹. Notre équipe a très récemment développé une démarche novatrice d'ingénierie supramoléculaire permettant de contrôler à l'aide de divers stimuli externes (température, électrochimie, molécule invitée) les propriétés de reconnaissance moléculaire et/ou d'auto-assemblage de polymères. Dans ce contexte, le but de mon projet est de développer des polymères bien définis préparés par PRC (Polymérisation Radicalaire Contrôlée), principalement par voie RAFT (Polymérisation par Transfert de chaîne Réversible par Addition Fragmentation), à partir d'agent RAFT et de monomères portant les unités de reconnaissance moléculaire riches en électrons modifiables de manière supramoléculaire via la formation et la dislocation des liaisons « hôte-invité ». On a ainsi exploité la capacité de ces unités riches en électrons à former des complexes de types pseudorotaxane avec le cyclobisparaquat paraphénylène (CBPQT)⁴⁺, dans le but, entre autres, de concevoir des interrupteurs polymères inédits thermo-, électrocontrôlables^{2,3,4}, en milieu organique ou aqueux et de modifier les propriétés sur les surfaces (Figure 1).

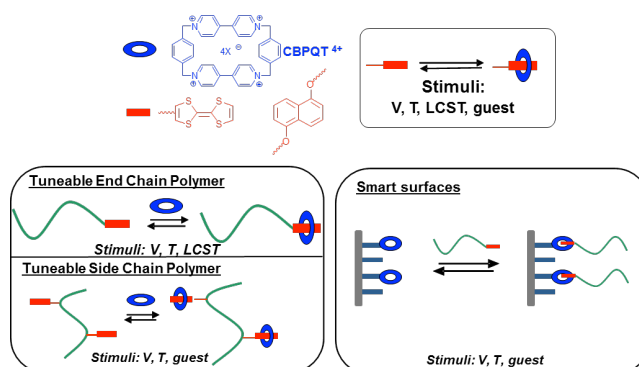


Figure 1 : Assemblages Macromoléculaires Multi-Stimulables

¹ Klaikherd, A.; Nagamani, C.; Thayumanavan, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(13), 4830.

² Bigot, J.; Bria, M.; Cooke, G.; Lyskawa, J.; Rabani, G.; Rotello, V.; Woisel, P. *Tetrahedron*, **2009**, 65, 400.

³ Bigot, J.; Charleux, B.; Cooke, G.; Delattre, F.; Fournier, D.; Lyskawa, J.; Stoffelbach, F.; Woisel, P. *Macromolecules*, **2010**, 43, 82

⁴ Bigot, J.; Bria, M.; Caldwell, S.; Cazaux, F.; Cooper, A.; Charleux, B.; Cooke, G.; Fitzpatrick, B.; Fournier, D.; Lyskawa, J.; Nutley, M.; Stoffelbach, F.; Woisel, P. *Chem Commun.*, **2009**, 5266

PROPRIETES ELECTRIQUES DE MATERIAUX SOUPLES A HAUTE RESISTANCE THERMIQUE CHARGES EN NANOTUBES DE CARBONE

Jonas BOUCHARD^{1*}, Aurélie CAYLA¹, Eric DEVAUX¹, Christine CAMPAGNE¹

¹ *Laboratoire de Génie et Matériaux Textiles (GEMTEX), UPRES EA246, 1 École Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT), 2 Allée Louise et Victor Champier, BP 30329, 59056 Roubaix Cedex 01, France*

jonas.bouchard@ensait.fr

Ce travail, qui a pour but de réaliser des fils conducteurs à partir de polymères thermoplastiques à haute résistance thermique chargés en nanotubes de carbone (NTC), rentre dans le cadre du projet européen IMS&CPS (Innovative Material Synergies & Composite Processing Strategies, 7^{ème} PCRD). Ces fils seront incorporés dans la fabrication de matériaux composites pour l'industrie ferroviaire et aéronautique suivant une localisation et une orientation spécifique au vue d'une amélioration des propriétés électriques et mécaniques.

Dans cette étude, le polymère thermoplastique utilisé est le poly (hydroxy éther) de bisphénol A (Phénoxy) qui a une température de transition vitreuse de 90°C et une température de dégradation aux alentours de 385°C. L'incorporation et la dispersion des nanotubes de carbone à différents taux dans le phénoxy s'effectuent par extrusion bis-vis corotative. Les propriétés électriques et mécaniques du nanocomposite Phénoxy/CNT seront mises en relation avec la dispersion des NTC, qui sera caractérisée par microscopie électronique à transmission (MET).

La conductivité électrique est ici, mesurée sur jonc de Phénoxy d'environ 2 mm de diamètre en fonction du taux de charges conductrices ce qui nous donne une première idée de la conductivité électrique sur fil.

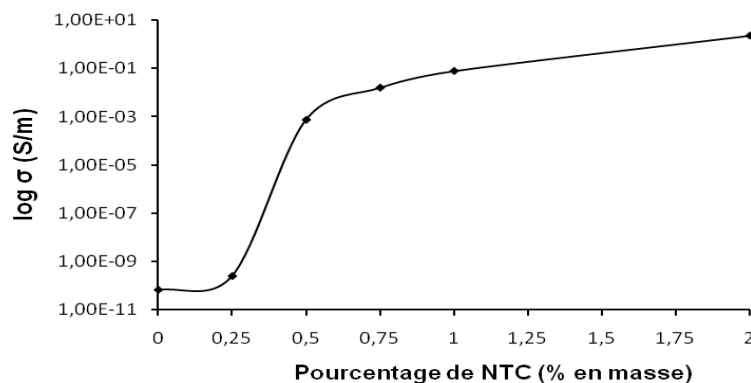


Figure 1 : Conductivité électrique (σ) des joncs Phénoxy en fonction du pourcentage de NTC en masse

Comme le montre la Figure 1, la conductivité électrique croît avec l'augmentation du pourcentage de NTC. Un saut de la conductivité correspondant au phénomène de percolation électrique est observé aux alentours de 0,5 % de NTC en masse. La faible valeur de ce seuil provoquée par la bonne dispersion des NTC dans le phénoxy est notamment due au caractère amorphe de ce polymère. Cette conductivité électrique est influencée par la bonne dispersion et l'alignement des NTC mais aussi par la structure du matériau (jonc, plaque, fil, etc.). Une comparaison des valeurs de conductivité électriques en fonction de ces structures sera réalisée. Les propriétés rhéologiques, thermiques et mécaniques de ce mélange sont aussi étudiées.

The authors acknowledge the EC funding under the IMS&CPS project in the FP7 program

Comportement rhéologique de nanocharges de graphite fonctionnalisé en suspension dans le PDMS

Aline Guimont^{1*}, Emmanuel Beyou¹, Philippe Cassagnau¹, Gregory Martin² et Philippe Sonntag²

¹ *Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères, CNRS UMR 5223 Université de Lyon 1, Villeurbanne, France*

² *Hutchinson S.A., Centre de Recherche, Chalette-sur-Loing, France*

* aline.guimont@gmail.com

L'intérêt du monde scientifique ainsi qu'industriel pour le graphène a connu un grand essor depuis sa découverte en 2004 par Novoselov et Geim¹. Cette fabuleuse découverte leur a valu le prix Nobel de physique en 2010. De part ses propriétés remarquables, telles qu'une bonne résistance mécanique et une haute mobilité de charge, le graphène est un matériau exceptionnel. De plus, son haut facteur de forme (>100) en fait un candidat idéal comme nanocharge.

Au sein de notre projet nous nous sommes concentrés sur l'élaboration de nanocomposites graphène/silicone à partir du graphite. En effet le graphène peut être considéré comme étant un feuillet isolé, issu de la structure lamellaire du graphite. Ainsi, à partir d'une série de modifications chimiques de la charge, l'exfoliation des feuillets du graphite ainsi que l'amélioration de l'affinité matrice-charge devraient être assurées. Pour cela, nous avons étudié le greffage du 3-acryloxy propyl tri methoxy silane sur le graphite oxydé ainsi que le comportement rhéologique d'une suspension de cette charge graphitique modifiée dans le polydiméthylsiloxane (PDMS)

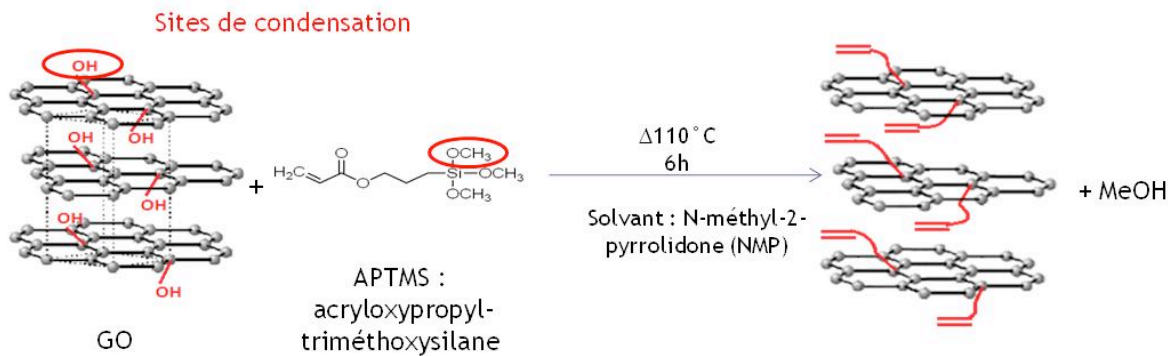


Figure 1 : Schéma de la procédure de greffage de l'APTMS sur le graphite oxydé (GO)

(b)

Vieillissement d'élastomères de type butyle pour application antivibratoire en environnement spatial.

Meryll Smith ^{1,2*}, Sophie Berlioz ² et Jean-François Chailan ²

¹ CNES (Centre National d'Etudes Spatiales), 18 av. E. Belin, 31401 Toulouse Cedex 9
² Laboratoire MAPIEM, ISITV av. Georges Pompidou BP 56, 83162 La Valette du Var Cedex
* meryll.smith@univ-tln.fr

Depuis quelques années, les élastomères sont utilisés dans l'industrie spatiale pour leurs propriétés d'amortissement dans l'industrie spatiale. Ce secteur d'activité demandant un niveau d'exigence élevé, il est primordial de pouvoir garantir la fonctionnalité des pièces pendant la durée de vie du satellite qui est de 10 ans voire plus.

Dans le cadre de cette étude, différents types de vieillissements ont été investigués sur un élastomère de type butyle chargé en noir de carbone :

- à 70°C sous air, sous vide primaire (13 mbar) et sous vide secondaire (10⁻⁷ mbar) ;
- à 25°C et 70°C sous rayonnement γ en milieu anaérobie.

Lors des vieillissements thermiques sous air et sous vide, les propriétés mécaniques varient considérablement notamment aux fortes déformations. Le vieillissement se traduit par une augmentation de la contrainte de traction (mesurées à différents taux de déformation) comme le montre la figure 1. Une baisse de la déformation à la rupture est également observée (non représentée). Ces évolutions, qui sont d'autant plus marquées que le vide est poussé, peuvent s'expliquer par une augmentation de la densité de réticulation. Cette hypothèse a été confirmée par des mesures de taux de gonflement ; la densité en nœuds a ainsi été déterminée grâce à l'équation de Flory-Rehner.

Les mécanismes de dégradation lors du vieillissement radiochimique sont fortement dépendants de la température. Alors que l'évolution est dominée par un phénomène de réticulation à 25°C, une compétition entre réticulation et coupures de chaînes est mise en évidence à 70°C.

Des relations entre les évolutions des propriétés mécaniques (contraintes à différents taux de déformation, raideur statique) et la densité de réticulation ont été identifiées. Par ailleurs, des analyses au microscope à force atomique ont été réalisées afin d'étudier la morphologie et les interfaces.

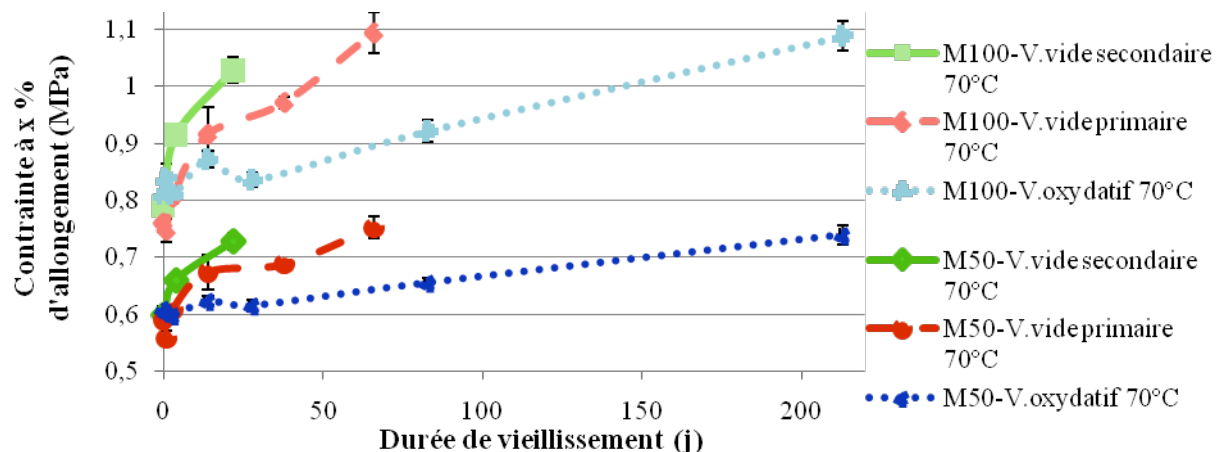


Figure 1 : Evolution de la contrainte à x % d'allongement en fonction de la durée de vieillissement

Synthèse et étude de microcapsules 100% biosourcées

Emilie-Marie Soares ^{1*}, Nathalie Sintes-Zydowicz ¹, Etienne Fleury ², Julien Bernard ²,
Stéphane Chambert ³

¹ IMP@Lyon1, Université Lyon 1, Villeurbanne, F-69622, France

² IMP@INSA, INSA de Lyon Villeurbanne, F-69621, France

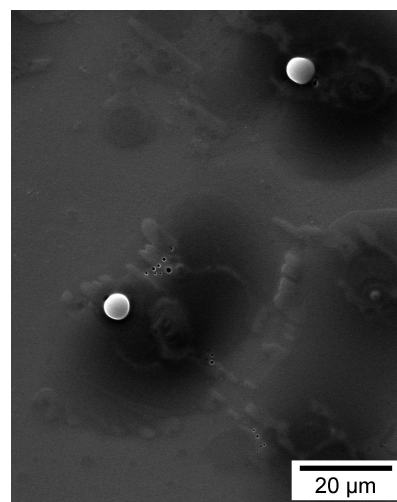
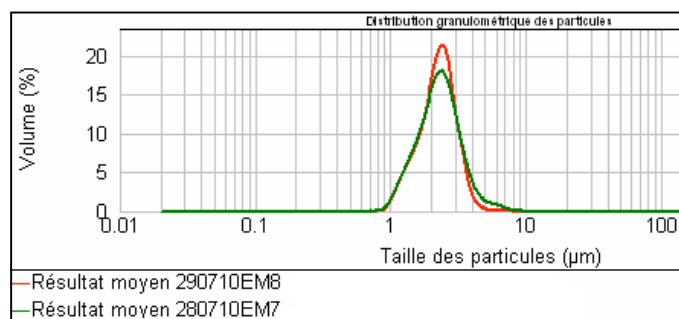
³ INSA de Lyon, LCO Laboratoire de Chimie Organique, Villeurbanne, F-69621, France

* emilie-marie.soares@etu.univ-lyon1.fr

Le secteur industriel du textile utilise les microcapsules depuis un certain nombre d'années, et de nombreuses applications se sont développées notamment dans le domaine des cosmétotextiles. Il existe plusieurs procédés d'encapsulation : physiques, physico-chimiques et chimiques, chacun présentant des avantages et des inconvénients, répondant au cahier des charges d'applications particulières. Les microcapsules utilisées pour des applications textiles sont souvent obtenues par des procédés chimiques, notamment par polycondensation *in situ* du formaldéhyde et de la mélanine. La membrane réticulée assure une bonne tenue thermique et mécanique aux microcapsules, indispensable au traitement appliqué lors de leur dépôt et leur accroche sur le textile. Le formaldéhyde étant classé cancérigène de catégorie 3, sa présence résiduelle éventuelle dans la suspension aqueuse et dans la membrane des microcapsules pose un problème, surtout dans le cas de cosmétotextiles. Un post traitement réalisé sur les microcapsules permet généralement de contrôler la quantité de formaldéhyde résiduel. Cependant, la procédure européenne REACH va probablement conduire à un abaissement des concentrations en formaldéhyde admises dans les produits et les matériaux.

Notre étude s'inscrit dans ce contexte, l'objectif du travail étant de développer des microcapsules sans formaldéhyde, à partir de monomères 100% d'origine naturelle selon des procédés respectueux de l'environnement.

Dans un premier temps, en jouant sur les paramètres de procédé et de formulation, il nous a fallu mettre au point un protocole opératoire permettant l'obtention reproductible de microcapsules, répondant au cahier des charges en terme de taille et distribution de taille. Puis nous nous sommes intéressés à la caractérisation de la structure chimique et des masses molaires de la membrane polymère de ces microcapsules par RMN et SEC, ainsi qu'à la détermination de leurs propriétés thermiques.



(a)

(b)

Figure 1 : (a) Distribution en taille et reproductibilité des synthèses de microcapsules
(b) Observation MEB des microcapsules

Voie de synthèse d'un tensio-actif non ionique composé d'huile végétale et de polyoxazoline

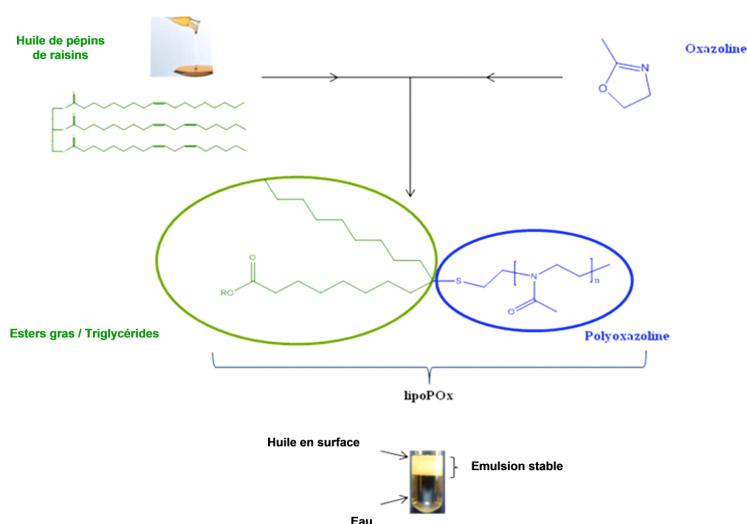
Mylène Stemmelen¹, Vincent Lapinte¹, * Sylvain Caillol¹ et Jean-Jacques Robin¹

¹ Institut Charles Gerhardt Montpellier UMR 5253 CNRS-UM2
Equipe Ingénierie et Architectures Macromoléculaires
Université de Montpellier II – Bat 17 – cc1702
Place Eugène Bataillon 34095 Montpellier Cedex 5

mylene.stemmelen@univ-montp2.fr

Une des solutions pour répondre aux problèmes de développement durable et de raréfaction des ressources fossiles consiste à utiliser les agro-ressources comme *pool* de synthons renouvelables. Parmi les ressources disponibles, les huiles végétales sont particulièrement intéressantes par leur abondance, leurs différences variétales et leur faible coût. Ce projet mené en collaboration avec la région Languedoc-Roussillon s'intègre dans un programme de la valorisation des co-produits de la vigne et en particulier celle de l'huile de pépins de raisins.

Notre projet porte sur la synthèse et l'étude de tensio-actifs polymères lipoPOx non ioniques dont la partie hydrophobe est constituée d'un dérivé lipidique et la partie hydrophile d'un polymère appelé polyoxazoline. Dans un premier temps, l'huile de pépins de raisins est modifiée par réaction thiol-ène afin de la rendre réactive et permettre la polymérisation de la 2-méthyl-2-oxazoline. Le type de structure lipidique (esters gras, triglycérides), le nombre de chaînes polymères par chaîne grasse ainsi que la balance hydrophile-hydrophobe donnent accès à un très large panel de tensio-actifs. A l'heure actuelle notre étude se centre sur les tensio-actifs linéaires et bicaténaires afin d'évaluer l'impact de la structure du tensioactif sur son organisation en milieu aqueux.



VENDREDI

Ignifugation des polymères : approche additive et approche réactive

Laurent Ferry

Centre des Matériaux de Grande Diffusion, Ecole des Mines d'Alès, 6 Avenue de Clavières
30319 Alès Cedex

laurent.ferry@mines-ales.fr

La maîtrise du comportement au feu des polymères est un enjeu très important car elle est intimement liée à la sécurité des personnes et des biens placés en situation d'incendie. Différents mécanismes permettent d'améliorer la réaction au feu des matériaux organiques : piégeage de radicaux, effet endothermique, effet de dilution... Une voie particulièrement intéressante et efficace consiste à utiliser des systèmes retardateurs de flamme ayant pour mode d'action la formation d'une couche protectrice minérale ou organo-minérale lors de la combustion. Ces couches jouent le rôle de barrière à la diffusion des espèces et de la chaleur, ralentissant ainsi les processus de dégradation et le débit calorifique. Cette présentation aura pour objectif de montrer différentes stratégies permettant de développer des effets barrière soit par approche additive soit par approche réactive.

L'approche additive consiste en une incorporation physique d'un système retardateur de flamme dans le polymère. Depuis une dizaine d'années, cette approche a très largement fait appel aux nanoparticules, qu'elles soient lamellaires, fibrillaires ou sphériques. Les nanoparticules peuvent agir suivant différents mécanismes. A basse température, elles modifient la mobilité moléculaire du polymère et peuvent ainsi retarder l'émission des gaz combustibles et donc l'inflammation du matériau. Lorsque la flamme est apparue, elles peuvent migrer à la surface de l'échantillon pour former une couche plus ou moins cohésive modifiant les phénomènes de diffusion chimique et thermique. L'intérêt des nanoparticules réside dans le fait qu'elles peuvent générer ces effets à des taux d'incorporation faibles. L'exposé tentera de montrer comment il est possible d'augmenter l'efficacité d'action des nanocharges en opérant des modifications chimiques de leur surface [1].

L'approche réactive, quant à elle, consiste à introduire par voie chimique (greffage ou copolymérisation) des molécules ayant un effet ignifugeant au sein du polymère que l'on souhaite protéger. Cette approche permet d'obtenir une répartition homogène du retardateur de flamme dans le polymère. Elle limite également l'impact de l'ignifugation sur les autres propriétés fonctionnelles. Depuis la mise à l'index des composés halogénés, les composés phosphorés sont les molécules qui se prêtent le mieux à une utilisation réactive en tant que retardateur de flamme. La présentation mettra en exergue la modification du comportement au feu de différents polymères (thermodurcissable et thermoplastique) par copolymérisation avec des phosphonates (cf Figure 1) [2,3].

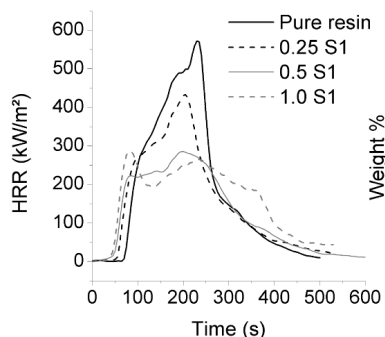


Figure 1 : Courbe de débit calorifique (cône calorimètre) d'une résine polyester insaturé dont le diluant réactif a été partiellement substitué par un phosphonate styrénique (25, 50 et 100% de substitution)

Références :

- 1-Cinausero N, Azema N, Lopez-Cuesta JM, Cochez M, Ferriol M, Polym. Deg. Stab., 96 (2011) 1445-1454
- 2-Tibiletti L, Longuet C, Ferry L, Coutelen P, Mas A, Robin JJ, Lopez Cuesta JM, Polym. Deg. Stab., 96 (2011) 67-75
- 3-Vahabi H, Longuet C, Ferry L, David G, Robin JJ, Lopez Cuesta JM, Polym. Int., 2011, DOI 10.1002/pi.3158

MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYMER/LIQUID CRYSTAL COMPOSITES

PREPARED BY UV AND EB CURING

A. Elqidrea, U. Maschke

Unité Matériaux et des Transformations, Université des Sciences et Technologies de Lille,
Bâtiment C6, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Abstract

Polymer/liquid crystal composite materials of the type PDLC (for Polymer Dispersed Liquid Crystals) are usually employed in the field of electro-optical applications. Their properties depend mainly on the polymer structure and on the morphology of the segregated LC domains.

In this work, films were elaborated by polymerization under ultraviolet (UV) and electron beam (EB) radiation of the monomer 2-ethylhexylacrylate in absence and presence of nematic LC 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB). The Fourier Transform InfraRed Spectroscopy (FTIR) technique was employed to investigate the progress of the reaction of radical polymerization and to calculate the monomer/polymer conversion ratio.

Characterization of the obtained samples by Gel Permeation Chromatography (GPC) made it possible to obtain information on the molar mass as well as on the distribution of the chain length of the obtained polymer. NMR (Nuclear Magnetic Resonance) spectroscopy analysis was carried out to get knowledge about the polymer structure. As the glass transition temperature of the polymer (T_g) is an important parameter in the study of these composite materials, calorimetric experiments were conducted by DSC (Differential Scanning Calorimetry) in order to characterize the evolution of T_g of the polymer and other parameters as function of the concentration of LC.

Corresponding author: U. Maschke, e-mail address: maschke@univ-lille1.fr, phone : +33-320336381, fax : +33-320 43 65 91

Fabrication de masques polymères poreux pour des applications en nanotechnologie

Thi Hoa NGUYEN^{*}, Marylène VAYER et Christophe SINTUREL

Centre de Recherche sur la Matière Divisée, I^B, rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex2

^{*} thi-hoa.nguyen@univ-orleans.fr

Les copolymères à blocs peuvent s'auto-organiser en diverses microstructures à l'échelle nanométrique : sphères, cylindres, lamelles et gyroïdes. La nanostructure cylindrique est particulièrement intéressante lorsque les cylindres sont formés à partir d'un bloc extractible et la phase continue est un deuxième bloc inerte. Les masques polymères nanoporeux peuvent être préparés. Ces masques sont utilisables dans le domaine de la nanolithographie et de la croissance contrôlée de nanoparticules (voir la figure1).

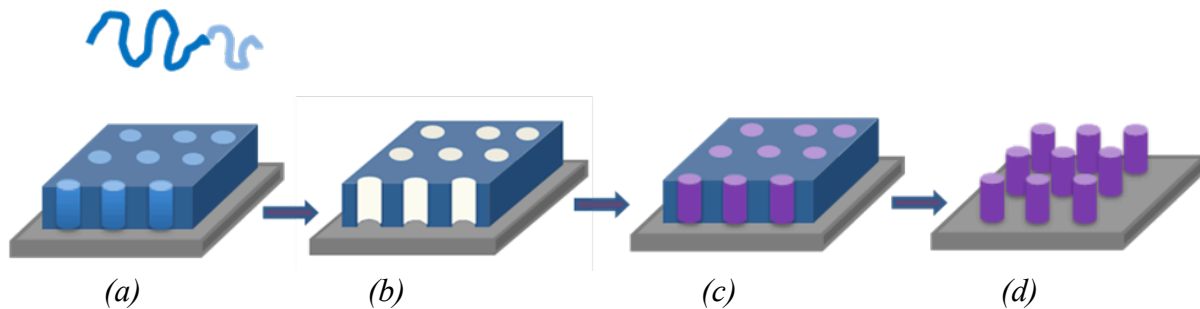


Figure 1 : Schéma de l'utilisation de films minces de copolymères à blocs pour des applications en nanotechnologie : (a) film mince de copolymères à blocs auto-organisé ; (b) masque polymère poreux obtenu après l'extraction du bloc minoritaire ; (c) film mince de polymère et de précurseur inorganique dans les pores ; (d) empreinte inorganique obtenue après l'élimination du polymère

Pour obtenir les masques poreux utilisables en nanotechnologie, il est nécessaire de maîtriser les paramètres de structure initiale, de réorganisation et de résistance de film après l'extraction des domaines de PLA par l'hydrolyse.

Dans cette présentation, nous rapporterons les résultats récents visant à améliorer la procédure de fabrication de masques nanoporeux à partir de copolymères à blocs type polystyrène-bloc-poly lactide (PS-b-PLA). Les influences de la nature du substrat et de l'épaisseur de film sur la morphologie avant et après l'exposition aux vapeurs de solvant ont été étudiées.

Les images d'AFM de la surface du film nous ont permis d'observer que les structures obtenues dépendent la nature du substrat et l'épaisseur de film. Les conditions optimales ont été déterminées.

Cependant le contrôle de la qualité du film par l'AFM n'est pas suffisant car on a uniquement les informations de la surface. Pour obtenir les informations de la structure interne du film, on a fabriqué des répliques de SiO₂ par l'imprégnation du film poreux. L'analyse MEB de ces répliques renseigne sur la structure interne et sur la structure à l'interface substrat/film. Grâce à cette méthode, on peut noter une différence entre la structure de la surface et la structure interne dans certain cas de l'exposition aux vapeurs de THF.

Nouveaux composites polyuréthane - nanoparticules d'argent à surface bactéricides

Issam MTIMET^{1*}, Laurence LECAMP¹, Fabrice BUREL¹, Thierry JOUENNE²

¹INSA de Rouen - PBS – UMR 6270 CNRS Avenue de l'Université, BP 08,
76801 SAINT ETIENNE DU ROUVRAY, France

²Université de Rouen- PBS (BRICS)- UMR 6270 CNRS Bd Maurice de Broglie,
BP08, 76821 MONT SAINT AIGNAN, France

* issam.mtimet@insa-rouen.fr

RESUME:

Bien que connues depuis l'Antiquité, les propriétés biocides de l'argent n'ont été admises que lorsque les bactéries ont été identifiées comme responsables des infections [1]. Il a par ailleurs été montré que, pour une même quantité d'argent donnée, plus la taille des particules est faible, plus l'efficacité biocide est importante [2]. Aujourd'hui, le développement des matériaux renfermant des nanoparticules d'argent est très en vogue. Le travail présenté ici s'inscrit dans cette dynamique et concerne l'élaboration de matériaux polyuréthanes à surfaces bactéricides contenant des nanoparticules d'argent de faible taille qui auront pour effet de limiter l'adhérence des micro-organismes sur la surface de ces matériaux.

Ces matériaux ont été élaborés en privilégiant des procédés de synthèse respectueux de l'environnement. Ainsi la synthèse du polyuréthane a été réalisée par un procédé de dispersion aqueuse. Les nanoparticules d'argent ont, quant à elles, été obtenues par réduction chimique sous irradiation micro-ondes ou UV. Dans cette étude, nous nous intéressons plus précisément à deux nanocomposites PU-Ag. Le premier renferme des nanoparticules d'argent issues d'un procédé de réduction sous micro-ondes d'ions Ag^+ en présence de PEG. Ce procédé sans solvant utilise le PEG à la fois comme agent réducteur et comme agent stabilisant. Le deuxième matériau composite est obtenu selon un procédé consistant à irradier sous rayonnement UV un matériau polyuréthane dans lequel ont été incorporés des ions Ag^+ au cours de sa synthèse. Les propriétés physico-chimiques des matériaux élaborés ont été caractérisées par DSC, DMA, MEB, EDX et TGA. Enfin, l'effet bactéricide des nanocomposites PU-Ag a été vérifié sur deux souches de bactéries : *Pseudomonas aeruginosa* et *Enterococcus faecalis*. Les résultats obtenus s'avèrent très intéressants pour des applications dans le domaine médical.

MOTS-CLES : Nanocomposites PU-Ag, Nanoparticules d'argent, Bactéricide, micro-ondes, UV.

Références

1 Lansdown A.B.G. J. Wound Care, (2002 a), 11, 125.

2 H. Bernhard. Brevet européen N° 1 185 242 délivré le 31 août 2005.

STRUCTURES POREUSES TRIDIMENSIONNELLES DE BIOPOLYMERES POUR L'INGENIERIE TISSULAIRE

Julien Ramier*, Estelle Renard, Daniel Grande

*Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est,
CNRS – Université Paris-Est Créteil Val-de-Marne
2, rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France*

* ramier@icmpe.cnrs.fr

Les structures poreuses tridimensionnelles fonctionnelles (« scaffolds ») possèdent un fort potentiel dans de nombreuses applications biomédicales. Ainsi, au laboratoire, nous orientons une partie de nos activités vers l'étude de nouveaux matériaux capables de répondre à plusieurs critères pour l'ingénierie tissulaire. La morphologie et les propriétés des « scaffolds » sont modulables *via* la structure des (co)polymères précurseurs utilisés, leur composition ou par la technique d'élaboration. Durant cette étude, les polymères considérés sont les poly(3-hydroxyalcanoate)s (PHAs), du fait de leur biocompatibilité et de leur biodégradabilité, mais aussi des copolymères à base de PHAs et de polylactide synthétisés sous micro-ondes. Les « scaffolds » ont été élaborés selon un procédé de filage par voie électrostatique (« electrospinning »), consistant à produire des fibres d'un diamètre d'une centaine de nanomètres jusqu'à plusieurs micromètres. En collaboration avec *l'Institute of Polymers* de Sofia (Bulgarie), plusieurs matrices de fibres de PHAs de différents diamètres ont été tissées. D'autre part, afin de réaliser des « scaffolds » possédant une activité biologique dans le domaine de l'ingénierie tissulaire osseuse, leur mise en œuvre a été effectuée en présence d'hydroxyapatite. La biocompatibilité de ces biomatériaux originaux et la différenciation cellulaire seront étudiées en collaboration avec le laboratoire sur la croissance, la réparation et la régénération tissulaires (CRRET) de l'Université Paris-Est Créteil.

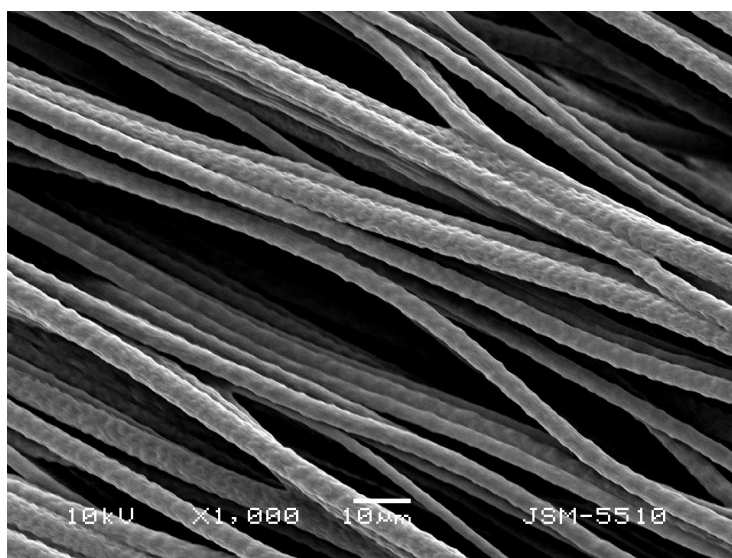


Figure 1 : Image de MEB de nanofibres de PHAs

NOVEL SYNTHESIS OF CHITOSAN NANOGELS FOR DRUG DELIVERY APPLICATIONS

Rémi Roux^{1,*}, Alexandra Montembault¹, Catherine Ladavière¹, Laurent David¹,
Thierry Delair¹

¹ *Université de Lyon, Université Lyon 1, UMR CNRS 5223 'IMP', Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux, 15 bd. Latarjet Bât. ISTIL, F-69622, Villeurbanne Cedex, France*

* *r.rouxx@gmail.com*

Polysaccharide-based nano gels are novel and promising materials for numerous biological applications such as drug and vaccine delivery. Chitosan is a well known natural polysaccharide with established biocompatibility and bioactivity properties. Chitosan is a copolymer of glucosamine and N-acetyl glucosamine linked by a β -1,4 glycosidic bond. The degree of acetylation (DA) corresponds to the molar fraction of N-acetyl groups. We present here a novel method to obtain nanoparticles consisting of pure chitosan excluding the use of any cross-linker or organic toxic solvent.

Such polysaccharide colloids were obtained via a process that only used pharmacologically accepted compounds. Physical gelation of chitosan took place within aqueous droplets dispersed in a triglyceride medium (Mygliol 812N). We used SPAN80, a low HLB non-ionic surfactant, as emulsifier agent to stabilize the nanodroplets. The emulsification was performed by ultrasound and the dispersed chitosan aqueous phase was then gelified by an ammonia gas stream. Nanogels were purified with several washing/centrifugation cycles, then collected and characterized.

We optimized the chitosan nanoparticle synthesis in terms of size distribution and colloidal stability. The investigated parameters were chitosan molar mass and DA, temperature, pH & ionic strength of the medium. The colloidal stability of chitosan nanogels was monitored over 80 days at room temperature by QELS. As expected, the nanogel zeta potential was positive and decreased with increasing pH. The structure and morphology of these nanoparticles were examined by several techniques (SAXS, WAXS, TEM).

We are currently investigating the colloidal stability of the chitosan-based nanogels in various physiological media (PBS, diluted sera, cell culture media...) prior to testing them as drug carriers.

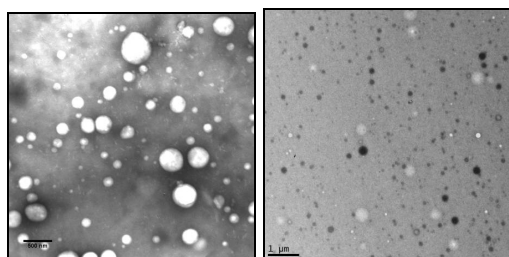


Fig. : Transmission electron micrographs of chitosan nanogels.

Assemblages macromoléculaires stimulables en milieu aqueux

Dominique Hourdet, Laurence Petit, Elodie Siband et Yvette Tran

*Sciences et Ingénierie de la Matière Molle (UMR 7615 : UPMC–CNRS–ESPCI)
10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France*

dominique.hourdet@espci.fr

Les polymères à LCST tels que le poly(*N*-isopropylacrylamide) [PNIPAM], qui subissent une séparation de phase au cours du chauffage, sont très utilisés dans la conception de conteneurs macromoléculaires [1] (contrôle des propriétés de gonflement, relargage de médicaments ...) ou de polymères stimulables pour le développement de fluides complexes (propriétés x-épaississantes et transitions sol/gel) [2].

Dans le cadre de la formation d'auto-assemblages macromoléculaires en milieu aqueux, nous nous intéresserons à deux exemples caractéristiques impliquant de tels polymères dans le développement de fluides complexes en insistant plus particulièrement sur l'importance des relations « synthèse - structure – propriétés ».

Dans le premier exemple, l'introduction au sein de la chaîne thermosensible de PNIPAM de groupements ionisables de type acide carboxylique ou amine tertiaire permettra de lui conférer un caractère pH-sensible supplémentaire. Après avoir cherché le bon équilibre en termes de composition et d'interactions nous montrerons comment utiliser ce couplage pH-température pour déclencher de manière très spécifique des phénomènes associatifs conduisant en particulier à des transitions viscoélastiques parfaitement ciblées [3].

Les mêmes chaînes de PNIPAM étant également connues pour interagir fortement avec les particules de silice, nous verrons dans le cadre de ce deuxième mode d'assemblage comment il est possible d'auto-organiser les interactions au sein de la formulation pour obtenir des gels physiques hybrides homogènes (**Figure 1**) [4-5].

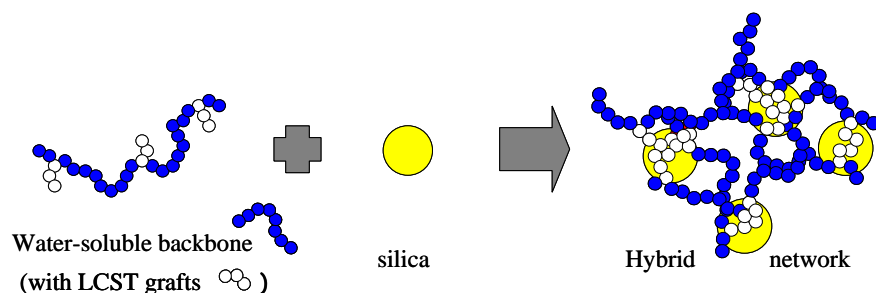


Figure 1

*Formation de gels
hybrides organique
inorganique*

Sur ces deux exemples, nous nous intéresserons donc 1) à la synthèse des précurseurs stimulables ainsi qu'à l'élaboration des macromolécules greffées qui les supportent, 2) à la caractérisation structurale des auto-assemblages formés en milieu aqueux et à leur évolution en fonction des conditions environnementales, 3) à l'analyse des propriétés viscoélastiques des solutions ainsi qu'à leurs réponses sous l'action de différents stimuli.

Références

- [1] Responsive Gels : Volume Transitions, *Advances in Polymer Science*, 1993, 109.
- [2] A. Durand, M. Hervé, D. Hourdet, in 'Stimuli-Responsive Water Soluble and Amphiphilic Polymers', C. L. McCormick Ed., ACS Symposium Series 780, 2000, Chapter 11, 181-207.
- [3] E. Siband, Y. Tran, D. Hourdet, *Progress in Colloid and Polymer Science* 2010, 137, 19.
- [4] L. Petit, L. Bouteiller, A. Brûlet, F. Lafuma, D. Hourdet, *Langmuir* 2007, 23, 147.
- [5] D. Portehault, L. Petit, D. Hourdet, *Soft Matter* 2010, 6, 2178–2186

Stratégie verte et bio-inspirée dans l'optique du développement de surfaces d'acier inoxydable antibactériennes durables

Emilie Faure^{1*}, Philippe Lecomte¹, Christelle Vreuls², Cécile Van De Weerd², Catherine Archambeau³, Joseph Martial², Christine Jérôme¹, Anne-Sophie Duwez⁴ et Christophe Detrembleur¹

¹ Centre d'Etudes et de Recherches sur les Macromolécules (CERM), Université de Liège, Sart-Tilman, B6, Liège

² GIGA-Research, Université de Liège, B34 Sart-Tilman, Liège

³ ArcelorMittal Liège Research, Bd de Colonster B57, Liège

⁴ Nanochimie et Systèmes Moléculaires, Université de Liège, Sart-Tilman, B6, Liège

* efaure@ulg.ac.be

La synthèse de deux polyméthacrylamides porteurs d'unités 3,4-dihydroxyphénylalanine (DOPA) inspirés de la composition chimique du pied de la moule sera présentée. Premièrement, un copolymère porteur d'ammoniums quaternaires, P(mDOPA)-co-P(MADAME⁺), a été préparé dans l'optique d'une adhésion sur tout type de surface ainsi que dans le but de promouvoir la construction d'un film multicouche sur base de la technique du « Layer-by-Layer » (Figure 1, (a)).^[1] Ce monomère fonctionnalisé par des unités DOPA a ensuite été homopolymérisé (Figure 1, (b)) afin d'assurer la croissance du dépôt grâce à la formation de liens covalents avec un homopolymère porteur d'amines primaires.^[2] La réticulation du film est réalisable moyennant un contrôle de l'état d'oxydation du polymère ainsi que du pH des solutions. Le couplage entre les deux polymères partenaires du multicouche a été confirmé par RMN ¹³C à l'état solide suite à l'apparition d'un signal typique de liaisons imines, démontrant la formation de bases de Schiff durant la croissance du film. Une propriété antibactérienne a été apportée à ces revêtements en se basant sur cette réaction de couplage impliquant un peptide antibactérien, la nisine. L'activité contre les bactéries *Bacillus subtilis*, Gram +, est conservée après une immersion longue confirmant le greffage covalent du peptide sur la surface d'acier inoxydable. Toutes les étapes de fonctionnalisation de la surface, en ce compris la synthèse des polymères et le couplage du peptide, se déroulent en milieu aqueux et dans des conditions très douces.

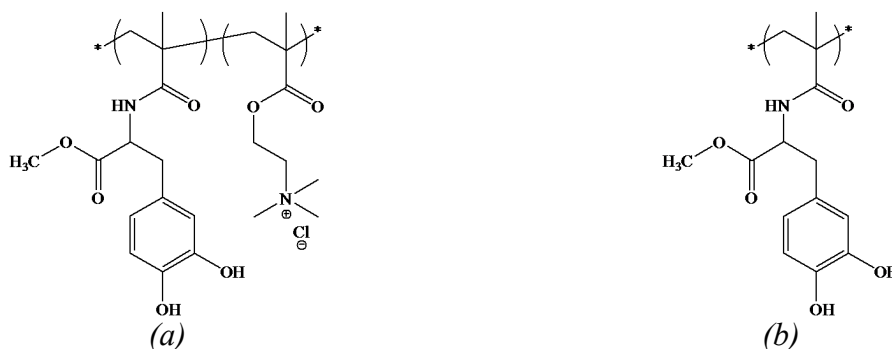


Figure 1 : Structures chimiques de (a) P(mDOPA)-co-P(MADAME⁺) et (b) P(mDOPA)

- [1] A. Charlot, V. Sciannamea, S. Lenoir, E. Faure, R. Jerome, C. Jerome, C. Van De Weerd, J. Martial, C. Archambeau, N. Willet, A.-S. Duwez, C.-A. Fustin, C. Detrembleur, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 4117.
- [2] E. Faure, P. Lecomte, S. Lenoir, C. Vreuls, C. Van De Weerd, C. Archambeau, J. Martial, C. Jerome, A.-S. Duwez, C. Detrembleur, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 7901.

Synthèse d'un système hybride pour les peintures anti-fouling.

Fabrice Azemar ^{1*}, Isabelle Linossier ¹, Karine Rehel ¹ et Fabienne Fay ¹

¹ *Laboratoire de Biotechnologie et Chimie Marines, UE3844, Université Bretagne Sud, BP92116, 58321 Lorient, France.*

* fabrice.azemar@univ-ubs.fr

Aujourd'hui deux systèmes de peinture anti-fouling coexistent ; l'un fonctionne par un relargage de biocide lors de l'érosion de la peinture afin de limiter l'adhésion et la prolifération d'organismes. L'autre, quant à lui fonctionne par une faible énergie de surface associée à une viscoélasticité spécifique pour créer une surface inhospitalière. Aucune des deux stratégies n'a proposé de solution répondant pleinement aux attentes des industriels. Le développement de nouvelles peintures anti-fouling pour l'environnement marin est donc crucial. Dans cet objectif, la synthèse d'un système comportant des propriétés de relargage, mais aussi une surface inhospitalière paraît être une solution.

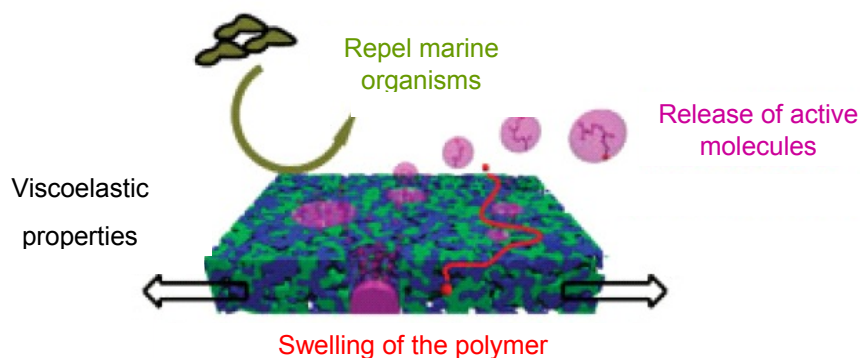


Figure 1 : Mode d'action du polymère hybride. Figure adaptée de J.Xu, D.A. Bohnsack, M.E. Mackay, K.L. Wooley, J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 506

La structure envisagée est un copolymère bloc avec une partie hydrophobe de type silicone (polydiméthylsiloxane) et une partie hydrophile à base de polymère biodégradable (polyesters). L'étude sera réalisée à partir de plusieurs polyesters et polydiméthylsiloxanes pour déterminer les différents facteurs qui entrent en jeu dans les propriétés anti-fouling.

Pour étudier le comportement anti-fouling du polymère, deux techniques seront utilisées ; les polymères seront formulés sous forme de vernis puis immergés dans de l'eau distillée pour étudier leur hydratation, dégradation, mais aussi leur surface. Puis ils seront formulés sous forme de peinture et immergés dans un site naturel.

Effect of recycling on the mechanical properties of polypropylene/EPR/talc composites used in automotive applications

Kui Wang^{1*}, Frederic Addiego¹, Nadia Bahlouli², Saïd Ahzi², Yves Rémond², Valérie Toniazzo¹ and David Ruch¹

¹AMS, Public Research Center Henri Tudor, 66 Rue de Luxembourg, L-4221 Esch-sur-Alzette, Luxembourg

²IMFS, University of Strasbourg, 2 Rue Boussingault, F-67000 Strasbourg, France
*kui.wang@tudor.lu

The utilization of thermoplastic olefins (TPOs) is currently growing in the automotive industry and particularly for both exterior and interior parts of automobiles. This is due to the fact that TPOs are selected to replace others materials such as polycarbonate alloy, ABS and PVC compounds because of their lower weight, higher resistance to aging and lower price. However, the post-consumer TPOs wastes from end-of-life vehicles represent a threat for our environment. In this context, the European directive 2000/53/EC imposes to increase their rate of recovery. Among the different recycling methods, the most acceptable and more ecological one is the mechanical recycling. To date, little quantitative information is known about the impact of recycling TPOs on their physical and mechanical properties.

The objective of our study is to quantify the influence of recycling on the quasistatic and dynamic mechanical properties of polypropylene / elastomer / talc composites generally employed for car bumpers. To this end, multiple extrusion cycles were performed without stabilizer by a single screw mixer. After dried for one hour in the air circulating oven, the samples were injection moulded with different cycle numbers 1,3 and 6. The quasistatic mechanical behavior was examined in tension on a commercial universal testing machine, while dynamic mechanical behavior was studied by means of Hopkinson bars. The results indicate that the material composition drastically influences the mechanical behavior in term of elastic modulus, yield stress and strain at break. The recycling does not significantly changed mechanical behaviors of the materials (see Figure 1b regarding tensile yield point). However, MFI measurements indicated an increase of MFI by a factor of two for all the investigated materials that may be due to chain scission mechanisms (Figure 1b). Other chemical (FTIR), physical (SEM, SAXS/WAXS) and thermal (DSC) investigations are in progress to identify the mechanisms responsible for the stabilization of mechanical properties with recycling.

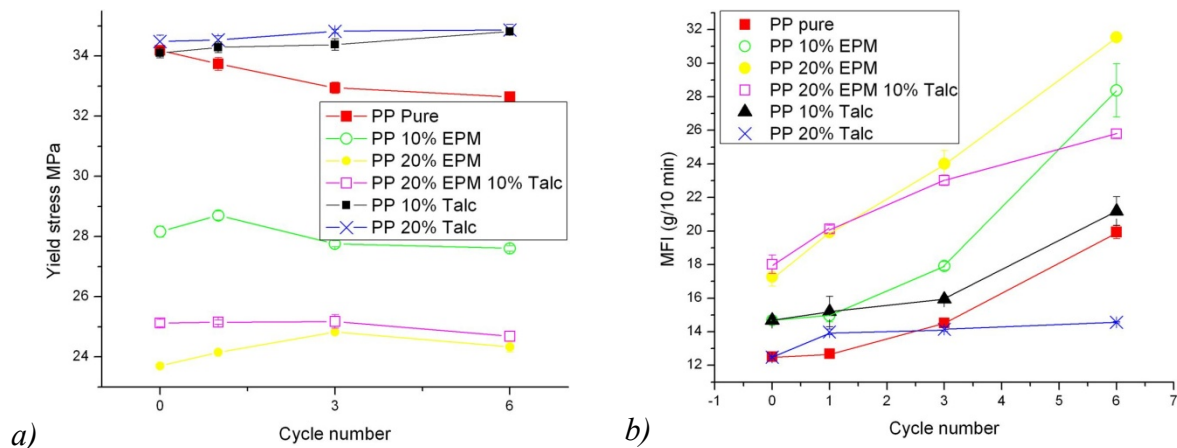


Figure 1: Impact of recycling on a) the tensile yield stress and b) the MFI of PP-based composites